

IZRAČUN KOEFICIENTA RAZPRŠEVANJA

Alenka Vesel, Fakulteta za matematiko in fiziko, Jadranska 19, Ljubljana

Miran Mozetič, Janez Kovač, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, Ljubljana, Slovenija

Calculation of Sputtering Yield

ABSTRACT

If a surface is subjected to bombardment by energetic particles it is eroded and surface atoms are removed. This process is known as sputtering. Sputtering is caused by collisions of the incoming ions with the surface atoms and also by collisions between the atoms themselves in a solid (collision cascades). The collision cascades are spreading in all directions. If a cascade leads to the surface, one or more atoms can leave the surface layer of a solid. This happens if the kinetic energy of the atom is larger than its surface binding energy. The erosion in sputtering is determined by the sputtering yield defined as the mean number of atoms removed per incident ion. The sputtering yield can be experimentally measured or theoretically evaluated. It can be also calculated with a computer simulation of collision cascades. In this paper the Sigmund multiple collision theory is described and IBM's program SRIM presented, which is used for simulating the formation of collision cascades.

POVZETEK

Obstreljevanje površine z energijskimi ioni povzroči razprševanje atomov, to je odnašanje (erozija) površine trdne snovi. Razprševanje povzročajo tako trki vpadnih ionov z atomi na površini trdne snovi kot tudi medsebojni trki atomov trdne snovi (trkovne kaskade). Trkovne kaskade se razširjajo v vseh smereh. Če doseže kaskada površino snovi, lahko le-to zapusti eden ali več atomov. To se seveda zgodi le v primeru, če je njegova kinetična energija večja od površinske vezavne energije. Velikost erozije pri razprševanju nam pove koeficient razprševanja, ki je definiran kot število atomov, ki jih izbije vpadni ion. Koeficient razprševanja lahko eksperimentalno izmerimo, lahko ga ocenimo teoretično, lahko pa ga dobimo tudi z računalniško simulacijo kaskade trkov. V članku najprej opisujemo Sigmundovo teorijo razprševanja, nato pa predstavljamo IBM-ov program SRIM, s katerim simuliramo nastanek trkovnih kaskad.

1 Uvod

Obstreljevanje površine trdnih snovi z energijskimi ioni se je v zadnjih desetletjih uveljavilo v mnogih vejah vakuumskih tehnologij. Primer uporabe je npr. obdelava površine trdnih snovi z ionskimi curki. Tako dopiramo površine trdnih snovi z želenimi atomi (ionska implantacija), jih jedkamo (ionsko čiščenje) in spreminjamo površinske lastnosti različnih materialov, tako neorganskih kot organskih. Ionsko obstreljevanje je bistvo postopka nanašanja tankih plasti (naprševanja).

Na osnovi interakcij ionov s površino trdnih snovi so bile v preteklosti razvite različne analitske metode za karakterizacijo površin in tankih plasti, kot na primer masna spektroskopija sekundarnih ionov (SIMS), Rutherfordovo povratno sipanje (RBS), spektroskopija rentgenskih žarkov, vzbujanih z energijskimi ioni (PIXE), spektrometrija odrinjenih jeder (ERDA). Jedkanje vzorcev z nizkoenergijskimi ioni je najpomembnejše orodje pri kakovostnih meritvah globinskih profilov, na primer pri analizah Augerjevih elektronov (AES) in fotoelektronov (XPS). Ionski curki se uporabljajo tudi za črpanje vakuumskih sistemov v področju visokega in ultravisokega vakuumu. Na osnovi interakcije ionov s površinami trdnih snovi delujejo naslednje črpalke: naprševalne ionske, plazemske, orbitronske in obločne. Ionizacija plinskih molekul in de-

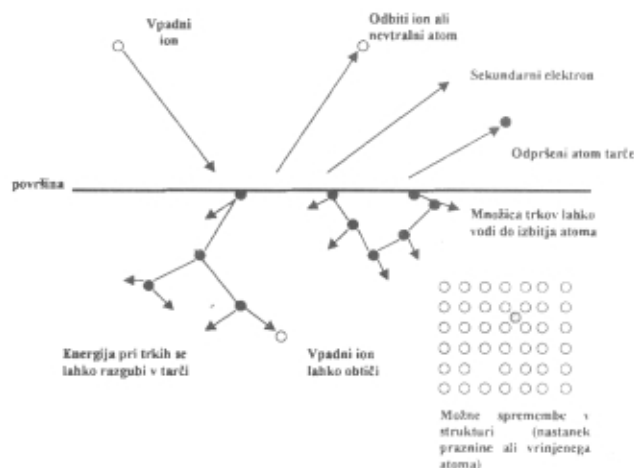
tekcija ali analiza ionov sta bistvena pojava, ki jih za merjenje tlaka izkoriščajo različne vrste merilnikov, kot so Bayard-Alpertova trioda, spektrometrijski merilnik, masni spektrometer, Penningov vakuummeter in vakuummeter s hladno katodo.

2 Interakcija energijskih ionov s površino trdne snovi

Pri razumevanju fizikalnih pojavov nas zanima, kaj se dogaja pri interakciji ionov s kristalno mrežo, kakšna je usoda vpadnega iona in kakšni sekundarni procesi nastajajo ob upočasnjevanju iona v materialu.

Pri trku delca (npr. iona) s površino trdne snovi lahko pride do enega izmed naslednjih procesov /1/ (slika 1):

- (1) Ion se od površine odbije. Pri tem se lahko odbije kot ion ali pa kot nevtralen delec. Odbitje nevtralnega delca je najverjetnejše pri nizkih energijah. Do nevtralizacije pride navadno preko emisije Augerjevega elektrona iz tarče.
- (2) Ion lahko prodre v tarčo in v njej obtiči. Ta pojav je znan kot ionska implantacija, ki se uporablja v tehnologiji integriranih vezij za dopiranje silicija.
- (3) Trk iona lahko povzroči izbitje enega ali več sekundarnih elektronov iz tarče.
- (4) Ion lahko povzroči spremembe v strukturi tarče. S tem mislimo na spremembe leg atomov. Atom lahko zasede vmesno (intersticijsko) mesto v kristalni mreži, na prejšnjem mestu pa ostane praznina. Pravimo, da nastanejo radiacijske poškodbe (ionsko mešanje).
- (5) Ion lahko povzroči vrsto trkov med atomi tarče, kar lahko vodi do izbitja atomov s površine tarče oziroma do spremembe njene strukture.



Slika 1. Interakcije ionov s površino

- (6) Vpadni ion lahko izbije enega ali več atomov iz katode. To odnašanje (erozijo) atomov s površine trdne snovi, kot posledico obstreljevanja površine z energijskimi ioni, imenujemo razprševanje (sputtering). Le-to povzročajo tako neposredni trki vpadnih ionov z atomi trdne snovi, kot tudi trki atomov trdne snovi med seboj - trkovne kaskade.

3 Razprševanje

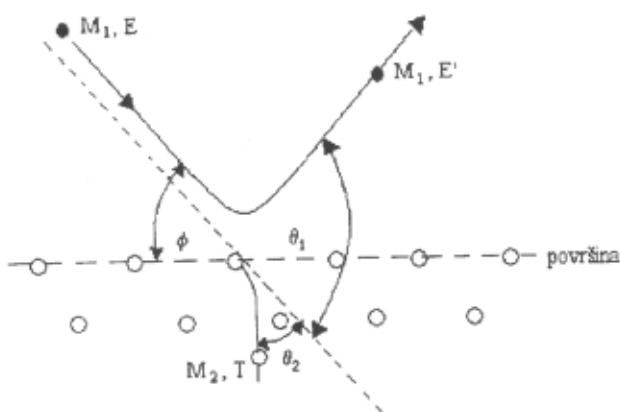
3.1 Mehanizem in kinematika razprševanja

Osnova za opis razprševanja in izračun koeficienta razprševanja je nastanek in razširjanje trkovnih kaskad. Atom, v katerega trči ion, povzroči vrsto zaporednih trkov, ki ji pravimo kaskada trkov. Pri trkih se prenaša energija iz enega atoma na drugega. Kaskada trkov lahko vodi v notranjost tarče, lahko pa tudi nazaj do površine, kar lahko povzroči izbitje atoma na površini tarče.

Interakcijo vpadnega iona z atomom tarče lahko interpretiramo kot trk dveh delcev /4/. Iz kinematike trkov (ohranitve energije in gibalne količine) sledi, da je po sipanju vpadnega iona z začetno energijo (E) in maso (M₁) na atomu tarče z maso (M₂) njegova energija enaka:

$$E' = \frac{1}{(1 + M_2 / M_1)^2} \left[\cos \theta_1 \pm \left((M_2 / M_1)^2 - \sin^2 \theta_1 \right)^{1/2} \right]^2 E \quad (1)$$

pri čemer je θ_1 kot, za katerega se odkloni ion v laboratorijskem sistemu (slika 2).



Slika 2. Sipanje iona na površinskem atomu.

Atom tarče, ki je na začetku miroval, dobi pri trku energijo:

$$T = \frac{4(M_2 / M_1)}{(1 + M_2 / M_1)^2} \cos^2 \theta_2 E = \gamma E \cos^2 \theta_2 \quad (2)$$

ki je v posebnem primeru, če je $\cos^2 \theta_2 = 1$, enaka:

$$T_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \gamma E \quad (3)$$

Tedaj je prenos energije (T_m) največji.

Izbitje atoma je odvisno od energije, ki jo dobi atom na površini pri trku. Če je energija višja od površinske vezavne energije U₀, atom zapusti svoje mesto. Količino razpršenega materiala določa koeficient razprševanja S, ki je definiran kot število atomov tarče, ki jih razprši en vpadni ion. Iz našega modela binarnih trkov sklepamo, da bo ta koeficient odvisen od mase vpadnega iona (M₁) in atoma tarče (M₂), od energije vpadnega iona (E), vpadnega kota α ter od atomskih značilnosti (Z₁, Z₂). Upoštevati pa moramo tudi verjetnostno porazdelitev odbitih delcev po prenosu energije T, ki jo dobimo iz sipalnega preseka $d\sigma(E, T)$. Le-ta je odvisen od interakcijskega potenciala med delcema. Problem pa se pojavi pri izbiri ustreznega potenciala.

Trke ionov in atomov opisujemo bistveno drugače pri nizkih energijah kot pri visokih. Razlika je v stopnji zasenčenosti atoma z elektronskim oblakom. Pri visokoenergijskih trkih je senčenje majhno, zato je sipanje coulombsko, sipalni presek pa izračunamo po znani Rutherfordovi formuli. Pri nizkoenergijskih trkih je senčenje veliko in trk lahko opišemo s preprostim modelom dveh togih krogel. V srednjem energijskem področju ni trk niti čisti coulombski niti ne trk dveh krogel. Splošen interakcijski potencial za opisovanje atomskih trkov je z elektronskim oblakom zasenčen coulombski potencial jedra, to je Thomas-Fermijev potencial. Zato pri računanju verjetnostne porazdelitve uporabimo Thomas-Fermijev sipalni presek /2/:

$$d\sigma = C_m E^m T^{-1-m} dT \quad (4)$$

C_m je konstanta, ki je:

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)^{2m} \quad (5)$$

pri čemer je a Thomas-Fermijev radij senčenja in λ_m brezdimenzijska konstanta. m je število med 0 in 1. Izbira m je odvisna od energije. Če je m=1, dobimo Rutherfordovo sipanje pri visokih energijah. V področju nizkih energij se izkaže, da je primernejši Born-Mayerjev potencial:

$$V(r) = A e^{-r/a} \quad (6)$$

toda tudi v tem primeru je enačba (4) še vedno dobra, le da moramo vzeti vrednost m=0. Za srednje energije (reda -keV) pa vzamemo vrednost m = 1/2.

Najbolj znan model za izračun koeficienta razprševanja je Sigmundov /2/. Ker lahko zapuščajo trdno snov le atomi na površini snovi, je koeficient razprševanja odvisen od deleža energije, ki se pri kaskadah prenese v površinsko plast. Prostorsko in energijsko porazdelitev trkovnih kaskad je dobil na osnovi transportne teorije, pri čemer je privzel naslednje:

- opraviti imamo samo z dvodelčnimi trki
- trkovne kaskade se razširjajo v vseh smereh
- porazdelitev energije pri trkovnih kaskadah opišemo s porazdelitveno funkcijo, ki jo izračunamo z Boltzmannovo transportno enačbo
- ločimo visoko- in nizkoenergijske trke.

Na osnovi tega je dobil naslednji rezultat za koeficient razprševanja /2/:

$$S(E) = \Lambda F(x, E) \quad (7)$$

kjer je $F(x, E)$ funkcija, ki pove, koliko energije se sprosti v globini x pod površino. Nas seveda zanima vrednost funkcije $F(x, E)$ na površini, torej na mestu $x=0$, ki je enaka:

$$F(0, E) = \alpha N S_n(E) \quad (8)$$

pri čemer je N številska gostota atomov v tarči in α parameter, odvisen od razmerja M_2/M_1 . $S_n(E)$ je upočasnjevalni presek, ki nam pove, kolikšna je izguba energije pri sipanju.

Parameter Λ je:

$$\Lambda = \frac{3}{4\pi^2} \frac{1}{NC_0 U_0} \quad (9)$$

C_0 je konstanta, ki nastopa v sipalnem preseku za $m=0$.

Enačbo (7) lahko sedaj zapišemo v obliki:

$$S(E) = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{1}{C_0 U_0} S_n(E) \quad (10)$$

Končen izračun funkcije $S_n(E)$ zahteva uporabo Thomas-Fermijevega sipalnega preseka za elastično sipanje:

$$S_n(E) = \int T d\sigma = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m} \quad (11)$$

$S_n(E)$ je pri obstreljevanju z ioni z nizko energijo ($m=0$) enak:

$$S_n(E) = C_0 \gamma E = C_0 T_m \quad (12)$$

in torej sorazmeren z maksimalnim prenosom energije T_m .

Tako dobimo za koeficient razprševanja pri nizkih energijah naslednjo vrednost:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{T_m}{U_0} = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (13)$$

Iz izraza (13) je razvidno, da koeficient razprševanja narašča linearno z energijo. Eksperimenti kažejo, da velja to samo za nizke energije, medtem ko pri višjih postane konstanten ali pa začne celo padati.

Zato moramo pri visokih energijah upoštevati naslednji izraz za $S_n(E)$:

$$S_n(E) = 4\pi Z_1 Z_2 e^2 a \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\epsilon) \quad (14)$$

pri čemer je $s_n(\epsilon)$ funkcija, ki jo najdemo v tabelah /2/, ϵ pa je:

$$\epsilon = \frac{M_2 E}{M_1 + M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (15)$$

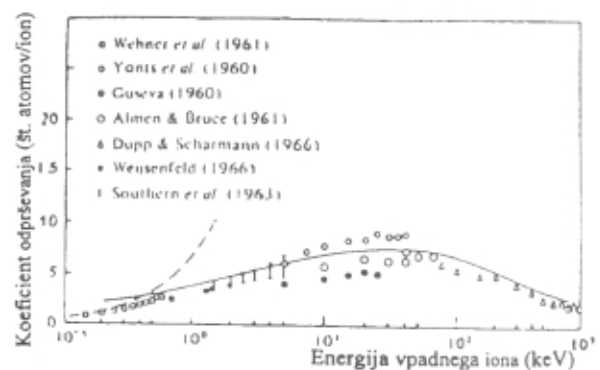
a je Thomas-Fermijev radij senčenja, ki je enak:

$$a = 0,8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (16)$$

kjer je a_0 Bohrov radij. Koeficient razprševanja pri visokih energijah se sedaj glasi:

$$S \propto \alpha \frac{Z_1 Z_2}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{s_n(\epsilon)}{U_0} \quad (17)$$

Z upoštevanjem izrazov za nizko in visokoenergijske trke dobimo dobro ujemanje z eksperimentalnimi podatki (slika 3).



Slika 3. Primerjava eksperimentalnih podatkov za koeficient odprševanja in teorije pri bombardiranju Cu z Ar^+ ioni, če uporabimo nizkoenergijsko (črtkano) in visokoenergijsko formulo (polna črta).

Navedeni izrazi za koeficient razprševanja S veljajo samo v primeru pravokotnega vpada ionov ($\alpha=0$). Če je smer vpadnega iona nagnjena za kot α glede na normalo, je tudi globina, do katere prodrejo ioni, manjša za faktor $1/\cos\alpha$. Celotna kaskada trkov je zato koncentrirana bolj pri vrhu in koeficient razprševanja se poveča za faktor $1/\cos\alpha$. Pri zelo velikih kotih začne koeficient padati, saj se ioni sipljejo pod zelo ostrimi koti in je energija, ki jo oddajo atomi tarče, premajhna /3/.

3.2 Monte Carlo-simulacija trkovnih kaskad

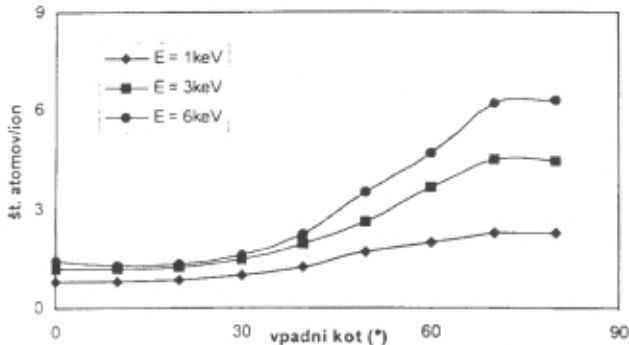
3.2.1 Predstavitev programa TRIM

Teoretičen opis trkovnih kaskad se še najbolj posreči, če z računalniškim programom korak za korakom izračunavamo količine, s katerimi opišemo razširjanje kaskade. Eden izmed takih programov je IBM-ov program SRIM /11/.

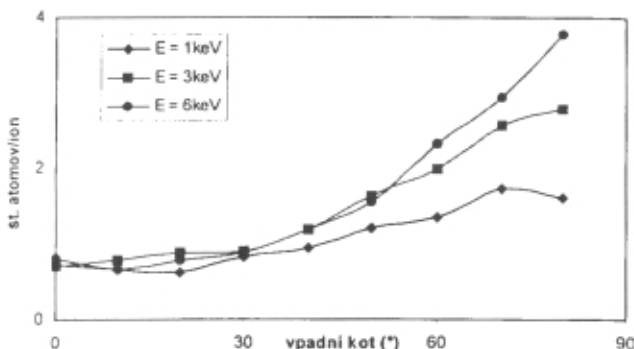
SRIM je skupina programov za računanje dosega ionov v snovi med obstreljevanjem, pri čemer lahko poljubno spreminjamo začetne parametre (energijo vpadnega iona, vpadni kot, vrsto vpadnih ionov, vrsto tarče,...). Tarča je lahko grajena tudi kompleksno; sestavljena iz več plasti različnih materialov. Trki med ioni in atomi so obravnavani kvantnomehansko z uporabo statističnih algoritmov.

Najobsežnejši sestavni del SRIM-a je program TRIM. TRIM je Monte Carlo-simulacija interakcij ionov s tarčo, ki nam omogoča tridimenzionalen prikaz gibanja ionov v snovi, informacijo o izgubi energije ionov pri sipanju, detaljne podrobnosti o vsakem trku ionov in atomov, prerezporeditev atomov v tarči ter seznam drugih spremljajočih efektov (število razpršenih atomov, kakšne spremembe nastanejo v materialu...).

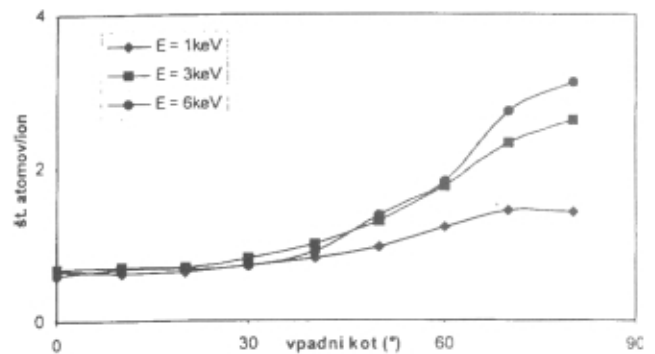
Opisani program smo uporabili za simulacijo razprševanja vzorcev titana. Titanove katode se namreč uporabljajo v naprševalnih ionskih črpalkah. Pri simulaciji smo izbrali ione Ar^+ , O_2^+ in N_2^+ . Energijo ionov smo spreminjali med 1 in 6 keV, ker so to značilne kinetične energije ionov, ki nastanejo v Penningovih celicah vakuumskih črpalk. Spreminjali smo tudi kot ionov glede na pravokotnico na površino. Tako izračunani koeficienti razprševanja so zbrani na slikah 4, 5 in 6, na sliki 7 pa prikazujemo število titanovih atomov, ki jih v povprečju izbijejo dušikovi ioni iz tarče hidrogeniranega titana. Na slikah 8, 9 in 10 je prikazana kaskada trkov, ki nastane po vpadu Ar^+ , O_2^+ in N_2^+ iona.



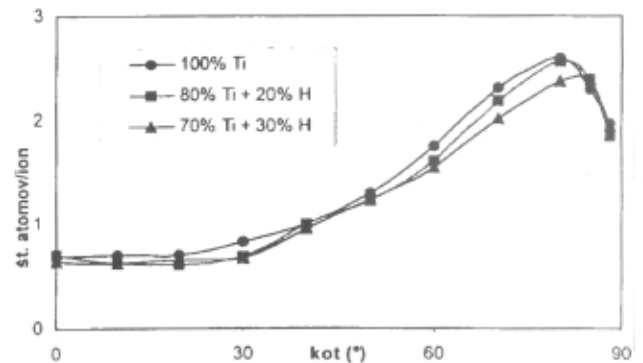
Slika 4. Odvisnost koeficienta odprševanja titana od vpadnega kota za različne energije Ar^+ ionov



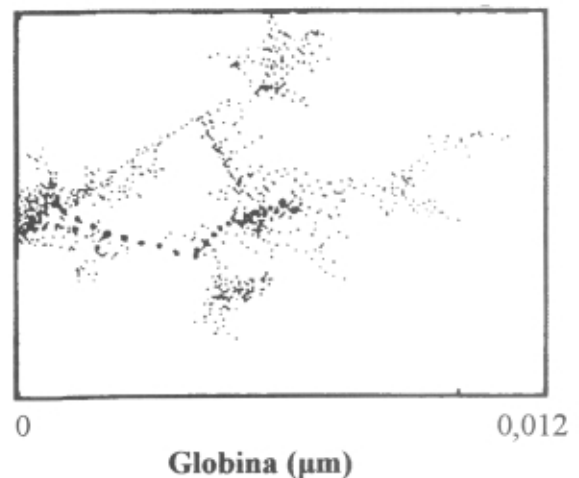
Slika 5. Odvisnost koeficienta odprševanja titana od vpadnega kota za različne energije O_2^+ ionov



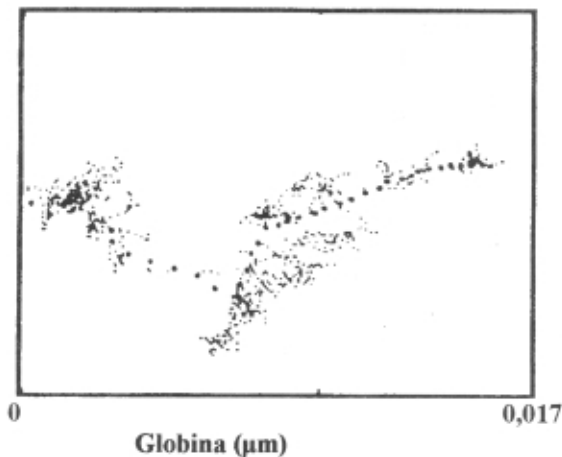
Slika 6. Odvisnost koeficienta odprševanja titana od vpadnega kota za različne energije N_2^+ ionov



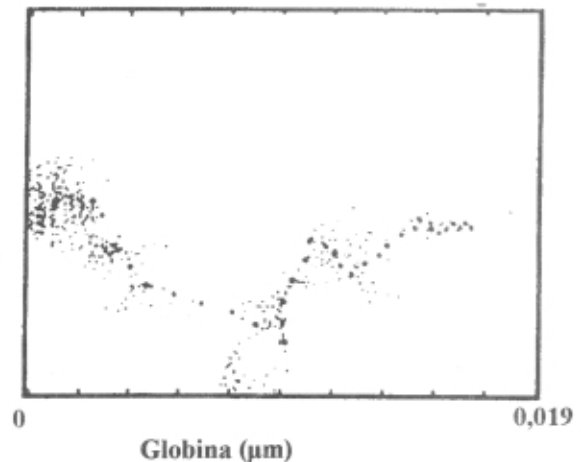
Slika 7. Primerjava koeficienta odprševanja pri bombardiranju čistega titana in titana z 20% oz. 30% deležem vodika z N_2^+ ioni z energijo 3keV



Slika 8. Računalniška simulacija trkovne kaskade za Ar^+ ion z energijo 10 keV pri pravokotnem vpadu na titanovo tarčo. Debelejše pike označujejo mesta, na katerih je prišlo do trka iona z atomi titana, manjše pikice pa označujejo nastalo kaskado trkov med titanovimi atomi.



Slika 9. Računalniška simulacija trkovne kaskade za O_2^+ ion z energijo 10keV pri pravokotnem vpadu na titanovo tarčo. Debelejše pike označujejo mesta, na katerih je prišlo do trka iona z atomi titana, manjše pikice pa označujejo nastalo kaskado trkov med titanovimi atomi.



Slika 10. Računalniška simulacija trkovne kaskade za N_2^+ ion z energijo 10keV pri pravokotnem vpadu na titanovo tarčo. Debelejše pike označujejo mesta, na katerih je prišlo do trka iona z atomi titana, manjše pikice pa označujejo nastalo kaskado trkov med titanovimi atomi.

3.2.2 Rezultati simulacij

Računalniške simulacije razprševanja titana pri jedkanju z ioni dušika, kisika in argona so pokazale, da je koeficient razprševanja pri pravokotnem vpadu ionov okoli 1. Načeloma se zelo spreminja z vrsto in kinetično energijo ionov. Z naraščajočim kotom vpadnih ionov koeficient razprševanja monotono narašča, kar je skladno s teoretičnimi napovedmi in eksperimentalnimi rezultati drugih avtorjev. Pri posebej velikih vpadnih kotih opazimo tudi močno odvisnost koeficientov razprševanja od kinetične energije vpadnih ionov. Skladno s teoretičnimi napovedmi in eksperimentalnimi podatki je največji koeficient razprševanja pri obstrlejevanju površin z argonovimi ioni. Koeficient razprševanja za kisikove ione je nekoliko večji kot za dušikove, pač zaradi večje mase molekule kisika, saj povzroči večjo kaskado trkov. Zanimivo je, da se koeficient razprševanja titana z dušikovimi ioni nekoliko zmanjša, če v titanovo tarčo predhodno implantiramo vodik.

4 Sklep

Opisali smo osnovno teorijo razprševanja in rezultate računalniške simulacije. Ugotovili smo, da računalniške simulacije s paketom SRIM dobro opisujejo proces

razprševanja. Računalniški program je zatorej primerno orodje za hitro oceno koeficienta razprševanja pri jedkanju vzorcev z različnimi ioni. Opisane rezultate bomo uporabili pri razvoju ionske črpalke.

5. Literatura

- /1/ B. Chapman, Glow discharge processes, J. Wiley & Sons, New York, (1980) 178-184
- /2/ P. Sigmund, Theory of sputtering, Phys. Rev., 184(2), (1969) 383-415
- /3/ D.P. Woodruff, T.A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, (1994) 266-355
- /4/ R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981
- /5/ P. Panjan, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, FNT, 1980
- /6/ J.F. Zeigler, The Stopping and Range of Ions in Matter, IBM-Research, 1998
- /7/ G. Carter, J.S. Colligon, Ion Bombardment of Solids, Heinemann Educational Books Ltd, London, (1968)
- /8/ N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1975
- /9/ G.L. Saksaganskii, Getter and Getter-ion Vacuum Pumps, Harwood Academic Publisher, (1994) 177-204
- /10/ H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley, Cambridge, Mass., 1950
- /11/ J.F. Zeigler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985