

Матеріалознавство модифікованої поверхні

Лекція: Розпилення - основний процес радіаційної ерозії поверхні

Галина Толстолуцька

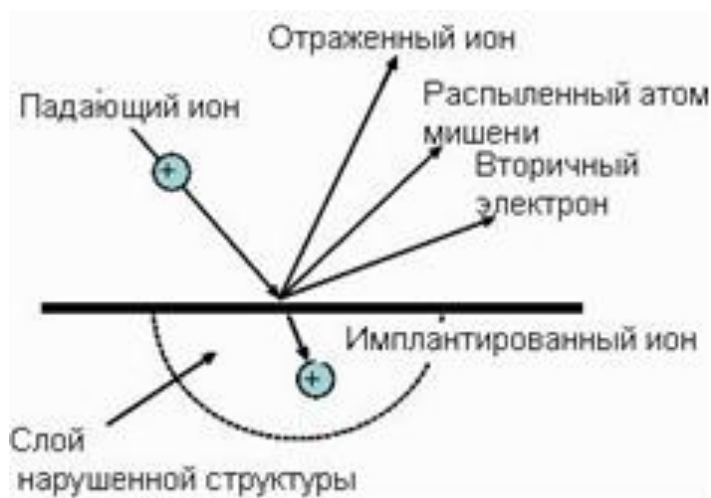
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків 61108, Україна

2022/2023

Розпилення належить до явищ заснованих на пружній взаємодії бомбардувальних частинок з атомами речовини.

Явища, засновані на пружній взаємодії з атомами речовини:

- відбиття бомбардувальних іонів від поверхні;
- утворення радіаційних дефектів (призводить до радіаційно-стимульованої дифузії, радіаційно-стимульованого відпалу дефектів; зміни хімічної структури сполук і хімічних реакцій);
- розпилення;
- фото-іонна емісія (атоми, групи атомів і іони, що вилетіли в збудженому стані у вакуум, можуть переходити в незбуджений стан, випускаючи кванти світла).

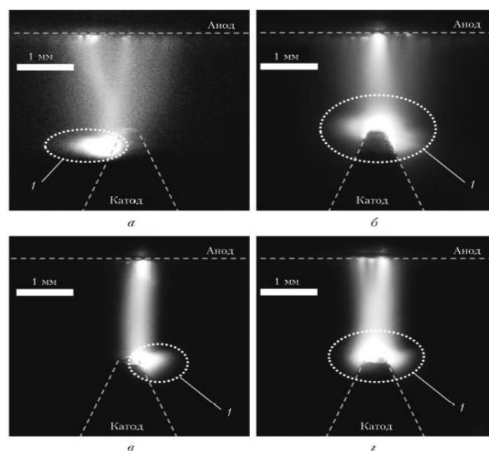


Розпилення відбувається під час зіткнення спрямованого пучка швидких частинок із поверхнею і під час впливу на тверде тіло потоків плазми.

В електричному газовому розряді розпилення викликається на катоді потоком швидких іонів, що утворюються в області катодного падіння потенціалу.

Розпилення спостерігається також у прискорювачах у джерелі іонів, на діафрагмах і мішенях.

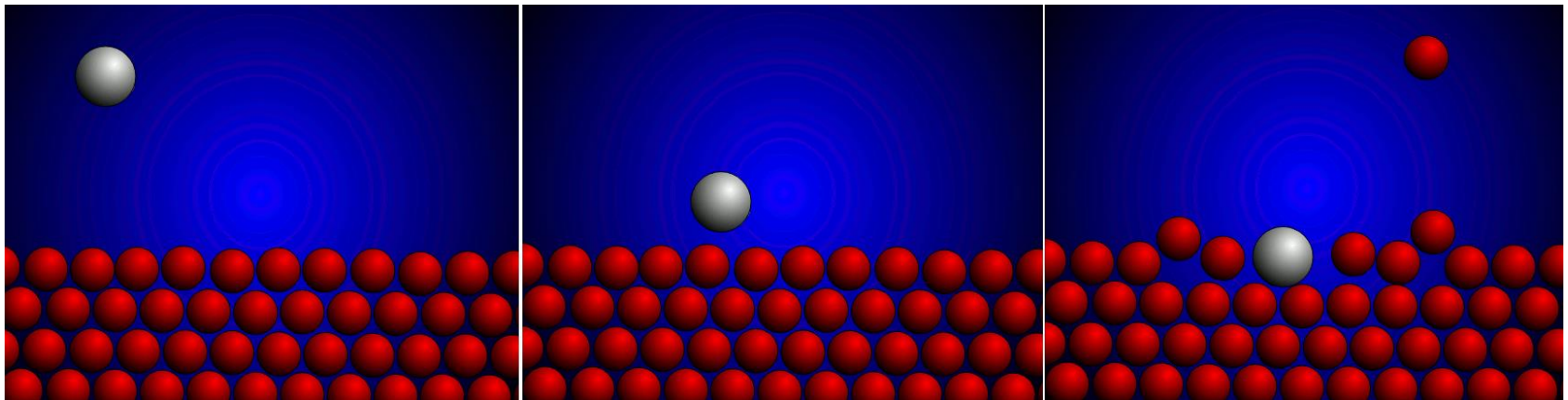
Дослідження закономірностей процесу розпилення має важливе значення з погляду визначення ерозійної стійкості матеріалів, зокрема, тих, які обирають для використання як першої стінки термоядерних установок і реакторів (ТЯР) типу токамак, а також застосування його для поверхневого іонного травлення, аналізу поверхні та отримання тонких плівок.



Зображення свічення плазми наносекундного імпульсно-періодичного розряду в Азоті при тиску 30 (а, б) і 100 Торр (в, г).

Ионное распыление — эмиссия атомов с поверхности твёрдого тела при его бомбардировке тяжёлыми заряженными или нейтральными частицами. В случае, когда речь идёт о бомбардировке отрицательно заряженного электрода (катода) положительными ионами, используется также термин **«катодное распыление»**.

Атоми або групи атомів у приповерхневому шарі завтовшки близько 1 нм, які отримали досить сильний імпульс у напрямку границі тверде тіло - вакуум, можуть вийти з мішені, внаслідок чого відбудеться розпилення речовини. Атоми, що під час розпилення, або цілі "шматки" речовини (кластери), які містять десятки атомів, можуть перебувати в нейтральному, збудженому або зарядженому стані. Заряд може бути позитивним або негативним і дорівнювати не тільки одному, а й кільком зарядам електрона. Це явище використовується для нанесення покриттів, іонного травлення, визначення складу приповерхневих шарів досліджуваного зразка.



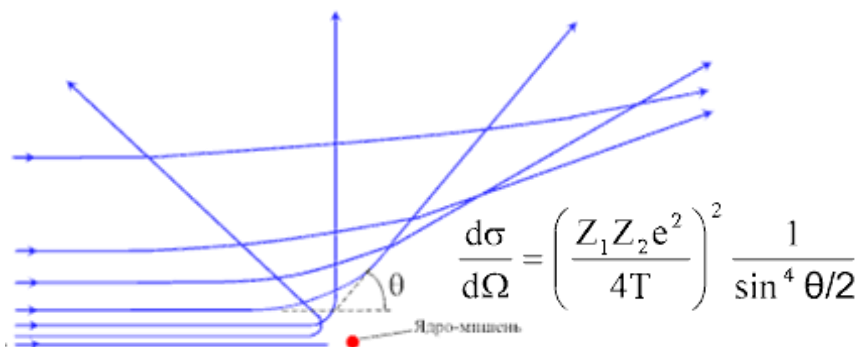
Падаюча важка частинка (біла кулька), потрапляючи на поверхню твердого тіла, викликає каскад зіткнень у мішені, що призводить до емісії її атомів

Іонно-плазмове розпилення - це процес розпилення мішені, виконаної з необхідного матеріалу, високоенергетичними іонами інертних газів. Розпилені іонами атоми матеріалу мішені, осідаючи на підкладці, формують плівку матеріалу. Іонно-плазмове розпилення можна реалізувати шляхом розпилення матеріалу катода в плазмі газового розряду іонізованими молекулами розрядженого газу (катодне розпилення), або шляхом розпилення мішені у високому вакуумі сформованим пучком іонів (іонне розпилення).

Розпилення іонним бомбардуванням, як і випаровування у вакуумі, дає змогу отримувати провідні, резистивні, діелектричні, напівпровідникові та магнітні плівки, але, порівняно з термічним вакуумним напиленням, має низку переваг.

Катодне розпилення засноване на явищі руйнування катода під час бомбардування його іонізованими молекулами розрядженого газу. Атоми, що вилітають із поверхні катода під час його руйнування, поширюються в навколишньому просторі й осідають на приймальній поверхні, якою є підкладка.

Для пояснення механізму розпилення використана була теорія радіаційних порушень. При цьому вважали, що первинні зіткнення іонів з атомами речовини є резерфордівськими зіткненнями, а вторинні взаємодії зміщених атомів з атомами решітки відбуваються за законом зіткнень твердих куль.



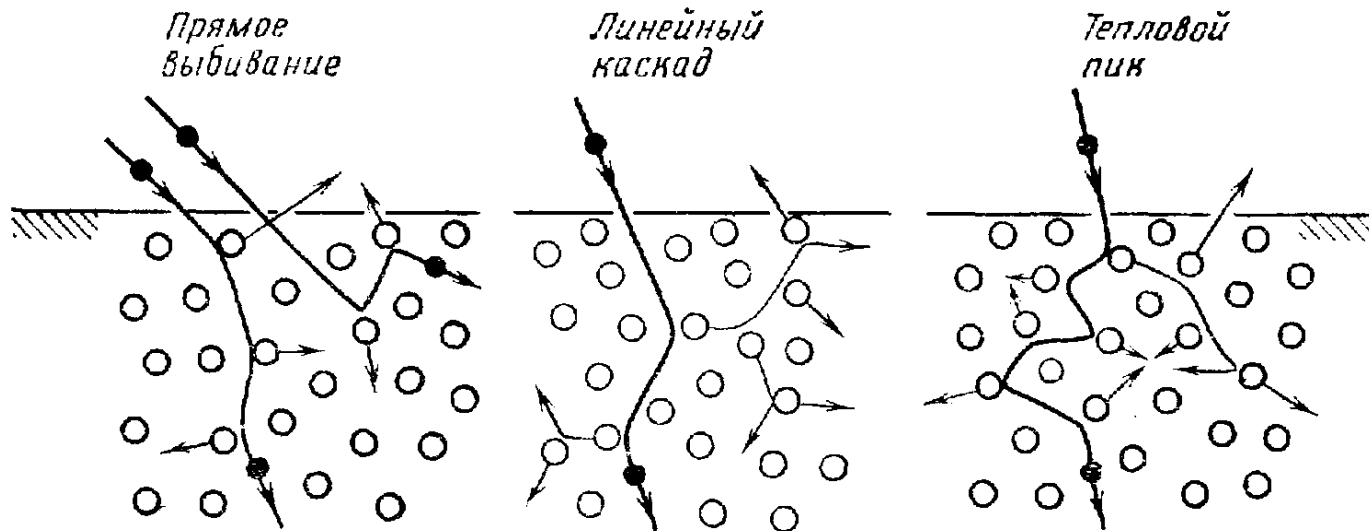
Резерфордівські зіткнення та перетин цього процесу

Ефект розпилення традиційно поділяють на фізичний і хімічний. Перше є результатом передачі кінетичної енергії від частинки, що падає, атомам мішені та подальшого виходу через поверхню тих атомів, які отримують енергію, достатню для подолання поверхневих сил з боку мішені. Друге зумовлене хімічними реакціями, що відбуваються між бомбардувальними частинками й атомами твердого тіла, унаслідок яких на поверхні мішені утворюється нестабільна (легколетюча) сполука.

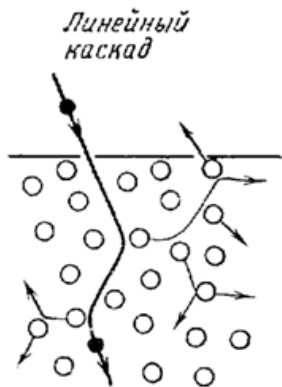
Усі процеси іонного розпилення можна розділити на три типи:

1. Розпилення за рахунок атомних зіткнень, характерне в основному для металів;
2. Розпилення за рахунок процесів електронного збудження, характерне для діелектриків;
3. Розпилення за рахунок хімічних реакцій.

РЕЖИМИ РОЗПИЛЕННЯ ЗА РАХУНОК АТОМНИХ ЗІТКНЕНЬ



- **Режим первичного прямого выбивания** характеризується таким співвідношенням мас іон - мішень і такою величиною енергії первинного іона, що можливе лише мале число зіткнень первинно вибитого атома з атомами мішені, що призводять до його вильоту за межі мішені. Тобто в цьому разі атоми, вибиті з рівноважних положень унаслідок іонно-атомних зіткнень, отримують енергію, достатню для того, щоб бути розпорошеними, але занадто малу для того, щоб створити каскад вибитих атомів.
- **Такий режим може реалізуватися в одному з трьох випадків:**
 - 1) у разі розпилення будь-яких мішеней будь-якими іонами з енергією поблизу порога розпилення (поріг розпилення - мінімальна енергія $E_{0\text{мін}}$, за якої ще можливе розпилення);
 - 2) при розпиленні легкими іонами мішеней, що складаються з важких елементів;
 - 3) при розпиленні будь-яких мішеней легкими іонами з енергією $\sim$ сотень еВ.

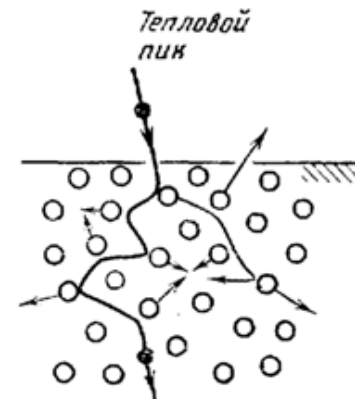


Режим лінійних каскадів характеризується тим, що первинно вибитий атом отримує енергію, достатню для створення каскаду вибитих атомів, водночас просторова щільність рухомих атомів мала. Цей режим реалізується переважно в разі розпилення мішеней з елементів середніх мас будь-якими іонами, крім найважчих і молекулярних з енергіями 1-100 кеВ.

Режим теплових піків, на відміну від режиму лінійних каскадів, характеризується великою просторовою густиною атомів, що рухаються в результаті пружних зіткнень. При цьому щільність розподілу атомів висока настільки, що більшість атомів усередині деякого об'єму перебувають у русі.

Теплові піки характерні для випадку бомбардування важкими, понад 100 а.о.м., і молекулярними іонами з енергіями 1-100 кеВ будь-яких мішеней.

Термалізація атомів усередині піку внаслідок перенесення енергії з області найбільшої щільності вкладеної енергії в навколишні області мішені і через поверхню в зовнішнє середовище призводить до появи на поверхні гарячої плями з лінійними розмірами порядку пробігу первинного іона. З області таких плям і особливо з областей їх перекриття за достатньої щільності струму первинних іонів можливе випаровування атомів мішені.



РОЗПИЛЕННЯ ЗА РАХУНОК ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ ЗБУДЖЕННЯ МІШЕНІ ХАРАКТЕРНЕ, НАСАМПЕРЕД, ДЛЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ.

Тут також виділяють 3 режими розпилення залежно від енергії первинних іонів:

- режим окремих актів іонізації,
- режим лінійних каскадів іонізації,
- режим щільних іонізаційних піків.

Для розвитку того чи іншого процесу (типу) розпилення потрібен абсолютно певний часовий інтервал, до того ж можливі ситуації, коли в одному акті розпилення реалізуються всі описані процеси. Це послужило підставою для класифікації розпилення за часом.

Цю класифікацію можна представити в такому вигляді. Розглянемо час від моменту початку взаємодії первинного іона з атомами мішені до моменту релаксації збудження об'єму, "розтривоженого" первинним іоном. Нехай взаємодія починається в момент $t=0$, тоді залежно від t можуть протікати такі процеси:

- 1) за час $10^{-15} < t < 10^{-14}$ с відбуваються швидкі сутичкові процеси розпилення, що включають прямі і близькі до прямих іонно-атомні та атом-атомні взаємодії, в результаті яких частина атомів залишає мішень;
- 2) за час $10^{-14} < t < 10^{-12}$ с енергія первинного іона розподіляється між атомами віддачі шляхом прямих зіткнень, розвивається каскад зіткнень, виникає потік зміщених атомів; вихід розпорошених атомів і їхній енергетичний спектр описується лінійною каскадною теорією;

3) до моменту часу $t \sim 10^{-12}$ с закінчується протікання швидких теплових процесів. Енергія первинного іона і рухомих атомів віддачі стає меншою за енергію зсуву атомів з вузлів решітки; у деякому обмеженому об'ємі, в якому стався каскад зіткнень, усі атоми перебувають у русі і поступово термалізуються. Виникає якась гаряча область об'єму, звана тепловим або термічним піком, або пружно-зіштовхувальним піком, або тепловим клином. Час існування цієї області за різними даними 10^{-12} - 10^{-10} с.

4) при $t > 10^{-10}$ с відбуваються повільні теплові процеси або настає пізня стадія.

У разі металів ці процеси характеризуються тим, що тепловий пік, досягаючи поверхні мішені, нагріває її до температури плавлення (тим самим на поверхні виникає гаряча пляма), внаслідок чого відбувається випаровування атомів.

У разі напівпровідників через зазначений час включаються процеси розпилення за рахунок електронного збудження. Сюди ж необхідно віднести і поки що мало вивчені процеси хімічного розпилення, а також механізми розпилення на кшталт "кулонівського вибуху" та "ударної хвилі".

- Найрозвиненіший варіант **теорії розпилення** шляхом каскадів атомних зіткнень представлений **роботами П. Зігмунда** та ін.
- Найпростішим варіантом теорії розпилення шляхом каскадів атомних зіткнень є теорія розпилення шляхом лінійних каскадів зіткнень або лінійна каскадна теорія розпилення (ЛКТР).
- ЛКТР органічно пов'язана з теорією проходження частинок через речовину та її наслідком - теорією радіаційних ушкоджень; дві останні базуються на теорії атомних зіткнень і теорії переносу, в основі якої лежить кінетичне рівняння Больцмана. У ЛКТР, як і в теорії проходження частинок через речовину, рівняння Больцмана використовується для опису руху атомів мішені, спричиненого проникненням у мішень бомбардувальної частинки.
- Будемо називати актом розпилення сукупність процесів, що протікають за час від моменту початку взаємодії первинного іона з атомами мішені до моменту релаксації об'єму мішені, збудженого в результаті проходження первинного іона, якщо ця сукупність призвела до вильоту за межі мішені хоча б одного атома мішені. Лінійна каскадна теорія розпилення Зігмунда, що припускає ізотропний каскад атомних зіткнень у нескінченному неупорядкованому середовищі, пророкує кутовий розподіл розпорошених атомів за законом косинуса з максимумом емісії в напрямку нормалі до поверхні: $Y \sim \cos\theta$, де θ - кут емісії.

Для того щоб атом відірвався від поверхні, йому має бути надіслана енергія, що перевищує енергію зв'язку атома з поверхнею твердого тіла. Отже, існує порогова енергія, що надсилається поверхневим атомам і дорівнює енергії зв'язку поверхневих атомів.

Порогова енергія розпилення пов'язана з енергією сублимації E_{sub} співвідношенням

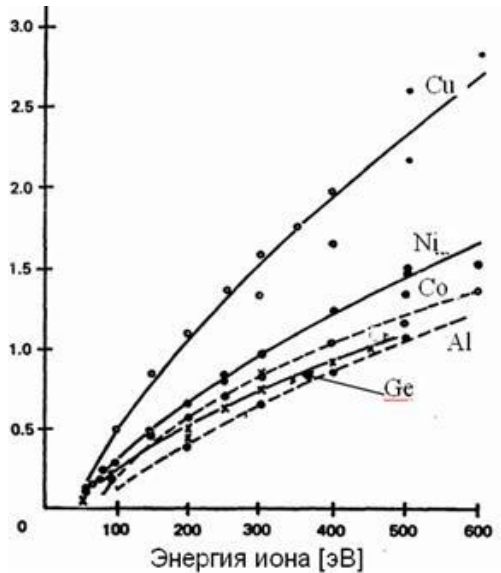
$$E_{th} = \frac{(1 + \mu)^2}{\mu} E_{sub}$$

де, $\mu = m_1/m_2$, а m_1 і m_2 маси частинок, що розпорошуються і бомбардують поверхню, відповідно.

У разі кінетичних енергій, що значно перевищують порогову, є вельми переконливий доказ того, що розпилення є результатом низки незалежних парних зіткнень такого самого типу, як якби іон (або нейтралізований іон) стикався з атомами хмари газу. Тут, звісно, вирішальну роль відіграють окремі маси кожної з частинок, що стикаються.

Фізичне розпилення матеріалів кількісно характеризується коефіцієнтом розпилення S , який визначається кількістю атомів, вибитих одним іоном: $S = \Gamma_a/\Gamma_i$, де Γ_a - густина потоку розпорошених атомів із поверхні, Γ_i - густина потоку іонів на поверхню.

Для даної речовини і типу бомбардувального іона **коефіцієнт розпилення є функцією енергії іонів**, але залежить від низки інших чинників - заряду іона, кута падіння іона, структури і кристалографічної орієнтації поверхні, температури поверхні та ін.



Коеффициенты распыления для некоторых материалов при их бомбардировке ионами Ar⁺

Якщо бомбардування поверхні здійснюється за нормального падіння іонів, то для емісії атомів з поверхні необхідне більш ніж одне зіткнення, оскільки напрямок вектора імпульсу має бути змінений більш ніж на 90 градусів. Розпилення атомів, що є результатом одиничного зіткнення між іоном і поверхневим атомом, можна виявити тільки за похилого бомбардування.

Зі збільшенням енергії іонів від до 100 - 200 еВ інтенсивність процесу розпилення зростає в 10^3 - 10^4 разів, при цьому коефіцієнт розпилення становить 0.1-0.4 атом/іон. При кінетичних енергіях приблизно 100 еВ іони починають впроваджуватися в кристалічну решітку мішені. Так для іонів Ar⁺ глибина проникнення в Cu дорівнює приблизно 1 нм/кеВ. У міру того, як відбувається розпилення, встановлюється рівноважний стан, за якого впроваджені іони розпилюються так само, як атоми мішені.

За високої кінетичної енергії домінантними явищами стають об'ємні порушення решітки, що дедалі більше збільшуються, і глибоке проникнення іонів. У результаті коефіцієнти розпилення перестають зростати пропорційно до енергії іонів і досягають слабо вираженого максимуму, який для більш легких іонів відповідає значно меншим енергіям (для H^+ за 2 кеВ), ніж для важких іонів (Hg^+ за 50-100 кеВ).

Експериментально встановлено, що коефіцієнти розпилення матеріалів змінюються значно сильніше залежно від природи іонів (у 100 разів і більше), ніж від природи атомів мішені (у 10 разів).

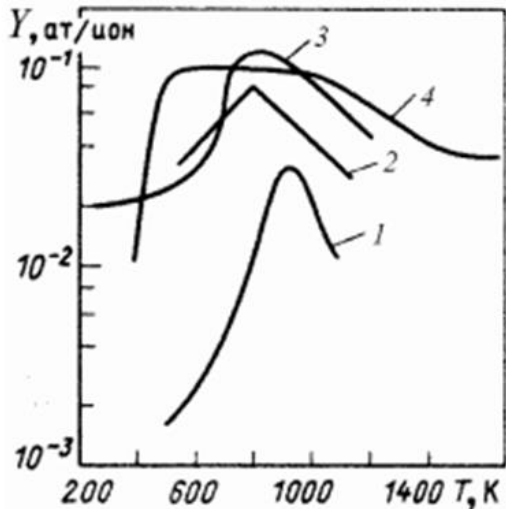
Коефіцієнти розпилення максимальні для іонів інертних газів і мінімальні - для елементів, розташованих у центральних стовпчиках періодичної системи елементів (Al, Ti, Zr, Hf та ін.).

Під час збільшення дози, що виражається в одиницях іон/см², відбувається накопичення іонів у поверхневому шарі мішені, внаслідок чого утворюється своєрідний твердий розчин атомів мішені та бомбардувальних іонів. Коефіцієнт розпилення в цьому разі може різко змінитися.

Коефіцієнт розпилення мішеней іонами іонів одного і того ж елемента також немонотонно залежить від номера елемента мішені, що пов'язано з періодичністю зміни енергії зв'язку атомів.

Хімічне розпилення.

Хімічне розпилення спостерігається при бомбардуванні матеріалів іонами, що утворюють з атомами мішені легколеткі сполуки, наприклад, при опроміненні графіту іонами ізотопів водню. Це призводить до аномально високих значень коефіцієнтів розпилення в певному інтервалі температур.

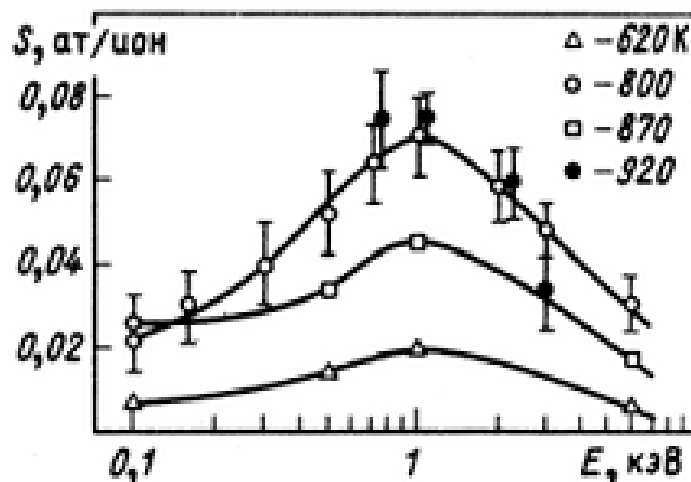


Спостережувані зміни величин коефіцієнтів розпилення зі зростанням температури зумовлені хімічним розпиленням і пов'язані з утворенням у процесі іонного бомбардування легколетких вуглеводневих сполук типу метану. Проведені мас-спектрометричні дослідження продуктів хімічного розпилення виявили утворення молекул CH_4 і CH_3 або CD_4 і CD_3 під час бомбардування зразків графітів іонами водню і дейтерію, відповідно.

Температурна залежність коефіцієнтів хімічного розпилення графіту за різних умов опромінення: 1 - H_2^+ , $E = 6$ кеВ; 2 - H^0 і H^+ , $E = 0,58$ і $0,88$ кеВ, відповідно; 3 - H_2^+ , $E = 5$ кеВ; 4 - H^+ , $E = 10$ кеВ

Під час розроблення механізму хімічного розпилення припускають, що утворення вуглеводневих молекул відбувається переважно на поверхні мішені, оскільки проникнення іонів водню, що впроваджуються, та утворення молекул типу CH_n у глибині мішені ускладнене у зв'язку з тим, що всі валентні зв'язки атома вуглецю зайняті зв'язками з іншими атомами вуглецю. Надходження атомів водню на поверхню відбувається або шляхом їхньої дифузії з глибини мішені, або внаслідок "руху" поверхні через розпилення.

Дослідження **впливу енергії іонів на хімічне розпилення** показали, що, як і для фізичного розпилення, коефіцієнт хімічного розпилення має екстремальну залежність від енергії іонів із максимумом за $E \sim 1$ кеВ.



Залежність коефіцієнта хімічного розпилення вуглецю від енергії іонів H^+ за різних температур

Швидкість утворення вуглеводнів і коефіцієнт хімічного розпилення практично не залежать від тиску залишкових газів, наявності атмосфери водню в процесі опромінення і попередньої витримки зразків у водні. Таким чином, коефіцієнт хімічного розпилення матеріалів, схильних до утворення легколетких сполук із бомбардувальними частинками, у певному інтервалі температур може більш ніж на порядок величини перевищувати значення коефіцієнтів фізичного розпилення. Цей ефект необхідно враховувати під час вибору матеріалів обмежувальних діафрагм, захисних екранів або покриттів для ТЯР і умов їхньої експлуатації.

Рекомендована література

Berish R (ed) Sputtering by Particle Bombardement. I. Topics Appl. Phys. Vd 47
Springer, Berlin 1981

Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by particle bombardment. Berlin: Springer,
2007. 526 p.

3. Onsager L. Reciprecal relations in invisible processes // Chem. Rev. – 1931. – №
37 – P.405–426.

9. Prigogine I., Kondepudi F. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to
Dissipative Structures. – New-York: John Wiley & Sons, 1 Edition, 1998. – 508 p.

W. Ekstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger. Sputtering Data, Max-Planck-
Institut fur Plasmaphysik, Report IPP 9/82, 1993.

4. M.I. Guseva, A.L. Suvorov, S.N.Korshunov, N.E. Lazarev. Sputtering of beryllium,
tungsten, tungsten oxide and mixed W-C layers by deuterium ions in the near-
threshold energy range // J.Nucl. Mater., 1999, v.266-269, p.222.

Eckstein W. Sputtering, reflection and range values for plasma edge codes. IPP
report 9/117. Garching, 1998.

W. Eckstein. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer, 1991.

3. Shulga V.I. // Applied Surface Science, 2018, v. 439, p. 456.