

OBSTRELJEVANJE TRDNIH SNOVI Z IONI

II. Simulacije razprševanja atomov

Nastja Mahne^{1,2}, Matjaž Panjan¹

ZNANSTVENI ČLANEK

¹Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V članku nadaljujemo tematiko prvega prispevka z naslovom: »Obstreljevanje trdnih snovi z ioni: I. Teoretični opis razprševanja«. V prvem delu članka smo predstavili fizikalne procese pri obstreljevanju snovi z ioni, teoretične pristope za opis razprševanja, nastanek trkovnih kaskad ter izpeljali analitično funkcijo za izračun energije razpršenih atomov. S pomočjo te funkcije smo raziskali vpliv različnih parametrov na razprševanje atomov. V tem prispevku bomo predstavili računalniške programe, ki omogočajo simulacije prodiranja iona skozi snov in posledično razprševanje atomov. V praksi sta se uveljavila dva pristopa za takšne simulacije. Prvi način so tako imenovane simulacije molekularne dinamike, ki upoštevajo interakcije med vsemi delci v snovi. Te simulacije nam dajo natančen vpogled v interakcije med ionom in delci, vendar so računsko zahtevne. Drugi način temelji na aproksimaciji binarnih trkov in upošteva le interakcije med delci, ki so udeleženi v trkih. Ta simulacijski pristop je preprostejši, računsko manj zahteven in omogoča boljše statistiko pri velikem številu vpadnih ionov. Podrobneje bomo predstavili simulacijski program SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), ki temelji na aproksimaciji binarnih trkov in uporablja metodo Monte Carlo. S pomočjo tega programa smo raziskali vpliv različnih parametrov na razprševanje atomov. Simulirali smo razpršitveni koeficient v odvisnosti od razprševanega materiala, vrste in energije ionov ter kota, pod katerim vpadajo na površino.

Ključne besede: razprševanje, naprševanje, razpršitveni koeficient, aproksimacija binarnih trkov, SRIM, TRIM, metoda Monte Carlo, simulacija molekularne dinamike

Ion bombardment of solids

II. Sputtering simulations

ABSTRACT

This paper is a continuation of the subject presented in the previous paper: Ion bombardment of solids: I. Theoretical description of sputtering. That paper discussed the physical processes related to the bombardment of solids by ions, theoretical approaches for describing sputtering process, the formation of collision cascades, and an analytical function for calculating the energy of sputtered atoms. Using this function, we investigated the influence of different parameters on the sputtering process. In this paper, we present computer programs for simulating motion of ions through a solid and sputtering of atoms as a consequence of the ion-solid interactions. Two approaches have been established in practice to simulate such processes. The first method is based on the molecular dynamics simulations. These simulations consider particle interactions between all atoms that are disturbed in a solid by a traveling ion. They provide an accurate description of the interactions but are computationally more demanding. The second approach is based on the approximation of binary collisions and takes into account only the interactions between the two particles that are directly involved in the sequence of collision events. Such simulations are simpler, less computationally demanding, and allow better statistics for a large number of incident ions. In this work, we used a simulation program called SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), which is based on the approximation of binary collisions and employs the Monte Carlo method. Using this program, we investigated the influence of different parameters on the sputtering of atoms. We simulated the sputtering yield for different sputtered materials, type and energy of ions, and for several incidence angles.

Keywords: sputtering, sputtering yield, binary collision approximation, SRIM, TRIM, Monte Carlo method, molecular dynamics simulation

1 UVOD

Teoretičen opis razprševanja atomov ni preprost, saj gre za stohastičen proces, ki ga moramo obravnavati statistično. Pri ionskem obstreljevanju atomi tarče navadno zapustijo snov po zaporedju več naključnih trkov. Trkovna kaskada, ki nastane pri prodiranju iona skozi snov, je sicer določena z začetnimi pogoji vpadnega iona (tj. njegovo kinetično energijo, gibalno količino in začetnimi koordinatami) ter kristalno strukturo snovi, vendar pa le majhna razlika v začetnih pogojih ali odstopanje od idealne kristalne strukture povzroči povsem drugačno trkovno kaskado. Stohastične procese lahko opišemo analitično, vendar za to potrebujemo statistične funkcije, ki jih težko preverimo eksperimentalno. Če želimo izračunati analitične izraze za povprečne parametre razprševanja, kot sta na primer razpršitveni koeficient ali energijska porazdelitev razpršenih atomov, moramo obravnavati veliko število delcev in privzeti različne statistične aproksimacije. Model razprševanja, ki sta ga razvila Sigmund in Thompson in smo ga predstavili v prvem delu članka [1], vključuje več statističnih funkcij. V teoriji razprševanja, ki jo je predstavil Peter Sigmund [2], je na primer veliko pozornosti namenjene različnim globinskim porazdelitvam energije delcev v snovi, te pa temeljijo na določenih predpostavkah in poenostavitvah.

Bolj eksakten opis interakcije iona s snovjo in razprševanja atomov dobimo, če sledimo gibanju delcev v snovi (oz. njihovim trajektorijam) in gibanju tistih delcev, ki izstopijo iz snovi. Če izračune ponavljamo za veliko množico vpadnih ionov z različnimi začetnimi pogoji (npr. naključno spremenimo lateralno razdaljo trka iona in prvega atoma), potem dobimo točne podatke o vseh razpršenih atomih. Tak pristop je postal mogoč z razvojem zmogljivih računalnikov in naprednih simulacijskih programov. Z računalniškimi programi lahko v časovnih korakih računamo energijo ter gibalno količino posameznih delcev in vse podatke shranjujemo. Na ta način dobimo skoraj celovito sliko o dinamiki atomov v snovi za vsak vpadli ion v trdno snov.

Simulacijski programi že v osnovi upoštevajo stohastičnost razprševanja atomov, saj izračune izvajajo z naključnimi števili. Za simuliranje razprševanja ne potrebujemo nekaterih predpostavk kot pri statističnih pristopih. Ravno nasprotno, nekatere informacije, kot je na primer globinska porazdelitev energije delcev v snovi, dobimo iz samih simulacij. Simulacijski programi večinoma uporabljajo eksperimentalne podatke in ne vnaprej predpostavljene funkcije kot v statističnem opisu razprševanja. Na primer zavorno moč (podrobneje smo jo predstavili v prvem članku) težko opišemo z analitično enačbo, ki velja v širokem energijskem področju za različne kombinacije razprševanih materialov in ionov. Simulacijski programi vrednosti za zavorno moč pridobijo iz široke baze eksperimentalnih podatkov. S simuliranjem velikega števila vpadnih delcev dobimo mnogo več podatkov, ki jih ne moremo oz. težko izpeljemo analitično. Simulacije so v večini primerov bolj natančne od analitičnih pristopov. Prednost analitičnih funkcij pred simulacijami pa je v tem, da lahko z njimi hitro izračunamo podatke za različne parametre razprševanja.

V praksi sta se uveljavila dva pristopa za simuliranje interakcije ionov z atomi v snovi in posledično razprševanje atomov. Prvi, preprostejši pristop so tako imenovane simulacije binarnih trkov, ki uporabljajo metodo Monte Carlo. Te simulacije sledijo gibanju tistih delcev, ki so udeleženi v trkih in zapustijo ravnovesne lege, ostalih »mirujočih« atomov v snovi pa ne upoštevajo v izračunih. Drugi, natančnejši pristop so tako imenovane simulacije molekularne dinamike, ki sledijo gibanju vseh atomov v snovi; tudi tistih, ki so daleč od trkov in le rahlo zanihajo okrog ravnovesnih leg. Vsak od teh pristopov ima določene prednosti in slabosti.

Za simuliranje naprševanja se najpogosteje uporablja aproksimacija binarnih trkov z metodo Monte Carlo. V teh simulacijah je gibanje delcev v snovi določeno z jedrskimi in elektronskimi interakcijami, metoda Monte Carlo pa poskrbi, da se nekatere količine pri izračunih generirajo naključno. Na primer za vsak trk med delci program naključno izbere lateralno razdaljo trka med delcema, nato pa z uporabo ohranitvenih zakonov izračuna gibalno količino in energijo potujočih delcev. Program za odbita delca naključno izbere prepotovano razdaljo do naslednjega trka, ki je velikostnega reda povprečne medmrežne razdalje. Takšne simulacije omogočajo izračun trkovnih kaskad, energije in smeri atomov, ki izstopijo iz snovi, ter drugih parametrov. Prednost teh simulacij je, da lahko z osebnim računalnikom v relativno kratkem času simuliramo veliko število vpadnih ionov (tudi več sto tisoč). Na ta način dobimo zelo dobro statistiko o razpršenih atomih. Simulacije binarnih trkov sledijo le

odbitim atomom, zato so manj eksaktne od simulacij molekularne dinamike, ki sledijo gibanju vseh delcev.

Simulacije molekularne dinamike upoštevajo atomski potencial med vsemi atomi v snovi in ne le med dvema delcema, ki sta udeležena v trku. Začetne pozicije atomov lahko definiramo v urejeni ali neurejeni strukturi in s pomočjo privzetega medatomskega potenciala sledimo gibanju vseh atomov v snovi. Ko ion prične prodirati skozi snov, izvajamo simulacije v časovnih korakih in za vsakega od njih izračunamo pozicije delcev glede na pozicije atomov v prejšnjem koraku. Te simulacije so natančnejše od simulacij binarnih trkov, vendar je sledenje velikemu številu atomov računsko precej zahtevnejše. Zaradi daljšega časa računanja težko simuliramo večje število vpadnih ionov in zato dobimo precej slabšo statistiko za razpršene atome. Pri simulacijah molekularne dinamike je zato pomembno, da smiselno izberemo velikost problema in število delcev, ki jih vključimo v izračune. Takšne simulacije se redkeje uporabljajo za računanje povprečnih parametrov razprševanja, kot je na primer razpršitveni koeficient, zelo koristne pa so za boljši vpogled v dinamiko atomov v snovi pri ionskem obstreljevanju.

V tem prispevku bomo predstavili oba pristopa za simuliranje razprševanja, vendar bomo več pozornosti posvetili simulacijam, ki temeljijo na aproksimaciji binarnih trkov, saj se v praksi uporabljajo pogosteje. S temi simulacijami bomo raziskali, kako na razpršitveni koeficient vplivajo: vrsta razprševanega materiala, vrsta vpadnega iona ter njegova energija in vpadni kot.

2 SIMULACIJE MOLEKULARNE DINAMIKE

Simulacije molekularne dinamike (ang. »*molecular dynamic simulations*«) nam omogočajo podroben prikaz dinamike delcev ob trku iona s snovjo [3]. Izračune izvajamo v kratkih časovnih korakih in upoštevamo, da na gibanje delcev vplivajo sile vseh atomov v snovi, pri čemer imajo največji vpliv sosednji atomi [4]. Dinamiko delcev obravnavamo klasično, tj. z Newtonovo enačbo gibanja. Gibanje i -tega delca določa rezultanta sil, ki deluje na ta delec:

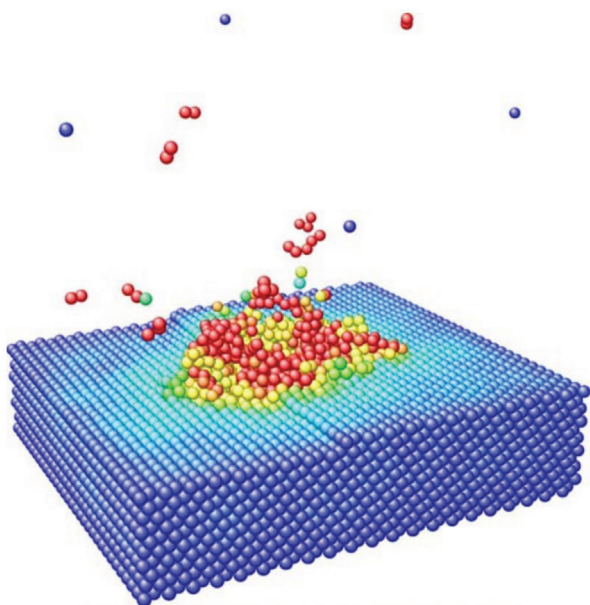
$$m_i \frac{\partial^2 x_i(t)}{\partial t^2} = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_i(x_i(t)), \quad (1)$$

kjer je m_i masa delca ter \mathbf{F}_{ij} sila med delcem in vsemi ostalimi N atomi v snovi. Za te vrste simulacij v praksi se je uveljavil izraz »simulacije molekularne dinamike«, vendar izraz ni najbolj primeren ko govorimo o razprševanju osnovnih elementov periodnega sistema. Opravka namreč nimamo z molekulami ampak z atomi. Nekateri avtorji zato raje uporabljajo izraz »simulacije klasične dinamike« [4].

Z reševanjem Newtonovih enačb za vse tri koordinate gibanja in z integracijo preko več časovnih korakov lahko sledimo pozicijam in hitrostim vseh delcev v sistemu. Interakcije med atomi navadno ne opisujemo s silami ampak z medatomskimi potenciali, ki so teoretično in/ali empirično določeni. V uporabi je več različnih modelov medatomskih potencialov. Najpogosteje se uporabljajo Born-Mayerjev, Morsejev, Lennard-Jonesov in senčeni Coulombov potencial [5]. Vsi ti potenciali temeljijo na interakciji med jedri delcev (torej so odvisni od vrstnega števila in medatomske razdalje), hkrati pa je v potencialu, preko parametrov senčenja, upoštevan tudi vpliv elektronskih interakcij. Najmočnejše sile oz. interakcije so med neposrednimi sosedi, bolj oddaljeni atomi pa vplivajo z manjšo silo. Ker velikost potenciala hitro pada z razdaljo med atomoma, simulacije večinoma vključujejo vpliv najbližjih delcev in še nekaj bližnjih atomov, nato pa na neki smiselni razdalji postavijo potencial na nič. Pomembna lastnost simulacij molekularne dinamike je tudi, da ne potrebujemo vezavnih energij v snovi in na površini, saj so te določene že z medatomskim potencialom.

Izračune simulacij molekularne dinamike lahko razdelimo na »statične« in »dinamične«. Statični izračuni upoštevajo, da se atom z enega ravnovesnega položaja premakne na drugo ravnovesno mesto, kristalna struktura pa se nato prilagodi temu premiku. Dinamični izračuni sledijo premikom vseh delcev, vendar ne nujno do ravnovesnega stanja. Slabost dinamičnega računanja je v tem, da je računsko zahtevnejši od statičnega.

Simulacije molekularne dinamike so računsko zahtevne, zato je pomembno, da skrbno izberemo



Slika 1: Razprševanje Pt (111) z vpadnimi ioni argona energije 5 keV. Ion je vpadel pod kotom 83° glede na normalo površine [3].

dimenzije problema oz. simulirane snovi (tj. število atomov in prostorske dimenzije) ter ustrezno določimo časovni korak izračunov in število korakov (tj. čas, po katerem se simulacija zaključi). Tipično izberemo od nekaj deset do sto tisoč atomov, račune pa izvajamo v časovnih korakih okoli 0,1 fs. Ti parametri so precej odvisni od energije vpadnega iona. Pri večjih energijah moramo vzeti večje število atomov, saj ioni prodrejo globlje v snov in premaknejo večje število atomov iz ravnovesnih leg. Če nas zanima končno, ravnovesno stanje snovi, moramo simulacije tipično izvajati do nekaj deset ali sto pikosekund.

Glede na to, da simuliramo omejeno število atomov, morajo biti robni pogoji primerno izbrani. Na stranskih robovih razprševane snovi se najpogosteje uporabljajo periodični robni pogoji. Če na robu kristalne strukture atom izstopi iz snovi, potem periodični robni pogoj upošteva, da atom na nasprotni strani simulirane strukture vanjo zopet vstopi. Za končen rezultat je pomembno tudi, da dobro določimo začetno pozicijo vpadnih ionov – da torej ne vpadajo vsi ioni na enakem mestu. Rezultati se najbolj ujemajo z meritvami, kadar je veliko število trajektorij porazdeljeno po reprezentativni površini razprševanega materiala (npr. po eni osnovni ploskvi celice kristaliničnega materiala).

Primer simulacije molekularne dinamike prikazuje **slika 1**. Simulacija je bila narejena za razprševanje platine z argonovim ionom energije 5 keV, ki je na površino vpadel pod kotom 83° glede na normalo površine. Vidimo lahko, da pri teh pogojih snov zapusti več atomov kakor tudi več gruč atomov.

Simulacije molekularne dinamike so računsko zahtevne, zato velikokrat izberemo manjše število simuliranih delcev, kot bi bilo ustrezno, da bi dobili zadovoljivo točne rezultate. Slabše ujemanje z eksperimentalnimi rezultati, poleg slabše statistike, je lahko posledica neustrezno izbranih interakcijskih potencialov, velikosti simuliranega problema ali slabega poznavanja eksperimentalnih pogojev (npr. morfologije ali stehiometrije površine). Simulacije molekularne dinamike se zaradi omenjenih problemov redko uporabljajo za računanje povprečnih parametrov razprševanja. Te parametre simuliramo skoraj izključno s simulacijami binarnih trkov, ki jih bomo predstavili v naslednjem poglavju.

3 SIMULACIJE BINARNIH TRKOV Z METODO MONTE CARLO

Simulacije, ki temeljijo na aproksimaciji binarnih trkov (angl. »binary collision approximation«) in uporabljajo metodo Monte Carlo, so precej hitrejše od simulacij molekularne dinamike, kadar simuliramo veliko število vpadnih ionov. Z računalnikom lahko v

zgodnem času (tj. nekaj ur) simuliramo razprševanje atomov tudi za več milijonov vpadnih ionov. Te simulacije se pogosteje uporabljajo za simuliranje povprečnih parametrov razprševanja, saj veliko število vpadnih ionov da dobre rezultate o statistiki razpršenih atomov.

V uporabi je več programov, ki temeljijo na aproksimaciji binarnih trkov [3, 5]. Program, ki se v praksi najpogosteje uporablja, se imenuje SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*). Ta program so izpeljali iz starejše različice imenovane TRIM (*Transport and Range of Ions in Matter*). Kasneje so bile razvite nove kode, ki predstavljajo nadgradnjo programov SRIM oz. TRIM. Kodo imenovano TRIM.SP (*sputtering version of TRIM*) so posebej razvili za simuliranje razprševanja ter kotnih in energijskih porazdelitev atomov [6]. Na podlagi te kode je nato nastala dinamična različica programa, imenovana TRIDYN (*TRIM DYNamic*) [7]. Te simulacije upoštevajo dinamično spreminjanje kemijske sestave kompozitnih tarč, ki nastanejo zaradi obstreljevanja tarče z ioni. Kasneje so obe kodi, TRIM.SP in TRIDYN, združili v program SDTrimSP (*Static and Dynamic version of TRIM.SP*) [8]. Nedavno so ta program razširili na simulacije v dveh dimenzijah in se imenuje SDTrimSP-2D. Z dodano dimenzijo lahko v razprševanju atomov upoštevamo tudi vpliv hrapavosti in morfološke spremembe na površini snovi.

Vsi omenjeni računalniški programi temeljijo na izvorni kodi programa SRIM. Ta je še vedno najpogosteje v uporabi, saj omogoča relativno hitre in zadovoljivo natančne rezultate. Glavni del kode SRIM sta razvila Biersack in Ziegler, kasneje pa so k programu prispevali še drugi sodelavci [9, 10]. Program sledi vsem neodvisnim trkom dveh delcev (tj. binarnim trkom), ki se zgodijo v snovi, ko vanj trči ion. Za vsak trk iona z atomi v snovi ter za vse ostale trke atomov z drugimi atomi v snovi program izračuna in beleži pozicije, smeri in energije delcev po trku, vključno s tistimi atomi, ki zapustijo snov. S takšnimi simulacijami lahko prikažemo razvoj trkovnih kaskad, radiacijske poškodbe, smer in energijo razpršenih atomov ter druge karakteristike. Če simuliramo množico ionskih trkov s snovjo, lahko izračunamo še povprečne količine, kot je razpršitveni koeficient, ter porazdelitve, kot sta energijska in kotna porazdelitev razpršenih atomov. V članku se bomo osredotočili le na simulirane količine in procese, povezane z napršenjem.

V programu SRIM je predpostavljeno, da interakcija ionov poteka z amorfnimi snovjo. Avtorji programa so privzeli, da snov postane amorfnost že po nekaj vpadnih ionih na snov. Vsaka kristalinična snov v prvih nekaj atomskih plasteh postane neurejena, saj

nekateri atomi zapustijo mesta v kristalni strukturi, drugi atomi pa po relaksaciji zavzamejo različne ravnovesne lege. Neurejenost snovi omogoča lažje računanje stohastičnosti procesa trkov, saj isti simulirani vpad iona na snov povzroči različne trke. V grafičnem vmesniku programa SRIM simulacije izvedemo tako, da izberemo vrsto, energijo in smer ionov ter material, ki ga obstreljujemo. Program temelji na predpostavki, da atomi in ioni med posameznimi trki potujejo v ravnih trajektorijah, njihova smer (oz. gibalna količina) in energija pa se spremenita ob trkih. V nadaljevanju bomo na kratko predstavili fizikalno ozadje, na katerem temelji program SRIM.

Smer gibanja iona ali odbitega delca v snovi lahko po vsakem trku določimo s polarnim in azimutnim kotom. Delci med trkoma prepotujejo neko karakteristično razdaljo (povprečna prosta pot λ), ki je določena s povprečno medatomsko razdaljo v snovi kot $\lambda = n^{-1/3}$ (n je številska gostota materiala). Po prepotovanju razdalji λ ion (ali atom, ki napreduje v sekundarno kaskado) ponovno trči in se siplje pod kotom ϑ . Odbiti atom se v laboratorijskem sistemu po trku giblje pod kotom φ (slika 2). Za trk predpostavimo ohranitev gibalne količine (enačba 4 v prvem delu članka [1]). Slednjo lahko zapišemo po komponentah:

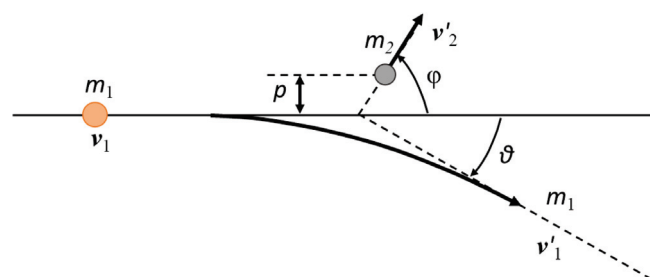
$$m_1 v_1 = m_1 v'_1 \cos \vartheta + m_2 v'_2 \cos \varphi, \quad (2)$$

$$0 = m_1 v'_1 \sin \vartheta + m_2 v'_2 \sin \varphi, \quad (3)$$

kjer sta m_1 in m_2 masi vpadnega in odbitega delca. Če upoštevamo še ohranitev energije (enačba 5 v prvem delu članka [1]) in te enačbe iz laboratorijskega koordinatnega sistema prepisemo v centralni masni sistem (CMS), lahko zapišemo energijo sistema E_c (tj. prvo Lagrangeovo funkcijo) v polarnih koordinatah kot:

$$E_c = \frac{1}{2} M_c (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}^2) + V(r) \quad (4)$$

kjer je r razdalja med delcema, M_c masa v CMS ($1/M_c = 1/m_1 + 1/m_2$), Θ kot sipanja v CMS ter $V(r)$ potencial, ki deluje med dvema delcema. V simulacijah



Slika 2: Binarni trk vpadnega delca z maso m_1 in hitrostjo v_1 z mirujočim atomom z maso m_2 . Na desni strani sheme vidimo stanje po trku.

SRIM uporabljamo senčeni Coulombov potencial, ki je enak [3]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u\left(\frac{r}{a}\right), \quad (5)$$

kjer sta Z_1 in Z_2 vrstni števili atomov, $u(r/a)$ je funkcija senčenja, a pa karakteristična razdalja senčenja. Programi, ki temeljijo na aproksimaciji binarnih trkov, uporabljajo različne funkcije senčenja. V programu SRIM je uporabljena tako imenovana funkcija ZBL, ki so jo razvili avtorji programa SRIM in se imenuje po začetnicah priimkov avtorjev (Ziegler, Biersack in Littmark).

Ohranitev vrtilne količine v sistemu CMS zapišemo kot:

$$J_c = M_c r^2 \dot{\Theta} = M_c v_1 p, \quad (6)$$

kar predstavlja drugo Lagrangeovo funkcijo. V tej enačbi nastopa vpadni parameter p (slika 2), ki ga metoda Monte Carlo izbira naključno. Ta parameter je zelo pomemben in pogosto nastopa v enačbah binarnih trkov. Predstavlja najkrajšo lateralno razdaljo, na katero bi se delca približala v primeru, da med njima ne bi bilo odbijajoče sile in se pot gibajočega delca ne bi spremenila.

Z uporabo enačb (4) in (5) lahko izračunamo sipalni kot [9, 11]:

$$\Theta(p, E_c) = \pi - 2p \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}}}, \quad (7)$$

kjer je r_{\min} minimalna razdalja, na katero se približata delca med trkom. Iz sipalnega kota lahko izračunamo trajektorijo delcev po trku. Sipalni kot je odvisen od

energije gibajočega se delca in od naključno izbranega vpadnega parametra p . Simulacije SRIM torej uporabljajo metodo Monte Carlo, saj so nekateri parametri določeni z izbiro naključnih števil znotraj vnaprej določenih verjetnostnih porazdelitev.

Z upoštevanjem ohranitvenih zakonov po vsakem trku program SRIM izračuna novo energijo sipanega atoma:

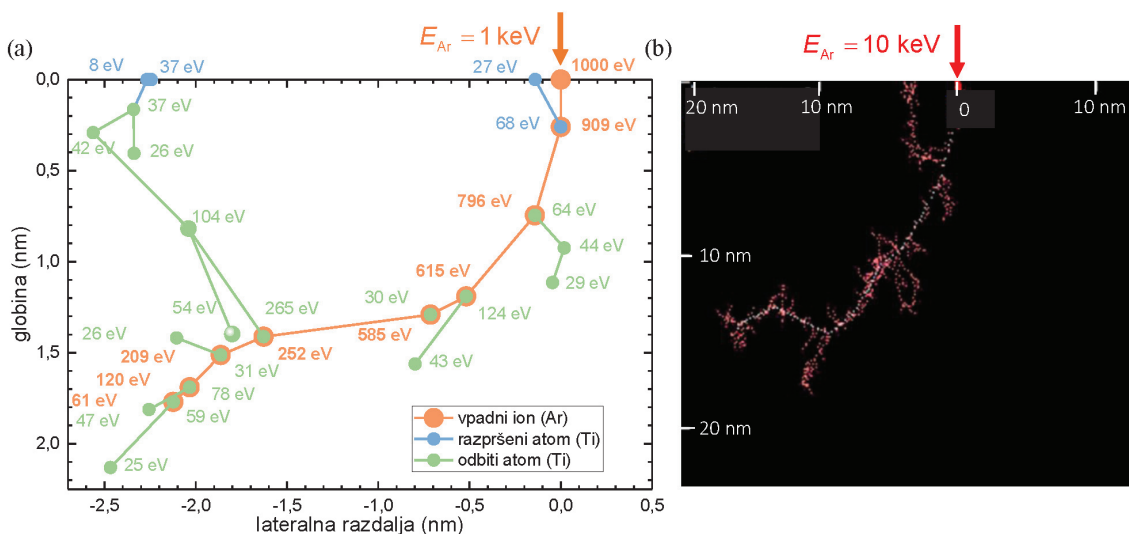
$$E_{i+1} = E_i - T - \Delta E, \quad (8)$$

kjer je E_i energija atoma pred trkom, T prenesena kinetična energija in ΔE energijske izgube zaradi elektronskih oz. neelastičnih interakcij (poglavje 2 v prvem delu članka [1]). Če je prenesena kinetična energija T večja od vezavne energije atoma v snovi E_b , se atom po trku lahko premakne iz svoje ravnovesne lege, njegova energija pa je enaka:

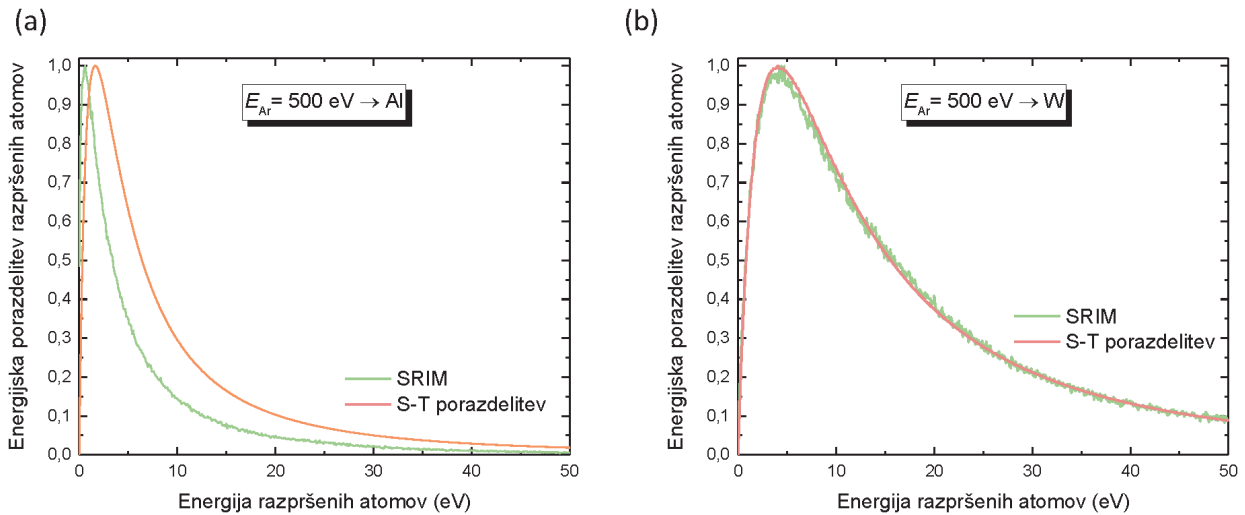
$$E_i = T - E_b. \quad (9)$$

Program sledi vpadnemu ionu in vsakemu atomu, ki je udeležen v trku, vse dokler njihova energija ni manjša od površinske vezavne energije. Enačbe od (7) do (9) so v programu SRIM ključne za sledenje trajektorijam in energijam delcev, ki so udeleženi v trkih.

Na sliki 3a je prikazana trkovna kaskada, ki jo povzroči en argonov ion z energijo 1000 eV. Kaskado smo rekonstruirali iz rezultatov simulacije SRIM. Z oranžno barvo so prikazana mesta trkov vpadnega iona z atomi tarče. Atomi, ki so se premaknili iz ravnovesnih leg, so označeni z zeleno barvo, medtem ko so razpršeni atomi označeni z modro barvo. Delci so prikazani skupaj z energijami, ki jih imajo po trku. V simulaciji vidimo, da odbiti delci med trki energijo izgubljajo tudi zvezno zaradi neelastičnih interakcij med elektroni. Slika 3b prikazuje trkovno kaskado,



Slika 3: (a) Rekonstruirana trkovna kaskada iz rezultatov simulacije SRIM za vpad argonovega iona z energijo 1000 eV na titanovo tarčo. (b) Trkovna kaskada, izrisana v programu SRIM, za vpad argonovega iona z energijo 10.000 eV na titanovo tarčo.



Slika 4: Normalizirana energijska porazdelitev razpršenih atomov za pravokotni vpad argonovih ionov z energijo 500 eV na (a) aluminij in (b) volfram. Z zeleno barvo je prikazan rezultat programa SRIM, z rdečo pa Sigmund-Thompsonova energijska porazdelitev.

kot jo izriše program SRIM. Izračun je bil narejen za vpad argonovega iona z energijo 10.000 eV. Z belimi pikami je označena trajektorija vpadnega iona, z rdečo barvo pa so obarvani odbiti atomi titanove tarče.

Iz simulacij SRIM lahko izračunamo tudi energijsko porazdelitev razpršenih atomov. **Slika 4** prikazuje energijsko porazdelitev atomov za vpad argonovih ionov z energijo 500 eV na aluminij in volfram. Vidimo lahko, da se v primeru razprševanja volframa porazdelitev, izračunana s simulacijo SRIM (zeleno črta), zelo dobro ujema s Sigmund-Thompsonovo porazdelitvijo (rdeča črta), medtem ko je ujemanje za razprševanje aluminija precej slabše. Vse porazdelitve na **sliki 4** so normalizirane. Simulaciji SRIM sta bili narejeni za en milijon vpadnih argonovih ionov, v izračunih pa smo upoštevali, da je površinska vezavna energija za volfram 8,68 eV, za aluminij pa 3,36 eV.

4 RAZPRŠITVENI KOEFICIENT

Povprečno število razpršenih atomov, ki jih iz snovi izbije vpadni ion, imenujemo razpršitveni koeficient. Definiran je kot razmerje med številom atomov razprševane snovi N_a in številom ionov N_i , ki vpadajo na snov:

$$Y = \frac{N_a}{N_i}. \quad (10)$$

Število atomov, ki izhaja iz tarče, je odvisno od energije in mase vpadnega iona, kota, pod katerim vpada, ter od materiala tarče.

Odnosnosti med temi količinami in razpršitvenim koeficientom lahko dobimo iz teoretičnega opisa razprševanja. Enega od prvih analitičnih izrazov za razpršitveni koeficient je izpeljal Peter Sigmund v

svoji teoriji razprševanja [2]. Za pravokotni vpad ionov z energijami, ki so manjše od 1 keV in povzročajo v snovi linearni kaskadni režim, je prišel do naslednje preproste povezave med razpršitvenim koeficientom ter snovnimi in ionskimi parametri [2, 11]:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\alpha \Lambda E_i}{E_{sb}}. \quad (11)$$

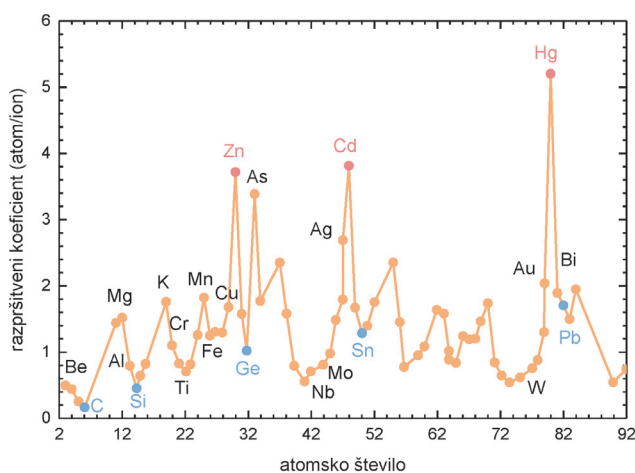
Razpršitveni koeficient v zgornji enačbi določajo: masni koeficient prenosa energije Λ (enačba 6 v prvem delu članka [1]), brezdimenzijski faktor α , energija vpadnega iona E_i ter površinska vezavna energija E_{sb} (tabela 1 v prvem delu članka). Vidimo, da razpršitveni koeficient narašča linearno z energijo vpadnih ionov, kar velja za linearni kaskadni režim. Poleg tega je razpršitveni koeficient sorazmeren z masnim koeficientom prenosa energije, vendar obratno sorazmeren s površinsko vezavno energijo. Razpršitveni koeficient je torej večji, če sta atomska masa razprševane snovi in iona podobni, atomi na površini snovi pa šibkeje vezani. Obratno velja, če sta atomski masi razprševane snovi in iona precej različni, atomi pa močnejše vezani. Na razprševanje pomembno vpliva tudi parameter α (prikazan je na sliki 13 reference [2]). Ta parameter linearno narašča z razmerjem med atomsko maso razprševanega materiala in maso vpadnega iona. Iz parametra α sledi, da razprševanje z ioni, ki so precej lažji od razprševane snovi, poveča razpršitveni koeficient. Ker pa takšno razmerje zmanjša masni koeficient prenosa energije Λ , to posledično zmanjša razpršitveni koeficient. Razmerje med maso iona in maso atomov razprševane snovi torej ne vpliva enoznačno na razpršitveni koeficient. Omeniti moramo, da na razprševanje vplivajo tudi hrapavost, sestava in kristaliničnost razprševane snovi [12, 13]. Vpliv temperature razprševanega materiala

na razpršitveni koeficient je zanemarljiv, če je temperatura znatno pod tališčem materiala, kar je zadoščeno v večini tehnik naprševanja.

Enačba (11) temelji na določenih predpostavkah in poenostavitvah (npr. zanemarjene so energijske izgube iona zaradi neelastičnih interakcij) in se le v nekaterih primerih dobro ujema z izmerjenimi razpršitvenimi koeficienti, pogosto pa od eksperimentalnih vrednosti odstopa tudi za več kot faktor dva. Koristna je predvsem za vpogled v splošne relacije med razpršitvenim koeficientom in parametri razprševane snovi ter vpadnega iona. V nadaljevanju bomo podrobneje analizirali vpliv različnih parametrov na razpršitveni koeficient. Za izračune bomo uporabili simulacije SRIM, s katerimi lahko v širokem energijskem področju (od nekaj deset eV pa do več MeV) in precej natančneje izračunamo razpršitvene koeficiente.

4.1 Odvisnost razpršitvenega koeficienta od vrste razprševanega materiala

Razpršitveni koeficient je močno odvisen od elektronske konfiguracije atomov tarče. **Slika 5** prikazuje razpršitvene koeficiente v odvisnosti od atomskega števila, izračunane s simulacijami SRIM za argonov ion energije 400 eV. V trku se največ energije prenese, kadar imata oba delca zapolnjene elektronske lupine oz. sta približno krogelno simetrična. V takih primerih so trki pretežno elastični in je zato razpršitveni koeficient največji. Elementi, ki imajo hkrati zapolnjene zunanje s-, d- in f-podlupine, imajo najvišje razpršitvene koeficiente. To so elementi dvanajstega stolpca periodnega sistema (Zn, Cd, Hg) in so na **sliki 5** obarvani z rdečo barvo. Najmanjše vrednosti razpršitvenega koeficienta imajo tisti atomi, ki imajo hkrati po dva elektrona v s- in p-podlupinah (C, Si, Ge, Sn in Pb – obarvani z modro barvo na **sliki 5**) ali pa le dva



Slika 5: Razpršitveni koeficient v odvisnosti od atomskega števila za snovi v trdnem stanju. Izračuni so bili narejeni s simulacijami SRIM za razprševanje z argonovimi ioni energije 400 eV [14, 15].

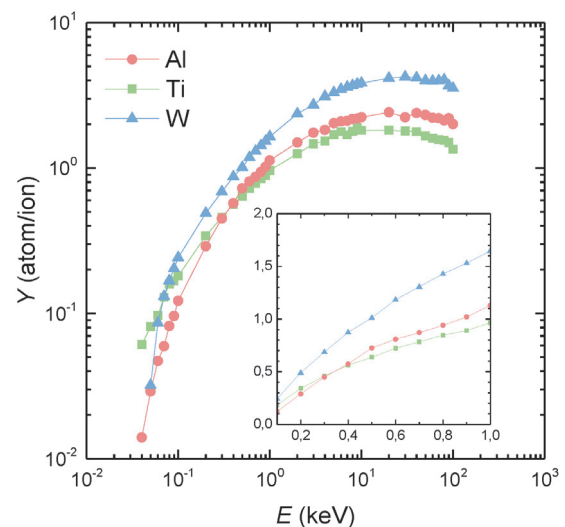
elektrona v s- in d-podlupinah (tj. Ti, Zr, Hf). Elementi v istem stolpcu periodnega sistema imajo podobne relativne vrednosti razpršitvenega koeficienta.

4.2 Odvisnost razpršitvenega koeficienta od energije in vrste vpadnih ionov

Razpršitveni koeficient kot funkcijo energije vpadnih argonovih ionov za razprševanje titana, aluminija in volframa prikazuje **slika 6**. Energija ionov mora biti večja od neke minimalne vrednosti (tj. energijskega praga razprševanja), zato da lahko atomi zapustijo snov [9]. **Tabela 1** prikazuje vrednosti najnižjih energij, potrebnih za razprševanje različnih materialov pri pravokotnem vpadu ionov inertnega plina. Prag energije za razprševanje E_{th} je odvisen od razprševane snovi in tudi od vrste vpadnega iona. Te vrednosti so za večino materialov med 15 eV in 30 eV, lahko pa segajo tudi do 100 eV, kadar masivni material razpršujemo z lahkiimi ioni (npr. razprševanje volframa z neonom). Energijski prag za razprševanje je približno enak razmerju štirikratnika vrednosti površinske vezavne energije posameznega elementa in masnega koeficienta prenosa energije [15, 16]:

$$E_{th} = \frac{4E_{sb}}{\Lambda} . \quad (12)$$

Vrednosti v **tabeli 1** smo izračunali iz zgornje enačbe in veljajo za pravokotni vpad ionov, vendar se energijski prag za razprševanje zmanjšuje z večanjem vpadnega kota ionov [17]. Spremembe so precejšnje predvsem za obstreljevanje s težjimi ioni. Teoretične vrednosti za prag razprševanja se sicer velikokrat razlikujejo od eksperimentalnih vrednosti, saj teh ni



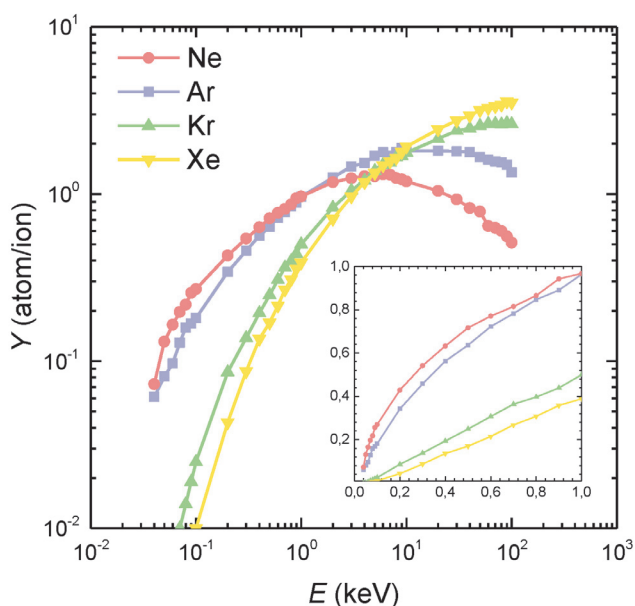
Slika 6: Razpršitveni koeficienti za titan, aluminij in volfram v odvisnosti od energije argonovih ionov, izračunani s programom SRIM. Na manjšem grafu so v linearni skali prikazani razpršitveni koeficienti za energijsko področje do 1000 eV.

preprosto izmeriti [16]. Natančnejšo enačbo za prag razprševanja, ki se bolje prilagaja eksperimentalnim vrednostim, lahko najdemo v referenci [12].

Tabela 1: Vrednosti energijskih pragov za razprševanje, ki smo jih izračunali iz enačbe (12).

	$E_{th}(\text{Ne})$ (eV)	$E_{th}(\text{Ar})$ (eV)	$E_{th}(\text{Kr})$ (eV)	$E_{th}(\text{Xe})$ (eV)
Al	13,7	14,0	18,2	23,8
Si	19,3	19,4	25,0	32,4
Ti	23,4	19,7	21,1	25,0
Fe	22,3	17,9	18,1	20,7
Ni	23,4	18,5	18,4	20,9
Cu	19,2	14,9	14,4	16,0
Mo	47,6	32,9	27,4	28,0
W	97,4	59,2	40,4	35,7

Iz odvisnosti razpršitvenega koeficienta od energije vpadnih argonovih ionov (**slika 6**) vidimo, da morajo imeti ioni vsaj nekaj sto elektronvoltov energije, da pride do znatnega razprševanja. Pri tehnikah naprševanja so energije ionov tipično v razponu med 100 eV in 1000 eV. Vrednosti razpršitvenih koeficientov v tem energijskem področju so prikazane v linearni skali na notranjem grafu **slike 6**. Pri magnetronskem naprševanju je energija ionov argona običajno med 400 eV in 600 eV. Za aluminij je vrednost razpršitvenega koeficienta pri energiji 400 eV enaka 0,57, za titan 0,56 in za volfram 0,87. Razpršitveni koeficient doseže najvišje vrednosti za ione z energijo med 10 keV in 100 keV. Pri višjih energijah se prične zmanjševati, saj ioni prodirajo globlje v notranjost snovi in manj energije prenesejo na atome, ki so bližje



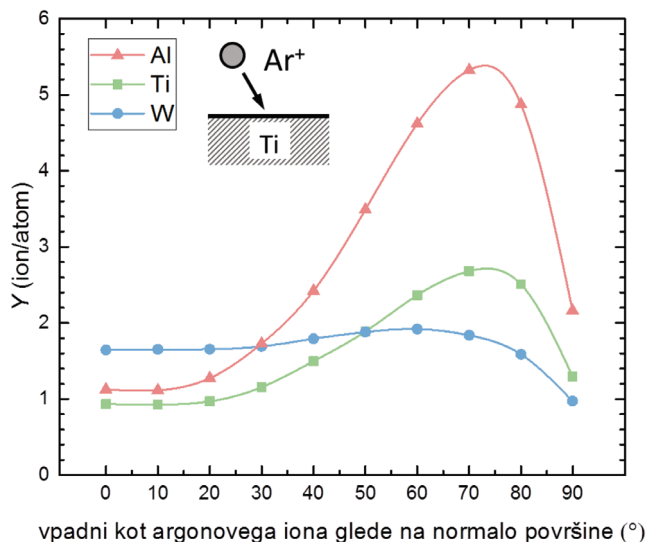
Slika 7: Razpršitveni koeficient v odvisnosti od energije vpadnih ionov za pravokotni vpad neonovih, argonovih, kriptonovih in ksenonovih ionov na titanovo tarčo. Notranji graf v linearni skali prikazuje področje do 1 keV. Izračune smo naredili s simulacijami SRIM.

površini. Vrednosti simuliranih razpršitvenih koeficientov se v nekaterih primerih lahko precej razlikujejo od eksperimentalno določenih vrednosti.

Energijsko odvisnost razpršitvenega koeficienta od vrste vpadnih ionov prikazuje **slika 7**. Prikazan je primer za razprševanje titana z različnimi ioni inertnih plinov. Opazimo lahko precejšnje razlike v razpršitvenem koeficientu glede na maso ionov. Za energije ionov pod 3000 eV je razpršitveni koeficient precej nižji, kadar titan razpršujemo s težkimi ioni, tj. kriptonom in ksenonom, kot pa če ga razpršujemo z lažjimi ioni, tj. argonom in neonom. Pri magnetronskem naprševanju, kjer je energija ionov tipično okoli 400 eV, je razpršitveni koeficient pri vpadu neonovih ionov enak 0,63, pri argonovih 0,56, pri kriptonovih pa le 0,19 ter ksenonovih le 0,14. Pri še nižji energiji, npr. 200 eV, neonov ion v povprečju izbije vsak drugi atom, argon vsak tretji, medtem ko kripton v povprečju izbije vsak 11. atom, ksenon pa le vsak 23. atom. Precejšnje razlike v izračunanih razpršitvenih koeficientih pri nižjih energijah ionov lahko lažje razumemo s pomočjo enačbe (11). Če v to enačbo vstavimo ustrezne količine, dobimo podobna razmerja med razpršitvenimi koeficienti kot iz izračunanih vrednosti s SRIM-simulacijami. Iz **slike 7** vidimo, da so v energijskem področju 5–10 keV razpršitveni koeficienti primerljivi za vse štiri vrste vpadnih ionov. Pri še višjih energijah (10–100 keV) pa se titan hitreje razpršuje s težjimi kriptonovimi in ksenonovimi ioni.

4.3 Odvisnost razpršitvenega koeficienta od vpadnega kota in energije ionov

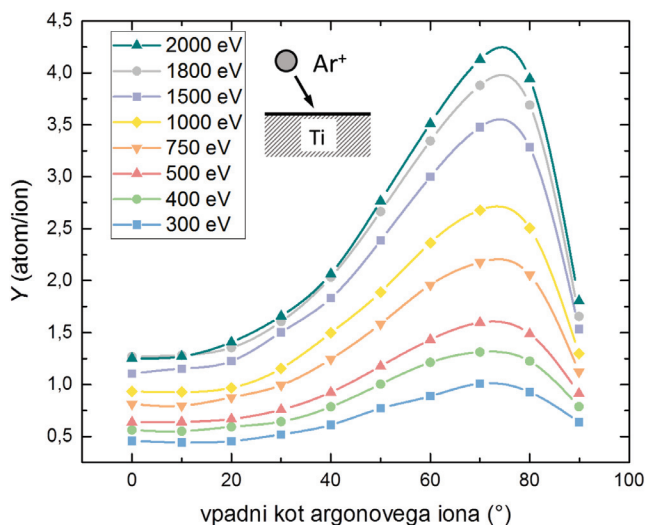
Razpršitveni koeficient je odvisen tudi od kota pod katerim ioni vpadajo na snov. **Slika 8** prikazuje razpršitveni koeficient za aluminij, titan in volfram kot funkcijo vpadnega kota (ϕ) argonovih ionov glede na normalo površine. Ion v povprečju v tarči prepotuje enako razdaljo ne glede na vpadni kot, vendar ob večjem vpadnem kotu glede na normalo ostane bližje površini tarče, zato je razpršitveni koeficient večji kot pri kotih, ki so bližje pravokotnemu vpadu iona. Globina trkovne kaskade je določena z $d = L \cos \phi$, pri pravokotnem vpadu ionov je torej $d = L$. Z večanjem vpadnega kota atomi, ki so bližje površini, pridobijo več energije preko trkovnih kaskad in je zato verjetnost, da zapustijo tarčo, večja. Pri zelo velikih vpadnih kotih postaja verjetnost, da se vpadni ion odbije od površine tarče, vedno večja. S tem se na atome tarče prenese manj energije, zato začne razpršitveni koeficient pri zelo velikih vpadnih kotih hitro padati. Za posamezne materiale in vpadne ione tako obstaja optimalni kot, pri katerem je razpršitveni koeficient največji. Ta je poleg mase atomov tarče, topografije površine in vrste ionov



Slika 8: Razpršitveni koeficient v odvisnosti od vpadnega kota ionov glede na normalo površine za aluminij, titan in volfram. Izračuni so bili narejeni s simulacijami SRIM z energijo argonovega iona 1000 eV.

odvisen tudi od energije vpadnih ionov. Za večino elementov je razpršitveni koeficient največji v področju med 65° in 80°.

Odvisnost razpršitvenega koeficienta od vpadnega kota za različne energije argonovih ionov, ki obstreljujejo titan prikazuje **slika 9**. Kotna odvisnost razpršitvenega koeficienta je primerljiva za različne energije. Najnižje vrednosti so med 0° in 20°, najvišje pa med 70° in 80° glede na normalo površine. Iz primerjave razprševanja blizu pravokotnega vpada ter blizu optimalnega kota razprševanja vidimo, da razlike v razpršitvenem koeficientu močno naraščajo z energijo ionov. Pri energiji 300 eV je razpršitveni koeficient za pravokotni vpad enak 0,46, medtem ko je pri kotu 70° enak 1,01, razlika je torej 0,55. Pri



Slika 9: Razpršitveni koeficient v odvisnosti od vpadnega kota za različne energije vpadnih argonovih ionov na titan. Izračuni so bili narejeni s simulacijami SRIM.

energiji 2000 eV pa je ta razlika precej večja. Razpršitveni koeficient pri pravokotnem vpadu je 1,25, pri kotu 70° pa 4,13, torej je razprševanje pri tem kotu več kot trikrat večje.

5 SKLEPI

V prvem delu članka (Obstreljevanje trdnih snovi z ioni: I. Teoretični opis razprševanja) smo predstavili teorijo obstreljevanja trdnih snovi z ioni. Opisali smo elastične in neelastične interakcije med ionom in atomi v snovi ter na kratko predstavili analitični opis razprševanja, ki sta ga razvila Thompson in Sigmund. Z analitično funkcijo energijske porazdelitve razpršenih atomov smo raziskali vpliv različnih parametrov na razprševanje atomov.

Drugi način opisa razprševanja atomov so računalniške simulacije, ki smo jih predstavili v tem prispevku. Te sledijo interakcijam iona v snovi in izhajanju atomov iz snovi. Predstavili smo dva pristopa, ki se uporabljata za simuliranje dinamike v snovi. Prva vrsta simulacij so simulacije molekularne dinamike, ki v kratkih časovnih korakih sledijo dinamiki vseh delcev. Računi temeljijo na Newtonovih enačbah gibanja in upoštevajo, da na gibanje posameznega delca vpliva medatomska potencial okoliških atomov. Sledenje velikemu številu atomov (več deset ali sto tisoč) zahteva precej računsko moči, zato se tovrstne simulacije uporabljajo za simuliranje manjšega števila vpadnih ionov. Simulacije te vrste redko uporabljamo za izračun povprečnih parametrov razprševanja, koristne pa so za predstavitev kompleksnega gibanja delcev v snovi in izven nje.

Povprečne parametre razprševanja, kot sta razpršitveni koeficient in energijska porazdelitev razpršenih atomov, simuliramo s preprostejšimi simulacijami binarnih trkov. Simulacije, ki temeljijo na aproksimaciji binarnih trkov in uporabljajo metodo Monte Carlo upoštevajo le interakcije med delci, ki so udeleženi v trkih. Ta simulacijski pristop je preprostejši, računsko manj zahteven in omogoča boljšo statistiko pri velikem številu vpadnih ionov. V članku smo podrobneje predstavili program SRIM, ki je zaradi preprostosti uporabe in hitrih ter natančnih izračunov najpogosteje uporabljen program za simuliranje razprševanja.

V članku smo s simulacijami SRIM izračunali vpliv energije in vpadnega kota na razpršitveni koeficient treh vrst tarč (aluminij, titan in volfram). Simulacije so pokazale, da razpršitveni koeficient narašča z energijo vpadnega iona za vse vrste tarč in za različne ione inertnih plinov, vse dokler pri energijah med 10 keV in 100 keV ne doseže najvišjih vrednosti. Prav tako razpršitveni koeficient narašča z vpadnim kotom iona. Pri večjem vpadnem kotu na-

stane trkovna kaskada bližje površini, zato je v takšnem primeru razpršenih več atomov. Pri največjih vpadnih kotih (tik pod 90°) razpršitveni koeficient pade za vse materiale, saj z veliko verjetnostjo pride do odboja vpadnega iona od površine. Kotna odvisnost razpršitvenega koeficienta tudi narašča z energijo vpadnih ionov. Razpršitveni koeficient je precej odvisen tudi od vrste razprševanega materiala. Narašča in pada periodično glede na zapolnjenost elektronskih orbital.

6 LITERATURA

- [1] N. Mahne, M. Panjan, *Vakuumist*, 40 (2020), 10
- [2] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184 (1969), 383–416
- [3] R. Behrisch, W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Springer, 2007
- [4] D. B. Graves, P. Brault, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009), 194011
- [5] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, Springer, 1991
- [6] J. Biersack, W. Eckstein, *Applied Physics A*, 34 (1984), 73–94
- [7] W. Möller, W. Eckstein, *J. Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section B*, 2 (1984), 814–818
- [8] A. Mutzke, R. Schneider, W. Eckstein, R. Dohmen, K. Schmid, U.v. Toussaint, G. Badelow, SDTrimSP Version 6.00, (2019)
- [9] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268 (2010), 1818–1823
- [10] J. P. Biersack, L. Haggmark, *Nuclear Instruments and Methods*, 174 (1980), 257–269
- [11] P. Sigmund, *Stopping of Heavy Ions: A Theoretical Approach*, Springer, 2004
- [12] Y. Yamamura, H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 62 (1996), 149–253
- [13] H. H. Andersen, H. L. Bay, *Sputtering yield measurements, v: Sputtering by particle bombardment I*, Springer, 1981, str. 145–218
- [14] D. Depla, *Magnetrons, Reactive Gases and Sputtering*, Lulu Enterprises Incorporated, 2017
- [15] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications*, Noyes Publications, 1992
- [16] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Wiley, 2000
- [17] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, J. László, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 83 (1993), 95–109