

УДК 537:533.74

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОРОГ АТОМАРНОГО И КЛАСТЕРНОГО РАСПЫЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ Cs, Rb, Na

© 2019 г. Р. Джаббарганов<sup>1</sup>, Б. Г. Атабаев<sup>1</sup>, З. А. Исаханов<sup>1</sup>, У. Б. Шаропов<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз,  
100125 Ташкент, Республика Узбекистан

\*E-mail: [utkirstar@gmail.com](mailto:utkirstar@gmail.com)

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

После доработки 29.06.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Анализируются результаты, полученные методом вторично-ионной масс-спектрометрии при ионном облучении кристаллов Si(111). Показано, что с увеличением массы бомбардирующих ионов при одинаковой энергии повышается относительный выход кластерных ионов и увеличивается пороговая энергия распыления кластеров с ростом числа  $n$ ,  $n$  – число атомов в кластере ( $n = 1–5$ ). Определены значения пороговых энергий распыления для атомов и кластеров. Сделано сравнение экспериментальных данных пороговых энергий распыления частиц данными моделирования методом молекулярной динамики.

**Ключевые слова:** вторично-ионная масс-спектрометрия, кластер, отрицательный ион, пороговая энергия.

**DOI:** 10.1134/S0207352819070047

### ВВЕДЕНИЕ

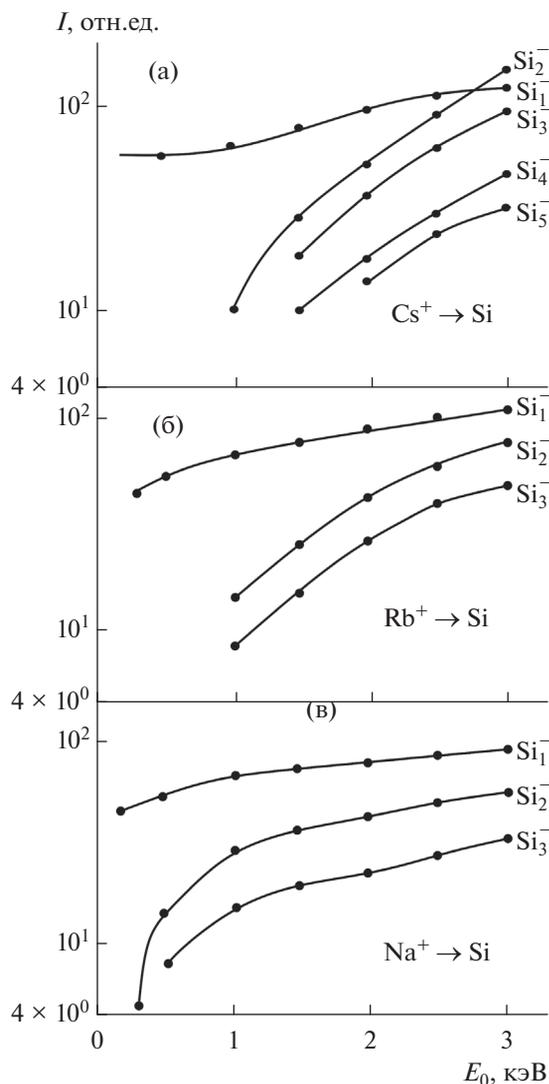
В последнее годы интенсивно исследуются заряженные и нейтральные многоатомные частицы-кластеры. Это обусловлено тем, что кластеры могут стать элементами нового направления в материаловедении – наноструктурной технологии, что способствует развитию микроэлектронной промышленности и связано с дальнейшим уменьшением размеров полупроводниковых приборов. Из обзора исследований кластерного распыления видно, что объем исследований в этой области продолжает расти. Однако до сегодняшнего дня пока еще отсутствует достаточное представление о механизме явления образования многоатомных частиц в продуктах распыления. Более того, между наиболее часто привлекаемыми моделями для объяснения эмиссии кластеров при распылении существует противоречия (рекомбинационной моделью образования кластеров [1], альтернативной моделью прямой эмиссии [2] и распыления кластеров, стимулированное дефектами на поверхности кристалла [3]). Имеющиеся экспериментальные данные по распылению кластеров не позволяют внести окончательную ясность в вопрос о том, какой из механизмов образования кластеров является доминирующим. С целью проверки справедливости и оценки роли этих моделей (в частности, рекомбинационной) в обра-

зовании кластеров, а также попытки внести некоторую ясность в существующие противоречия между моделями нами были проведены направленные экспериментальные исследования. Выполнены измерения выходов отрицательно заряженных кластерных ионов, эмитированных из кремниевой мишени Si(III) при бомбардировке поверхностей ионами различных щелочных металлов с энергией от 0.1 до 3 кэВ (рис. 1).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования эмиссии распыленных кластеров проводились на специально разработанной масс-спектрометрической установке, которая предоставила возможность получить значительную информацию об особенностях вторичной эмиссии отрицательных ионов при бомбардировке мишеней из различных материалов положительными ионами [4]. Этот выбор обусловлен тем, что методы, применяемые при исследовании отрицательно-ионного распыления твердого тела, позволяют исследовать во время одного эксперимента характеристики как ионной, так и нейтральной составляющей распыления.

Подробное описание методики вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) приводит-



**Рис. 1.** Сравнение выхода отрицательных кластерных ионов  $\text{Si}_n^-$  в зависимости от энергии первичных ионов: а – цезий, б – рубидий, в – натрий.

ся в работе [4]. Эксперимент проводился на образце кремния Si(111), КДБ-10р, ток первичных ионов составлял  $1 \text{ мкА/см}^2$ . Вакуум – порядка  $10^{-8}$  мм рт. ст. (безмасляная откачка).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения выходов кластерных ионов  $\text{Si}_n^-$  ( $n = 1-5$ ) при изменении энергии бомбардирующих ионов цезия, рубидия и натрия показывают, что кремниевая мишень распыляется в виде кластерных ионов  $\text{Si}_n^-$ , и масса бомбардирующих ионов оказывает очень существенное влияние на заселенность спектров кластерных ионов. Было установлено, что:

1) увеличение массы первичных ионов при одинаковой энергии бомбардировки повышает относительный выход многоатомных ионов, причем с увеличением  $n$  этот эффект проявляется более определенно: измеренный с идентичной чувствительностью и разрешением аппаратуры размер кластера растет с массой бомбардирующего иона;

2) если при бомбардировке кремниевой мишени ионами натрия и рубидия обнаруживается только непрерывное уменьшение выхода ионов  $\text{Si}_n^-$  с ростом значения  $n$ , то при бомбардировке кремния ионами цезия в аналогичном распределении имеется отступление от этого правила:  $\text{Si}_2^-$  ионов содержится больше, чем ионов  $\text{Si}_1^-$ .

При чувствительности используемой нами регистрирующей аппаратуры вторичные ионы, отрицательные атомарные ионы можно было регистрировать с достаточной интенсивностью даже при энергии бомбардирующих ионов  $E < 0.1 \text{ кэВ}$ . Как известно [5], при ионном облучении твердого тела определяющее влияние на физико-химические процессы в приповерхностном слое оказывают упругие потери энергии ионов. Низкоэнергетические ионы изменяют структуру подложки на глубину, большую на порядки глубины проникновения ионов, пороговая энергия такого объемного “дальнодействия” близка к порогу образования радиационных дефектов в металлах (30–60 эВ). Вместе с тем существуют предельные значения энергии бомбардирующих ионов (так называемые пороговые значения энергий  $E_n$ , ниже которых с ростом значения  $n$  как бы прекращается распыление твердого тела в виде кластерных ионов  $M_n^-$  (табл. 1)). А в диапазоне значений энергий, близких или незначительно больших пороговых, выход кластерных ионов резко возрастает с ростом энергии бомбардирующих ионов. Причем эмиссия кластеров с данным числом атомов  $n$  будет происходить с достаточной вероятностью лишь в том случае, если коэффициент распыления мишени превосходит некоторую критическую величину.

Динамика изменения выхода вторичных атомарных ионов с увеличением энергии первичных ионов резко отличается от таковой для кластерных ионов (особенно в случае эмиссии кластерных ионов из кремниевой мишени) не только при бомбардировке ионами цезия, но также и при бомбардировке ионами рубидия и натрия. Следовательно, эмиссию кластерных ионов необходимо рассматривать отдельно от эмиссии атомарных, и поэтому нормирование интенсивности кластерных ионов по отношению к интенсивности мономера в ряде работ [6] привело к кажущейся зависимости выхода кластерных ионов от энергии первичных ионов и, следовательно, к не-

верной интерпретации экспериментальных результатов. Результаты экспериментов позволяют сделать заключение о независимости нормированных выходов кластерных ионов  $Si_n^-$  от среднего значения коэффициентов распыления, что противоречит выводам рекомбинационной модели образования кластеров.

Специфическая особенность явления кластерообразования при бомбардировке исследуемых поверхностей ионами  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Na^+$  позволила нам заметить наличие пороговых энергий и изучить закономерности образования отрицательно заряженных многоатомных ионов в диапазоне значений энергий, близких к пороговым. В частности, получить определенную информацию об относительных изменениях выхода многоатомных ионов с увеличением энергии первичных ионов от 0.1 до 3 кэВ. Экспериментальные измерения выхода распыленных атомов в припороговой области энергий затруднены крайне низкой эффективностью эмиссии. В связи с тем, что экспериментальное исследование механизмов припорогового распыления является очень трудоемкой процедурой, мы попытались расчетным путем оценить пороги распыления, используя результаты работ [5, 8]. Для области припорогового распыления неприменима широко известная теория линейных каскадов [9], так как энергия оказывается недостаточной для образования каскада. Вблизи порога распыления имеет место единственный или двухстолкновительный акт, так называемая область немногих столкновений, где, как часто полагают [10], важно значение коэффициента передачи энергии:

$$g = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2, \quad (1)$$

где  $M_1$  – масса налетающей частицы,  $M_2$  – атомная масса распыленного вещества.

В теории распыления [5, 7–9] распыленными считаются атомы отдачи, преодолевшие поверхностный барьер, при этом условии распыления имеет вид:

$$E_a \cos^2 b > U_s, \quad (2)$$

где  $E_a$  – энергия атома отдачи в конце цепочки столкновений,  $U_s$  – энергия поверхностного барьера,  $b$  – угол эмиссии распыленного атома.

Пороговая энергия распыления  $E_n$  представляет собой минимальную энергию ионов, при которой возможно распыление:

$$E_n = \min [E_0(f, a, b)], \quad (3)$$

где  $E_0$  – начальная энергия иона,  $f, a$  – углы рассеяния и отдачи.

В работе [8] на основе модели нескольких парных столкновений получено аналитическое выражение, описывающее зависимость пороговой

**Таблица 1.** Значения пороговой энергии  $E_n$  (эВ) отрицательных ионных кластеров при распылении Si положительными ионами Cs, Rb, Na

Ионы	$Cs^+$	$Rb^+$	$Na^+$
Si	300	300	200
Si <sub>2</sub>	1000	1000	400
Si <sub>3</sub>	1200	1000	600
Si <sub>4</sub>	1500	–	–
Si <sub>5</sub>	2000	–	–

энергии распыления от параметров ионов и мишени с обоснованным оптимальным числом столкновений в цепочке. Полученные в этой работе кривые позволили нам путем несложных пересчетов определить пороговые энергии распыления для интересующих нас пар ион–атом мишени:

$$E_n = U_0/g(l - g) \text{ для } M_1/M_2 < 0.3, \quad (4)$$

$$E_n = 8U_0(M_1/M_2)^{2/5} \text{ для } M_1/M_2 > 0.3, \quad (5)$$

где  $U_0$  – плоский поверхностный барьер или поверхностная энергия связи.

Результаты этих расчетов представлены в табл. 2. Для кластеров Si подобные значения не были найдены, была использована поверхностная энергия связи для мономера кремния. Коэффициент передачи энергии рассчитывался только для тех распыляемых частиц, где для определения пороговой энергии распыления он необходим, т.е. где применяется формула (4). В зависимости от отношения масс налетающей и распыляемой частиц бомбардирующие ионы подразделяются на легкие и тяжелые ионы [5, 8]. В результатах по пороговым энергиям для распыления атомов при использовании формул (4), (5) видно, что пороговая энергия распыления для тяжелых ионов значительно меньше, чем для легких ионов, что согласуется с данными других исследователей [5].

При определении аналогичных порогов, делая оценки исходя из данных работы [8], видно, что при распылении легких элементов В и С эта закономерность не соблюдается, для Al и Si пороги распыления одинаковы для аргона и цезия, а для Fe и Cu порядок величины значения пороговых энергий распыления и ход зависимости от массы бомбардирующего иона не противоречат результатам табл. 2.

Как видно из экспериментальных результатов по измерению выхода отрицательных ионных кластеров (табл. 1), величина порога распыления увеличивается с увеличением массы падающего иона (в отличие от данных для выхода атомарных частиц). Очевидно, что это связано с заряженным состоянием кластерных ионов и энергией средства.

**Таблица 2.** Значения пороговых энергий для распыляемых атомов и кластеров элементов при бомбардировке их поверхности ионами Ag и Cs

Распыляемые атомы и кластеры	Атомные массы, а.е.м.	Поверхностная энергия связи, В/ат.	Коэффициент передачи энергии для Ag	Отношение масс иона и атома $M_{и}/M_{а}$		Пороговая энергия распыления [11]	
				Ag	Cs	Ag	Cs
B	11	5.81	—	3.6	12	25	15
C	12	7.36	—	3.3	11	37	23
Al	27	3.3	—	1.48	4.9	23	14
Si	28	4.64	—	1.42	4.75	28	17
Si <sub>2</sub>	56	—	—	0.7	2.325	36	22
Si <sub>3</sub>	84	—	—	0.48	1.58	42	26
Si <sub>4</sub>	112	—	—	0.35	1.19	47	30
Si <sub>5</sub>	140	—	0.69	0.28	0.95	52	32
Fe	56	4.29	—	0.7	2.375	40	24
Cu	64	4.14	—	0.6	2	34	21
Cu <sub>2</sub>	128	5.52	0.725	0.31	1.03	70	44
Cu <sub>3</sub>	192	7.07	0.57	0.2	0.69	107	66
Cu <sub>4</sub>	256	8.66	0.467	0.156	0.52	146	90
Cu <sub>5</sub>	320	10.4	0.395	0.125	0.415	191	119

Рассмотрим теперь зависимость энергетического порога распыления от величины атомов в кластере. Как видно из табл. 2, с увеличением числа атомов в кластере Cu, порог распыления увеличивается в ~5.6 раза как для ионов Cs, так и для ионов Ag. Для Si, где для всех кластеров использовалась одна и та же величина поверхностной энергии связи для мономера, происходит очень плавное увеличение порогов распыления с увеличением числа  $n$  как для Ag, так и для Cs (в 1.9 раза). Что касается значений порогов распыления, где расчет следовало бы производить по формуле (4) для легких ионов, то они не укладываются в общий ряд значений, и следует полагать, что для кластеров, в отличие от атомов, эту формулу не следует применять, из табл. 2 видно, что здесь хорошо работает формула (5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные значения пороговой энергии распыления отрицательных ионных кластеров Si показывают увеличение значения порога энергии распыления с ростом числа атомов в кластере, а также с увеличением массы первичных ионов на примере Na, Rb, Cs.

Расчеты значений пороговых энергий распыления для атомов и кластеров, показывают уменьшение пороговых энергий распыления с увеличением массы первичных ионов (Ag, Cs) и увеличение пороговых энергий распыления с ростом числа атомов в кластере (Si, Cu).

Оценка пороговых энергий распыления атомарных частиц, сделанная нами на основе компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [8], позволяет получить для легких ионов отношение масс  $M_{и}/M_{а}$  в пределах 0.6–3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джемилев Н.Х.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 28.
2. *Staundenmaier G.* // Rad. Eff. 1973. V. 13. P. 87.
3. *Шаронов У.Б., Атабаев Б.Г., Джаббарганов Р., Курбанов М.К.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 1.
4. *Абдуллаева М.К., Атабаев Б.Г., Джаббарганов Р.* // Известия АН СССР. Сер. физ. 1990. № 7. С. 1322.
5. *Плешивцев Н.В. Бажин А.И.* Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с.
6. *Умирзаков Б.Е., Ташмухаммедова Д.А., Рузибаева М.К.* // ЖТФ. 2013. Том 83. № 9. С. 146.
7. *Abdullaeva M.K., Atabaev B.G., Dzabbarganov R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 62. P. 43.
8. *Сошников И.П., Степанова М.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 8. С. 76.
9. *Зигмунд П.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1984. 336 с.
10. *Андерсен Х.Х.* Ионная имплантация и лучевая технология. Киев: Наукова Думка, 1988. 360 с.
11. *Достанко А.П., Грушецкий С.В., Киселевский Л.И.* Плазменная металлизация в вакууме. Минск: Наука и техника, 1983. 279 с.

## Energy Threshold of Atomic and Cluster Sputtering of Some Elements under Bombardment by Ions Cs, Rb, Na

R. Djabbaranov, B. G. Atabaev, Z. A. Isakhanov, U. B. Sharopov

The results obtained by the second-ion mass spectrometry method under ion sputtering of Si(111) crystals is analyzed. It is shown that with an increase in the mass of bombarding ions at the same energy, the relative yield of cluster ions increases and the threshold energy of sputtering of clusters increases with increasing number  $n$ ,  $n$  – number of atoms in the cluster ( $n = 1–5$ ). The values of the threshold sputtering energies for atoms and clusters are determined. Made comparison of the experimental data on the threshold sputtering energies of particles with the data of molecular dynamics simulation.

**Keywords:** secondary ion mass spectrometry, cluster, negative ion, threshold energy.