

МОДЕЛЬ ЭМИССИИ КВАЗИТЕПЛОВЫХ АТОМОВ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В РЕЖИМЕ НЕЛИНЕЙНЫХ КАСКАДОВ СТОЛКНОВЕНИЙ

С. Ф. Белых^{a*}, А. Б. Толстогузов^b, А. А. Лозован^a, М. Е. Алешин^a, И. А. Елантьев^a

^a МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского
109383, Москва, Россия

^b Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT)
Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica
2829-516, Caparica, Portugal

Поступила в редакцию 6 октября 2013 г.

Ионное распыление металлов и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов столкновений, когда плотность энергии, выделенной в объеме теплового пика, превышает критическую температуру среды, инициирует эмиссию «квазитепловых» атомов. Энергетический спектр таких атомов существенно смещен в область малых энергий и не описывается максвелловским распределением. В предположении о столкновительном движении распыленных атомов на отлете от мишени предложена простая модель эмиссии, в рамках которой получена аналитическая формула для расчета энергетических спектров «квазитепловых» атомов. Сравнение рассчитанных энергетических спектров атомов индия, криптона, ксенона и спектров, измеренных при ионном распылении индия и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов столкновений, показало их согласие при разумных значениях подгоночных параметров.

DOI: 10.7868/S0044451014040065

1. ВВЕДЕНИЕ

Бомбардировка металлов атомными и многоатомными ионами с энергией в кэВ-диапазоне вызывает эмиссию нейтральных и заряженных атомных частиц, молекул и кластеров [1]. Исследования распыления металлов атомными ионами, проведенные для большого числа комбинаций «бомбардирующий ион/мишень» [1–4], свидетельствуют о нетермической природе распыления. Интенсивности и энергетические спектры распыленных атомов хорошо описываются теорией линейных каскадов столкновений [5], основанной на предположении о малой плотности движущихся атомов в объеме каскада («линейный режим распыления»), и согласуются с результатами компьютерного моделирования [4]. Предполагается, что в линейном режиме распыления эмиссия кластеров реализуется в процессах одновременной передачи коррелированных импульсов группе соседних атомов, расположенных в приповерхностном слое металла [6–8].

По сравнению с атомными ионами, бомбардировка металлов многоатомными ионами с той же скоростью инициирует высокую плотность движущихся атомов в объеме каскада («нелинейный режим распыления») и приводит к нелинейному увеличению интенсивности распыленных частиц, зависящему от числа атомов в бомбардирующем ионе [9–18]. При этом интенсивности атомов и атомных ионов увеличиваются всего лишь в несколько раз, тогда как интенсивности кластеров и кластерных ионов быстро растут с числом атомов в кластере, достигая аномально высокого усиления (более чем на два порядка величины) для больших кластеров. При переходе от линейного режима распыления к нелинейному энергетические спектры атомных частиц кардинально изменяются: с ростом числа атомов в бомбардирующем ионе происходит сужение спектров и смещение их максимумов в область малых энергий [16, 18–21]. В меньшей степени подобное изменение спектров проявляется для димеров [19–21]. Спектры частиц с малой энергией не соответствуют максвелловскому распределению и для их обозначения используют термин квазитепловые частицы. Вопрос о

*E-mail: serolg@rambler.ru

природе эмиссии квазитепловых частиц до сих пор остается открытым.

Характеристики распыления, наблюдаемые при бомбардировке металлов многоатомными ионами, не описываются теорией линейных каскадов [5]. Попытки объяснения эффекта нелинейного усиления предложены в работах [22–24], в которых интенсивность распыленных атомов трактуется как сумма вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком. Под тепловым пиком понимается локальная область вблизи поверхности металла с высокой плотностью энергии, формируемая на поздних стадиях эволюции каскада ($t \sim 10^{-11}$ с), когда энергия бомбардирующего иона, распределяясь между всеми атомами в этой области, приводит к возбуждению, соответствующему «температуре» T_0 . Согласно модели «теплового пика» [23], при $T_0 < T_{cr}$ (T_{cr} — критическая температура вещества мишени), дополнительная эмиссия происходит за счет испарения атомов из области пика. В модели «свободного газового потока» [24] предполагается, что при $T_0 > T_{cr}$, вещество в объеме теплового пика претерпевает фазовый переход и превращается в плотный пар, который под действием высокого давления расширяется в вакуум, увеличивая выход распыленных атомов. Отметим, что в [23, 24] постулируется бесстолкновительное движение атомов на отлете от мишени, что исключает из рассмотрения процессы образования кластеров при ионном распылении металлов в режиме нелинейных каскадов столкновений.

В работе [24] с учетом диссипации энергии атомов при их движении в объеме теплового пика и конденсации части атомов на стенках кратера получены формулы для расчета интенсивности и энергетического спектра распыленных атомов, содержащие два подгоночных параметра — начальную температуру теплового пика T_0 и температуру кипения T_b вещества мишени при нормальном давлении. Характеристики распыления, рассчитанные по этим формулам, были сопоставлены с результатами работ [25–27], в которых было обнаружено, что при бомбардировке замороженных инертных газов (Ag, Kг, Хе) ионами Ag^+ , $Kг^+$ и $Хе^+$ с энергией 1–4 кэВ (в условиях распыления, когда $T_0 \gg T_{cr}$), интенсивность распыленных атомов на порядок величины выше, чем предсказывает теория линейных каскадов [5]. Сравнение показало, что модель [24] хорошо описывает интенсивности и энергетические спектры атомов (включая максимумы спектров при энергиях порядка 0.02 эВ) при реальных значениях параметров T_0 и T_b .

В работе [28] было найдено, что бомбардировка индия ионами Au_m^- ($m = 1-3$) с энергией 10 кэВ, инициируя возникновение тепловых пиков с $T_0 > T_{cr}$, приводит к увеличению интенсивности распыленных частиц за счет вклада квазитепловых атомов. Там же, при сравнении измеренных энергетических спектров и спектров, рассчитанных в рамках моделей [23, 24], был сделан вывод о том, что механизм эмиссии квазитепловых атомов скорее соответствует модели свободного газового потока [24], чем модели теплового пика [23]. Однако, использование в расчетах нереального значения параметра T_b (наилучшее согласие достигалось при $T_b = 700$ К, тогда как при температуре кипения индия $T_b = 2345$ К имеет место явное расхождение рассчитанных и измеренных спектров) вызывает сомнение в правильности вывода. В связи с этим возникает естественный вопрос: почему при реальных значениях подгоночных параметров модель [24] описывает характеристики распыления замороженных инертных газов и не описывает характеристики распыления металла? В работе [28] не дается ответ на этот вопрос.

На наш взгляд, постулат модели [24] о движении атомов без столкновений на отлете от металла не соответствует реальным условиям, возникающим при распылении металлов в режиме нелинейных каскадов. Действительно, при $T_0 > T_{cr}$ металл в объеме теплового пика превращается в плотный пар атомов. На начальной стадии расширения пара множественные столкновения приводят к эволюции характеристик распыленных атомов, в том числе за счет конденсации части атомов в кластеры. Столкновения прекращаются лишь на некотором удалении от металла, когда длина свободного пробега атомов превысит поперечные размеры потока пара.

Цель настоящей работы — выяснение причин появления квазитепловых атомов при ионном распылении металлов и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов столкновений. В работе проанализированы условия распыления индия отрицательными ионами Au_m^- ($m = 1-3$) с энергией 10 кэВ, при которых наблюдается эмиссия квазитепловых атомов. Предложена модель эмиссии, в рамках которой получена аналитическая формула для расчета энергетических спектров распыленных атомов. Согласно модели, столкновения и конденсация атомов в кластеры на начальной стадии расширения металлического пара вызывают смещение энергетического спектра оставшихся в потоке атомов в область малых энергий, приводя к «появлению» эмиссии квазитепловых атомов. Сравнение рассчитанных энергетических распределений атомов и экс-

периментальных данных, измеренных при ионном распылении индия и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов, показало их хорошее соответствие.

2. АНАЛИЗ УСЛОВИЙ РАСПЫЛЕНИЯ ИНДИЯ ИОНАМИ Au_m^- ($m = 1-3$) С ЭНЕРГИЕЙ 10 кэВ

В работе [28] для комбинаций 10 кэВ Au_m^- ($m = 1-3$)/In была проведена оценка начальных температур T_0 тепловых пиков с помощью соотношения

$$T_0 = \frac{S}{\pi C \rho_{\perp}^2}, \quad (1)$$

где S — ядерная тормозная способность, $C = (3/2)Nk$ — теплоемкость металла, N — плотность атомов, $\rho_{\perp} = 2R_0$ — средний латеральный размер теплового пика, k — постоянная Больцмана. При $N = 38.3 \text{ нм}^{-3}$, $\rho_{\perp} \approx 3 \text{ нм}$ [29] и значениях S , рассчитанных с помощью программы SRIM-2008 для комбинаций 10 кэВ Au_1^- /In ($S = 203 \text{ эВ/Å}$), 10 кэВ Au_2^- /In ($S = 297 \text{ эВ/Å}$) и 10 кэВ Au_3^- /In ($S = 361 \text{ эВ/Å}$), оценка дала значения T_0 равные соответственно 14600 К, 21400 К и 26000 К. Эти значения превышают величину T_{cr} (для индия $T_{cr} = 6323 \text{ К}$ [30]) и показывают, что бомбардировка индия ионами Au_m^- ($m = 1-3$) с энергией 10 кэВ инициирует нелинейный режим распыления, при котором металл в объеме теплового пика превращается в пар с плотностью атомов $N_0 \approx 38.3 \text{ нм}^{-3}$, указанными выше температурами T_0 и давлениями $P_0 \sim 10 \text{ ГПа}$.

Процессы столкновений и конденсации атомов в кластеры, протекающие при адиабатическом расширении металлического пара в вакуум, детально проанализированы в работах по исследованию лазерной абляции [31, 32], результатами которых мы далее воспользуемся. Несмотря на различие механизмов формирования тепловых пиков в приповерхностном слое металла под действием лазерного импульса и ускоренного многоатомного иона, последующая эволюция пара происходит сходным образом. В таблице приведены оценочные значения параметров пара, образуемого при облучении поверхностей молибдена и вольфрама наносекундными лазерными импульсами с удельной мощностью $10^7 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ [32] и при бомбардировке поверхности индия ионами Au^- и Au_2^- с энергией 10 кэВ. Из данных таблицы следует, что по сравнению с лазерной абляцией, ионное распыление металла в режиме нелинейных каскадов производит пар с большими значениями плотности, температуры и давления. Это дает основание

полагать, что при ионном распылении металлов процессы конденсации атомов в димеры и кластеры происходят с высокой эффективностью.

Согласно [31], на начальной стадии расширения за счет столкновений атомов на расстоянии порядка длины свободного пробега λ плотный металлический пар преобразуется в газодинамический поток частиц с максвелловским распределением по скоростям, в котором плотность атомов N и температура пара T убывают по закону

$$N = N_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad T = T_0 \left(1 + x \frac{\text{tg} \beta}{R_0} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где x — расстояние от поверхности металла, β — угол, который граница потока образует с осью симметрии конуса потока ($\beta \sim 5^\circ-15^\circ$). При расширении давление пара может превысить давление насыщенного пара при текущей температуре T , что должно приводить к конденсации избыточного числа атомов в кластеры. Оценка интенсивности выхода Y распыленных атомов индия, путем подсчета полного числа атомов в объеме теплового пика ($Y \sim \pi R_0^2 L_0 N$, где L_0 — средний пробег бомбардирующего иона в металле) при $T_0 > T_{cr}$, дала значение $Y \approx 10^3$, которое существенно превышает величину $Y \approx 42$, полученную в работе [28] для комбинации 10 кэВ Au_2^- /In. При проведении оценки вносилась поправка на пропускную способность измерительного прибора, а также предполагалось, что время выброса пара в вакуум ($t_0 = 2L_0/v \approx 10^{-12} \text{ с}$, где v — средняя скорость атомов при $T = T_0$) меньше характерного времени диссипации энергии пара в объеме теплового пика за счет теплопроводности. Явное расхождение оценочных и измеренных значений Y согласуется с данными наблюдения аномально высокой эмиссии кластеров [15, 16] и свидетельствует об эффективности процесса конденсации атомных частиц в кластеры при распылении металлов в режиме нелинейных каскадов.

Столкновения частиц в потоке прекращаются, когда $\lambda = (\sqrt{2} \pi d_0^2 N)^{-1} \sim R$ (где d_0 — диаметр атома и $R = R_0 + x \text{tg} \beta$ — радиус поперечного сечения потока пара на расстоянии x от металла). С учетом (2) и условия сохранения полного числа частиц в потоке, температура T^* , начиная с которой атомы в потоке движутся без столкновений, запишется как:

$$T^* = T_0 \left(\sqrt{2} \pi d_0^2 R_0 N_0 \right)^{-1}. \quad (3)$$

Согласно (3), для комбинаций 10 кэВ Au^- /In и 10 кэВ Au_2^- /In (при $d_0 \approx 3.12 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и $R_0 \approx 15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), получаем значения $T^* \sim 585 \text{ К}$ и

Таблица. Оценочные значения параметров пара, образуемого при облучении поверхностей молибдена и вольфрама наносекундными лазерными импульсами с удельной мощностью 10^7 Вт·см $^{-2}$ [32] и бомбардировке поверхности индия ионами Au $^+$ и Au $_2^+$ с энергией 10 кэВ

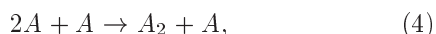
Металл/облучение	Mo (лазер)	W (лазер)	In (10 кэВ Au $_2^+$)	In (10 кэВ Au $^+$)
Температура, К	5900	7300	21400	14600
Плотность атомов N_0 , см $^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	$3.83 \cdot 10^{22}$	$3.83 \cdot 10^{22}$
Давление P_0 , Па	$2.2 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{10}$	$7.5 \cdot 10^9$

$T^* \sim 870$ К. Оценка с использованием (2) показывает, что при $\beta \approx 15^\circ$ указанные значения T^* достигаются при удалении от металла на расстояние $x^* \sim 1 \cdot 10^{-5}$ см.

Таким образом, приведенный анализ свидетельствует, что распыление индия в режиме нелинейных каскадов столкновений инициирует формирование теплового пика при $T_0 > T_{cr}$. Релаксация пика сопровождается выбросом в вакуум потока плотного металлического пара, в котором, на начальной стадии расширения, атомы претерпевают множественные столкновения, а часть атомов конденсируется в кластеры.

3. МОДЕЛЬ ЭМИССИИ КВАЗИТЕПЛОВЫХ АТОМОВ

Предположим, что начальный поток металлического пара состоит, в основном, из атомов, а двухатомные молекулы (димеры) образуются в двухэтапном процессе тройного столкновения атомов согласно схеме [31]:



где A — атом, A_2 — димер. На первом этапе, при столкновении двух атомов, образуется метастабильный комплекс, а затем, на втором этапе, комплекс сталкивается с третьим атомом, роль которого сводится к стабилизации димера путем отбора энергии конденсации. Такое предположение согласуется с данными работы [15], где было найдено, что при переходе от линейного режима распыления к нелинейному количество распыленных метастабильных комплексов увеличивается, что на опыте проявляется в усилении процессов мономолекулярной фрагментации распыленных димеров и кластеров в зоне ускорения масс-спектрометра. Следуя [31], для схемы (4) уравнение баланса димеров дается в виде

$$dN_2/dt = KN^3 - k_{dis}(T)N_2N, \quad (5)$$

где члены в правой части уравнения (5) представляют, соответственно, скорость образования димеров в столкновениях с участием трех атомов и скорость разрушения димеров при их столкновениях с быстрыми атомами, N_2 — плотность димеров, N — плотность атомов, K — константа скорости образования димера ($K \sim 10^{-32}$ см $^6 \cdot$ с $^{-1}$ [31]), $k_{dis}(T) \approx \exp(-D_2/kT)$ — константа скорости диссоциации димера, D_2 — энергия диссоциации димера. Согласно (5), для образования димеров необходима высокая плотность атомов в области нуклеации. Плотность и температура пара имеют наибольшие значения вблизи металла. Если энергия диссоциации димеров соизмерима с энергией теплового движения атомов при $T \sim T_0$, то конденсация атомов в димеры будет происходить при высоких температурах пара.

Образование димеров приводит к уменьшению числа атомов в потоке пара. Вместе с тем, вопрос о влиянии процессов нуклеации на энергетический спектр оставшихся в потоке атомов остается открытым. Исследование этого вопроса проведем в рамках модели образования димеров, сходной с той, что была развита в работах [33, 34] для описания энергетических спектров димеров и кластеров, эмитированных при распылении металла в режиме линейных каскадов.

Согласно [31], атомы в потоке пара имеют максвелловское распределение по скоростям, соответствующее текущей температуре T . В этом случае вероятность $dW_{1,2}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, T)$ того, что два атома в метастабильном комплексе имеют скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 в интервалах $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2$, запишется в виде

$$dW_{1,2}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, T) = dW_1(\mathbf{v}_1, T) dW_2(\mathbf{v}_2, T) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}\right) \times d\mathbf{v}_1 \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}_2, \quad (6)$$

где $m_1 = m_2 = m$ — масса атома. Используя закон сохранения энергии (7) и соотношение (8), перейдем к переменным \mathbf{V}_2 и \mathbf{v}_{rel} в системе центра масс

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = E_0 = M_2 V_2^2 / 2 + \mu v_{rel}^2 / 2, \quad (7)$$

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = |I| d\mathbf{V}_2 d\mathbf{v}_{rel}. \quad (8)$$

Тогда уравнение (6) примет вид:

$$dW_{1,2}(\mathbf{V}_2, \mathbf{v}_{rel}, T) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_{rel}^2}{2kT}\right) \times d\mathbf{v}_{rel} \left(\frac{M_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{M_2 V_2^2}{2kT}\right) d\mathbf{V}_2, \quad (9)$$

где $\mu = m/2$ — приведенная масса, \mathbf{V}_2 и $M_2 = 2m$ — скорость и масса димера, $E_{rel} = \mu v_{rel}^2 / 2$ — относительная кинетическая энергия атомов в димере и $|I| = 1$ — модуль якобиана. В силу изотропии движения димера $d\mathbf{V}_2 = 2\pi V_2^2 dV$ и $d\mathbf{v}_{rel} = v_{rel}^2 dv_{rel} d\mathbf{u}$ ($\mathbf{v}_{rel} = v_{rel} \mathbf{u}$, \mathbf{u} — единичный вектор вдоль \mathbf{v}_{rel} и $d\mathbf{u}$ означает интегрирование по телесному углу). Условие стабилизации комплекса запишем в виде

$$E_{rel} \leq \mu \frac{v_{rel}^2}{2} = D_2. \quad (10)$$

С учетом (10) вероятность $dW_{1,2}(V_2, \theta, T)$ найти стабильный димер со скоростью V_2 в интервале от V_2 до $V_2 + dV_2$ получим интегрированием (9) по v_{rel} в пределах от нуля до $v_{rel}^* = (2D_2/\mu)^{1/2}$, по углу ψ от нуля до 2π и по углу ϑ от ϑ_1 до ϑ_2 . Пределы интегрирования ϑ_1 и ϑ_2 определим из условия, что объединяющиеся в димер атомы движутся от поверхности металла. В этом случае проекции скоростей \mathbf{V}_2 и \mathbf{v}_{rel} на нормаль к поверхности металла должны быть:

$$\begin{aligned} V_2 \cos \theta + v_{rel} \frac{m}{M_2} \cos \vartheta &\geq 0, \\ V_2 \cos \theta - v_{rel} \frac{m}{M_2} \cos \vartheta &\geq 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где θ — угол между \mathbf{V}_2 и \mathbf{e} (\mathbf{e} — единичный вектор вдоль нормали к поверхности металла), ϑ — угол между векторами \mathbf{v}_{rel} и \mathbf{e} . Из (11) получаем пределы:

$$\cos \vartheta_1 \leq V_2 \cos \theta \left(\frac{m}{M_2} v_{rel}\right)^{-1},$$

$$\cos \vartheta_2 \geq V_2 \cos \theta \left(\frac{m}{M_2} v_{rel}\right)^{-1}.$$

Результат интегрирования (9) дается в виде

$$dW_{1,2}(V_2, \theta, T) = F_2(V_2, \theta, T) dV_2 = \frac{M_2^2 V_2^3 \cos \theta}{\pi (kT)^2} \times \exp\left(-\frac{M_2 V_2^2}{2kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{D_2}{kT}\right)\right) dV_2, \quad (12)$$

где $F_2(V_2, \theta, T)$ — распределение димеров по скоростям V_2 и углам θ .

Из (12), воспользовавшись соотношением $F_2(E_2, \theta, T) = F_2(V_2, \theta, T) / M_2 V_2$, получим распределение димеров $F_2(E_2, \theta, T)$ по кинетической энергии E_2 и углам θ :

$$F_2(E_2, \theta, T) = \frac{2E_2 \cos \theta}{\pi (kT)^2} \times \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{D_2}{kT}\right)\right). \quad (13)$$

При $\theta = 0$ формула (13) дает аксиальный энергетический спектр $F_2(E_2, T)$ димеров при температуре T . В формуле (13) множитель $G = (1 - \exp(-D_2/kT))$ определяет температурную зависимость вероятности нуклеации атомов в димеры. Например, в условиях работы [24], при $D_2 \approx 0.05$ эВ (энергия диссоциации димеров инертных газов [35]) и $T_0 \approx 4 \cdot 10^3$ К, множитель мал ($G \sim 0.05$), но увеличивается с уменьшением температуры. Это согласуется с известным фактом образования больших кластеров при инжекции инертных газов в вакуум, который широко используется для генерации интенсивных кластерных пучков в сопловых источниках [36, 37]: при расширении сквозь сопло поток газа быстро охлаждается от начальной комнатной температуры до $T^* \sim 100$ К, при которой конденсация атомов в кластеры становится эффективной ($G \sim 0.9$). В условиях работы [28], при $D_2 \approx 0.8$ эВ (энергия диссоциации In_2 [38]) и $T_0 \geq 2 \cdot 10^4$ К, множитель $G \sim 0.44$ и, следовательно, димеры эффективно образуются при высоких температурах.

Покажем, что конденсация атомов в димеры приводит к смещению энергетического спектра оставшихся в потоке атомов в область малых энергий. Для этого сравним значения наиболее вероятных энергий E^* в спектрах атомов ($E_a^* = 0.5kT$) и димеров ($E_d^* = kT$). Согласно закону сохранения энергии (7), суммарная кинетическая энергия E_0 атомов, объединяющихся в димер, должна удовлетворять условию $E_0 = D_2 + kT$ (энергия E_0 преобразуется в поступательную и внутреннюю энергии димера). Поскольку доля энергии E_0 , конвертируемая в

поступательную энергию димера, равна E/E_0 , энергетический спектр $f_d(E, T)$ атомов, участвующих в образовании димера, представим в виде

$$f_d(E, T) = f_1(E, T) \sqrt{\frac{E_2}{E_0}}, \quad (14)$$

где

$$f_1(E, T) = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

— максвелловское распределение атомов по энергии,

$$E = \frac{E_0}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} \right)$$

— средняя энергия атомов, участвующих в образовании димера. Легко показать, что интегрирование $(f_d(E, T))^2$ по величине E_{rel} в пределах от нуля до D_2 приводит вновь к формуле (13). Распределение по энергии $F_1(E, T)$ оставшихся в потоке атомов дается в виде разности

$$F_1(E, T) = f_1(E, T) \frac{N}{N_0} - f_1(E, T) \sqrt{\frac{2E}{2E + D_2}} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{D_2}{kT}\right) \right) \frac{N}{N_0}, \quad (15)$$

где отношение $N/N_0 = (T/T_0)^{3/2} = (1 + x \operatorname{tg} \beta / R_0)^{-3/2}$ учитывает уменьшение плотности атомов в адиабатически расширяющемся потоке пара по мере удаления от металла [39], а множитель в круглых скобках показывает, что число участвующих в нуклеации атомов пропорционально вероятности образования димеров.

Для согласования расчетных и измеренных спектров в формуле (15) вместо функции распределения для плотности

$$f_1(E, T) = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

используем функцию распределения для интенсивности в потоке

$$f_1 = \frac{E}{(kT)^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Столкновения и процессы нуклеации атомов в потоке пара происходят при температуре T ($T_0 \geq T \geq T^*$) и плотности атомов N ($N_0 \geq N \geq N^*$), изменяющихся в широком диапазоне значений в области нуклеации ($0 \leq x \leq x^*$). Поэтому с учетом формулы (2) распределение по энергии атомов $F_1(E)$ получим стандартным интегрированием выражения (15) по параметру $y = x \operatorname{tg} \beta / R_0$ в пределах области нуклеации:

$$F_1(E) = \frac{1}{\sqrt{kT_0} \sqrt{E}} \times \left\{ \left[\gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT^*}\right) - \gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT_0}\right) \right] - \left(A_1 \left(\frac{2E}{2E + D_2} \right)^{1/2} \left[\gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT^*}\right) - \gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT_0}\right) \right] - A_2 \left(\frac{2E}{2E + D_2} \right)^{1/2} \left(\frac{E}{E + D_2} \right)^{3/2} \times \left[\gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E + D_2}{kT^*}\right) - \gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{E + D_2}{kT_0}\right) \right] \right) \right\}, \quad (16)$$

где

$$\gamma\left(\frac{3}{2}, x\right) = \int_0^x z^{1/2} \exp(-z) dz$$

— неполная гамма-функция.

Строго говоря, при расчете спектра $F_1(E)$ необходимо учитывать вклад атомов в образование не только димеров, но димерных ионов и кластеров с различным числом атомов. Однако отсутствие в литературе информации о многообразии каналов нуклеации атомов в кластеры обусловило введение в формулу (16) подгоночных параметров A_1 и A_2 . Отметим, что в формуле (16) пренебрегается влиянием процесса нуклеации на характер изменения температуры в потоке расширяющегося пара [31]. Формула (16) представлена разностью двух членов. Первый член дает энергетический спектр атомов, сформированный за счет их столкновений на отлете от металла без учета процессов нуклеации. Второй — энергетический спектр атомов, принявших участие в процессах нуклеации. Наконец, разность двух членов описывает энергетический спектр $F_1(E)$ атомов, оставшихся в потоке пара после завершения процесса нуклеации. Таким образом, в рамках модели показано, что столкновения и процессы нуклеации атомов на начальной стадии расширения металлического пара вызывают смещение энергетического спектра оставшихся в потоке атомов в область малых энергий, приводя к «появлению» эмиссии квазитепловых атомов. Иллюстрация механизма возникновения эмиссии квазитепловых атомов при распылении металла в режиме нелинейных каскадов дается на рис. 1, где в качестве примера приведены перечисленные выше энергетические спектры, рассчитанные для атомов In по формуле (16) при произвольных значениях подгоночных параметров $T_0 = 21300$ К, $T^* = 1160$ К, $A_1 = 1$ и $A_2 = 0.2$. Для сравнения, на рис. 1 приведены также максвелловские распределения, соответствующие темпера-

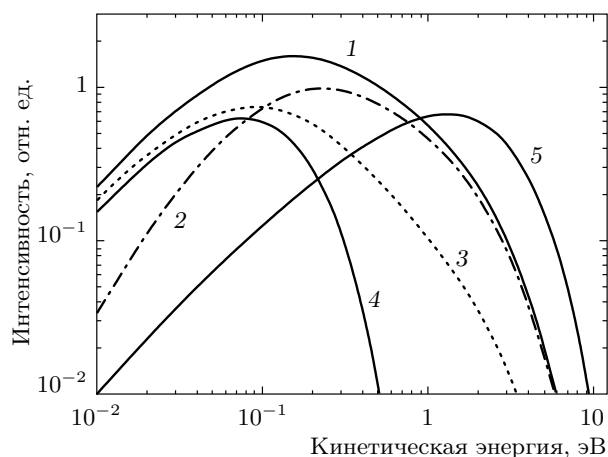


Рис. 1. Иллюстрация механизма возникновения эмиссии квазитепловых атомов при распылении металла в режиме нелинейных каскадов: 1 — энергетический спектр атомов, сформированный в столкновениях на отлете от металла без учета процессов нуклеации, 2 — энергетический спектр атомов, участвующих в образовании димеров, 3 — энергетический спектр $F_1(E)$ атомов, оставшихся в потоке пара после завершения процесса нуклеации, 4 и 5 — максвелловские распределения, соответствующие температурам T_0 и T^* . Спектры 1–3 рассчитаны по формуле (16) при произвольных значениях подгоночных параметров: $T_0 = 21300$ К, $T^* = 1160$ К, $A_1 = 1$ и $A_2 = 0.2$

турам T_0 и T^* . На рисунке видно, что энергетический спектр $F_1(E)$ квазитепловых атомов In расположен в области малых энергий, а значение наиболее вероятной энергии в спектре не превышает долей электронвольт. При этом форма и расположение спектра $F_1(E)$ существенно отличаются от таковых для максвелловских распределений.

4. СРАВНЕНИЕ РАССЧИТАННЫХ И ИЗМЕРЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ КВАЗИТЕПЛОВЫХ АТОМОВ

На рис. 2 приведены энергетические спектры квазитепловых атомов In, измеренные для комбинаций 10 кэВ Au⁻/In и 10 кэВ Au₂⁻/In [28], а также спектры атомов In, рассчитанные в модели свободного газового потока [24] при значениях параметров (соответственно $T_0 = 9000$ К, $T_b = 650$ К и $T_0 = 18000$ К, $T_b = 700$ К), обеспечивающих наилучшее согласие с экспериментальным результатом (см. формулу (4) и рис. 8 в работе [28]), и те же спектры, рассчитанные по формуле (16) при $T_0 = 9000$ К, $T^* = 650$ К и $T_0 = 18000$ К, $T^* = 700$ К. Отметим, что измерен-

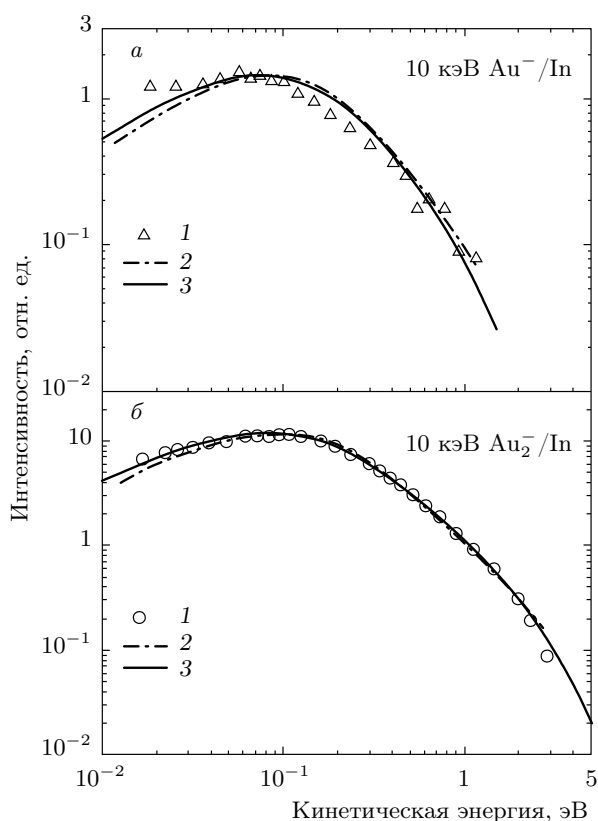


Рис. 2. Энергетические спектры квазитепловых атомов In: а) 1 — спектр, измеренный для комбинации 10 кэВ Au⁻/In [28], 2 — спектр, рассчитанный в модели свободного газового потока [24] при $T_0 = 9000$ К и $T_b = 650$ К, 3 — спектр, рассчитанный в предлагаемой модели при $T_0 = 18000$ К, $T^* = 700$ К, $A_1 = 1.05$ и $A_2 = 0.14$; б) 1 — спектр, измеренный для комбинации 10 кэВ Au₂⁻/In [28], 2 — спектр, рассчитанный в модели свободного газового потока [24] при $T_0 = 18000$ К и $T_b = 700$ К, 3 — спектр, рассчитанный в предлагаемой модели при $T_0 = 18000$ К, $T^* = 700$ К, $A_1 = 1.01$ и $A_2 = 0.1$

ные энергетические спектры относятся к атомам In, распыленным в режиме нелинейных каскадов столкновений. Такие спектры представляют собой разность спектров, измеренных при бомбардировке индия ионами 10 кэВ Au⁻ и 5 кэВ Au⁻ и, соответственно, 10 кэВ Au₂⁻ и 5 кэВ Au⁻ (для комбинации 5 кэВ Au⁻/In распыление происходит в режиме линейных каскадов столкновений) [28]. Используемые в расчетах значения $T^* = 650$ К и $T^* = 700$ К отличаются от соответствующих параметров, рассчитанных по формуле (3), меньше чем на 20%. Значения $A_1 \approx 1$ и $A_2 \approx 0.1$ подбирались так, чтобы обеспечить согласие рассчитанных и экспериментальных результатов. Сравнение данных на рис. 2 показывает, что

модель описывает измеренные энергетические спектры квазитепловых атомов In, в том числе положение максимумов в этих спектрах при энергии около 0.1 эВ. Более того, модель правильно воспроизводит температурную зависимость спектров: при меньшей температуре T_0 наблюдается большее смещение спектра в область малых энергий.

В настоящей работе основное внимание уделено развитию и тестированию модели, предложенной для описания эмиссии квазитепловых атомов при ионном распылении металлов в режиме нелинейных каскадов столкновений. Вместе с тем, мы расширили область тестирования и, помимо металла (индия), применили модель для описания энергетических спектров атомов, распыленных при бомбардировке замороженных инертных газов (Kr и Xe) ионами Kr^+ и Xe^+ с энергией 3 кэВ [27]. Поскольку криптон и ксенон имеют низкие значения T_{cr} (соответственно 209 К и 289 К [35]), бомбардировка замороженных инертных газов даже атомными ионами с энергией порядка килоэлектронвольт инициирует возникновение тепловых пиков с температурами $T_0 \gg T_{cr}$. Согласно данным [27], в этих условиях бомбардировки интенсивность распыленных атомов на порядок величины больше, чем предсказывает теория линейных каскадов столкновений [5].

На рис. 3а приведены энергетический спектр атомов криптона, измеренный при бомбардировке ионами Xe^+ [27], спектры, рассчитанные в рамках модели свободного газового потока [24] (при значениях параметров $T_0 = 2480$ К, $T_b = 120$ К) и теории линейных каскадов столкновений [5], а также результирующий спектр, представляющий собой сумму вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком. Для удобства сравнения на рис. 3б отдельно приведены спектры, рассчитанные в рамках модели свободного газового потока и по формуле (16) настоящей работы при $T_0 = 2480$ К, $T^* = 232$ К, $A_1 = 1.1$ и $A_2 = 0.14$. Аналогичным образом на рис. 4а приведены энергетический спектр атомов ксенона, измеренный при бомбардировке ионами Kr^+ [27], спектры, рассчитанные в рамках модели свободного газового потока [24] (при значениях параметров $T_0 = 820$ К, $T_b = 165$ К) и теории линейных каскадов столкновений [5], а также результирующий спектр. На рис. 4б приведены спектры, рассчитанные в рамках модели свободного газового потока и по формуле (16) при $T_0 = 820$ К, $T^* = 81$ К, $A_1 = 0.4$ и $A_2 = 0.08$. Данные рис. 3а и 4а взяты из работы [24] (см. рис. 4, формулы (30), (35) и (40), а также таблицу, содержащую значения использованных в расчетах параметров). Использован-

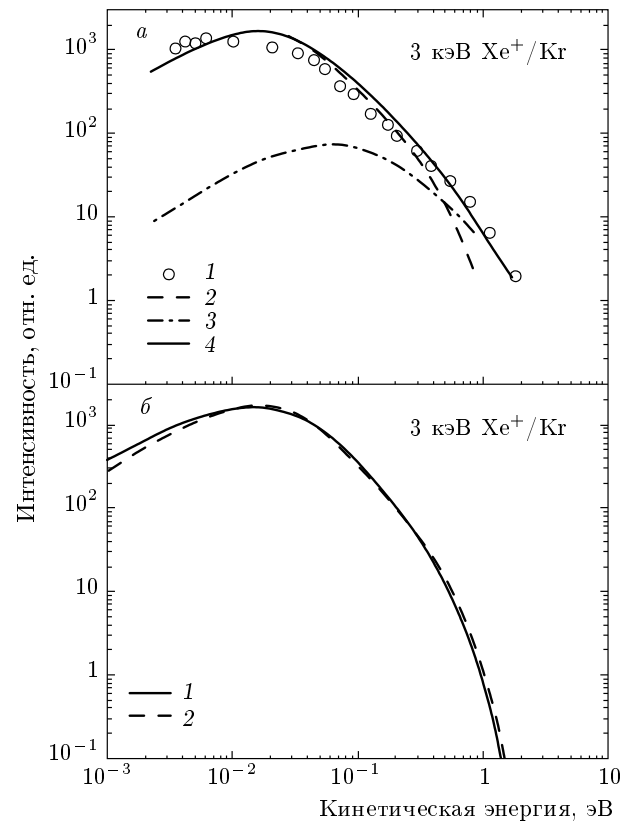


Рис. 3. Энергетические спектры квазитепловых атомов криптона: а) 1 — спектр, измеренный для комбинации 3 кэВ Xe^+/Kr [27], 2 — спектр, рассчитанный в рамках модели свободного газового потока [24] при значениях параметров $T_0 = 2480$ К, $T_b = 120$ К, 3 — спектр, рассчитанный в рамках теории линейных каскадов столкновений [5], 4 — результирующий спектр, представляющий собой сумму вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком; б) 1 — спектр, рассчитанный по формуле (16) настоящей работы при $T_0 = 2480$ К, $T^* = 230$ К, $A_1 = 1.1$ и $A_2 = 0.14$, 2 — спектр, рассчитанный в модели свободного газового потока [24] при $T_0 = 2480$ К и $T_b = 120$ К

ные при расчетах значения $T^* = 232$ К и $T^* = 81$ К отличаются от соответствующих параметров, вычисленных по формуле (3), меньше чем на 50%. Величины A_1 и A_2 подбирались так, чтобы обеспечить наилучшее согласие спектров, рассчитанных в рамках столкновительной модели и модели свободного газового потока. Сравнение данных рис. 3б и рис. 4б показывает, что указанные спектры практически совпадают. Небольшие различия спектров в области малых энергий таковы, что согласие с экспериментальными спектрами только улучшается, если в резуль-

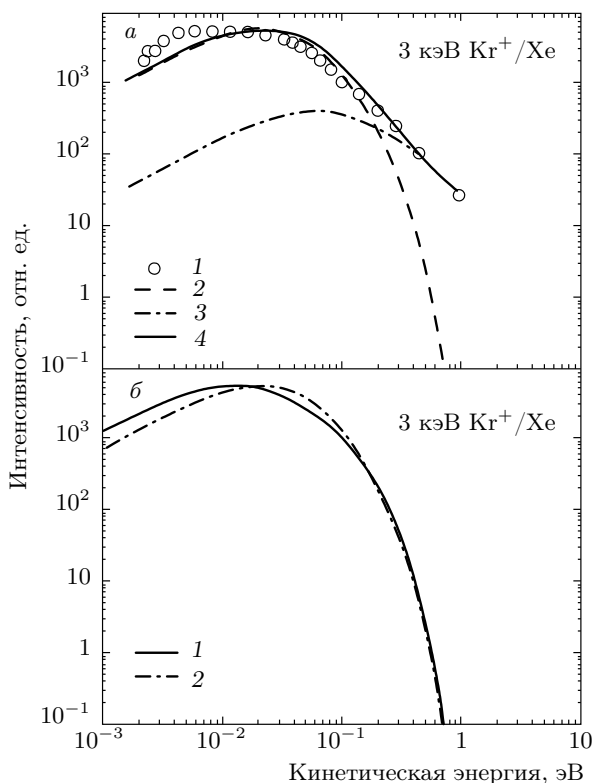


Рис. 4. Энергетические спектры квазитепловых атомов ксенона: *а)* 1 — спектр, измеренный для комбинации 3 кэВ Kr^+/Xe [27], 2 — спектр, рассчитанный в модели свободного газового потока [24] при значениях параметров $T_0 = 820$ К, $T_b = 165$ К, 3 — спектр, рассчитанный в рамках теории линейных каскадов столкновений [5], 4 — результирующий спектр, представляющий собой сумму вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком; *б)* 1 — спектр, рассчитанный по формуле (16) настоящей работы при $T_0 = 820$ К, $T^* = 81$ К, $A_1 = 0.4$ и $A_2 = 0.08$, 2 — спектр, рассчитанный в модели свободного газового потока [24] при $T_0 = 820$ К и $T_b = 165$ К

тирующих спектрах вместо спектров, полученных в модели свободного газового потока, использовать спектры, рассчитанные в рамках столкновительной модели.

Таким образом, тестирование, проведенное для различных случаев распыления (ионное распыление индия и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов столкновений), показало, что столкновительная модель правильно воспроизводит энергетические спектры квазитепловых атомов, включая различное положение максимумов в этих спектрах (примерно 0.1 эВ для атомов индия и около 0.02 эВ для атомов криптона и ксенона).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов работы [28] показал, что бомбардировка индия ионами Au_m^- ($m = 1-3$) с энергией 10 кэВ инициирует формирование тепловых пиков с температурой $T_0 > T_{cr}$. В этих условиях металл в объеме теплового пика превращается в плотный пар (состоящий, в основном, из атомов), который под действием высокого давления адиабатически расширяется в вакуум, формируя эмиссию распыленных частиц. Особенность распыления металлов в режиме нелинейных каскадов — появление эмиссии квазитепловых атомов, энергетические спектры которых смещены в область малых энергий и не описываются максвелловским распределением. Для объяснения причин возникновения эмиссии квазитепловых атомов предложена простая модель, основанная на предположении о столкновительном движении атомов на отлете от металла. Согласно модели, на начальной стадии расширения потока металлического пара, столкновения и конденсация части атомов в димеры (и в кластеры с различным числом атомов) приводят к уменьшению начального числа атомов в потоке и вызывают смещение энергетического спектра оставшихся в потоке атомов в область малых энергий, приводя к «появлению» эмиссии квазитепловых атомов. В этом контексте эмиссию квазитепловых атомов можно рассматривать в качестве индикатора эффективности процессов нуклеации атомов в кластеры в расширяющемся потоке металлического пара: чем сильнее смещен энергетический спектр квазитепловых атомов в область малых энергий и чем меньше интенсивность таких атомов, тем эффективнее протекают процессы нуклеации. В рамках модели получена аналитическая формула для расчета энергетических спектров распыленных атомов. Тестирование модели, проведенное для случаев ионного распыления индия и замороженных инертных газов в режиме нелинейных каскадов столкновений, показало, что рассчитанные и измеренные энергетические спектры квазитепловых атомов практически совпадают при разумных значениях подгоночных параметров.

В заключение отметим, что полученные результаты представляют интерес для технологии нанесения покрытий и при разработке нового поколения распылительных источников атомных и кластерных ионов, а предложенная модель несет в себе возможности дальнейшего применения для описания процессов, происходящих при ионном распылении металлов в режиме нелинейных каскадов столкновений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания в части проведения научно-исследовательских работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sputtering by Particle Bombardment, Issue 1*, ed. by R. Behrisch, Springer, Berlin (1981).
2. *Sputtering by Particle Bombardment, Issue 2*, ed. by R. Behrisch, Springer, Berlin (1983).
3. *Sputtering by Particle Bombardment, Issue 3*, ed. by R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer, Berlin (1991).
4. *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, ed. by R. Behrisch and W. Eckstein, Springer, Berlin (2007).
5. P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
6. G. Betz and W. Husinsky, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 177 (2004).
7. V. I. Matveev, S. F. Belykh, and I. V. Veryovkin, *J. Tech. Phys.* **69**, 64 (1999).
8. S. F. Belykh, V. I. Matveev, I. V. Veryovkin et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **155**, 409 (1999).
9. Y. Le Beyec, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **174**, 101 (1998).
10. A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw et al., *Phys. Rev. A* **6**, 022902 (2001).
11. S. F. Belykh, I. S. Bitensky, D. Mullaev et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **129**, 451 (1997).
12. A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **252**(19), 6482 (2006).
13. A. V. Samartsev and A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **252**(19), 6474 (2006).
14. M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis* **39**, 634 (2007).
15. S. F. Belykh, U. K. Rasulev, A. V. Samartsev et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **136**, 773 (1998).
16. S. F. Belykh, B. Habets, U. Kh. Rasulev et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **164–165**, 809 (2000).
17. S. F. Belykh, A. P. Kovarsky, V. V. Palitsin et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **209**, 141 (2001).
18. С. Н. Морозов, У. Х. Расулев, *Письма в ЖТФ* **29**, 77 (2003).
19. С. Н. Морозов, У. Х. Расулев, *ЖТФ* **79**, 115 (2009).
20. I. V. Veryovkin, S. F. Belykh, A. Adriaens et al., *Appl. Surf. Sci.* **231–232**, 101 (2004).
21. I. V. Veryovkin, S. F. Belykh, A. Adriaens et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **219–220C**, 215 (2004).
22. R. Kelly, *Surf. Sci.* **90**, 280 (1979).
23. P. Sigmund and C. Claussen, *J. Appl. Phys.* **52**, 990 (1981).
24. H. M. Urbassek and J. Michl, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **22**, 480 (1987).
25. D. E. David, T. F. Magnera, R. Tian et al., *Radiat. Eff.* **99**, 247 (1986).
26. R. Pedrys, R. A. Haring, A. Haring et al., *Phys. Lett. A* **82**, 371 (1981).
27. R. A. Haring, R. Pedrys, A. Haring et al., *Nucl. Instrum. Methods Sect. B* **4**, 40 (1984).
28. A. Samartsev, A. Duvenbeck, and A. Wucher, *Phys. Rev. B* **72**, 115417 (2005).
29. M. Lindenblatt, R. Heinrich, A. Wucher et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 8643 (2001).
30. М. М. Мартынюк, *ЖФХ* **57**, 810 (1983).
31. Б. М. Смирнов, *УФН* **164**, 665 (1994).
32. Б. М. Смирнов, *УФН* **173**, 609 (2004).
33. G. P. Konnen, A. Tip, and A. E. De Vries, *Radiation Effects* **21**, 269 (1974).
34. G. P. Konnen, A. Tip, and A. E. De Vries, *Radiation Effects* **26**, 23 (1975).
35. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2000).
36. L. Valyi, *Atom and Ion Sources*, John Wiley & Sons, London (1977), p. 429.
37. А. Ю. Карпенко, В. А. Батулин, *J. Nano- and Electronic Physics* **4**, 04015 (2012).
38. G. Balducci, G. Gigli, and G. Meloni, *J. Chem. Phys.* **169**, 4384 (1998).
39. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, Наука, Москва (1983).