

多成分靶优先溅射的蒙特-卡罗计算

潘正瑛 陈建新 吴士明 霍裕昆

复旦大学原子核科学系, 上海, 200433

1989 年 3 月 17 日收到

基于两体碰撞近似, 本文用蒙特-卡罗方法研究离子轰击多成分靶引起的溅射. 计算了 1keV, 10keV 的氢离子和氦离子入射引起多成分、无定型靶表面总溅射产额和部分溅射产额; 溅射粒子的能谱、角分布和深度来源分布. 并计算了择优溅射引起材料表面组分相对浓度的变化. 结果还表明, 离子轰击多成分靶时, 碰撞效应足以引起优先溅射, 它是造成靶表面各种成分相对浓度变化的重要因素.

PACC: 7920N; 6180J; 6140; 5220H

一、引 言

离子轰击固体靶可引起表面溅射, 其结果造成材料表面损伤. 靶表面的损伤程度用溅射产额 Y 表示, 它定义为每个入射离子轰击产生的平均靶粒子数. 近 10 年来, 多成分靶的溅射研究受到人们的重视^[1]. 它对薄膜样品的分析、聚变堆材料的辐照损伤及溅射机制的研究都有重要意义. 按线性级联理论预估, 多成分靶中第 i 种元素的溅射产额(部分溅射产额)除了与样品中该元素的相对含量有关外, 还与元素的质量及表面结合能有关. 对两成分靶, 两种元素的溅射产额 Y_1 与 Y_2 之比可近似表示为^[1]

$$\frac{Y_1}{Y_2} \approx \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{2m} \left(\frac{U_{02}}{U_{01}} \right)^{1-2m}. \quad (1)$$

式中 m 为势参数 ($0 \leq m < 1$), 入射离子能量较低时, m 值较小. $c_1, c_2, M_1, M_2, U_{01}, U_{02}$ 分别为靶中两种成分的百分含量、质量数和表面结合能. 从(1)式看出, 离子轰击多成分靶时, 质量小且表面结合能小的元素将优先溅射. 溅射的选择性继而引起靶材料表面浓度的改变. 实验发现, 低能 (0.3—3keV) 轻离子轰击化合物或合金时, 导致靶中轻元素含量减少^[1,2], 其结果将改变靶的表面性质.

本文基于两体碰撞模型, 参考“TCIS”程序^[3]和“TRIM”程序^[4], 用蒙特-卡罗方法研究离子轰击多成分靶引起的溅射. 计算了 1keV, 10keV 的氢离子、氦离子轰击多成分靶产生的部分溅射产额和总溅射产额; 溅射粒子的能谱、角分布和逃逸深度分布. 并计算了溅射引起 WC 表面组分浓度的改变, 与实验结果符合较好.

二、计 算 模 型

在两体碰撞近似 (binary collision approximation) 中, 入射离子和级联原子在固体

靶中的轨迹由一系列准弹性原子-原子碰撞确定;离子和级联原子的能量损失包括与核的弹性散射能量转移(核损失)和与电子的非弹性散射(电子能量损失)两部分。对复成分靶,电子能量损失用布喇格公式计算。入射离子与靶原子的相互作用为托马斯-费密势的 Moliere 展开^[4]。用经典力学公式计算散射角。

离子(I)与靶元素(J)的最大碰撞参数与靶中(J)元素的浓度及经典碰撞截面有关

$$P_{\max}(I, J) = 1 / \left(\pi^{1/2} \left\{ \sum_l D_l \left(\frac{\sigma(I, l)}{\sigma(I, J)} \right)^{3/2} \right\}^{1/3} \right). \quad (2)$$

式中 D_l 为样品中 l 元素的数密度(个/ $\text{\AA}^3$), $\sigma(I, J)$ 为元素 I 与 J 的经典碰撞截面

$$\sigma(I, J) = k_N \frac{E_I E_J}{(E_I^{1/3} + E_J^{1/3})^{1/2}} \frac{(M_I + M_J)}{M_I E_I}. \quad (3)$$

式中 k_N 为比例系数, E_I 为碰撞离子的能量。每次碰撞的碰撞参数由随机抽样确定

$$P(I, J) = \sqrt{\xi} P_{\max}(I, J). \quad (4)$$

式中 ξ 为(0—1)间均匀分布的随机数。在两次碰撞间,离子的运动轨迹假定为直线,其飞行自由程为

$$l(I) = \tau(I) \ln \xi. \quad (5)$$

式中 $\tau(I)$ 为平均飞行自由程。

$$\tau(I) = 1/\pi \left[\sum_J D_J P_{\max}^2(I, J) \right]. \quad (6)$$

对多元素靶, I 离子与 J 元素的碰撞几率 $PD(I, J)$ 与靶中 J 元素的百分含量及碰撞截面有关

$$PD(I, J) = \frac{c_J \sigma(I, J)}{\sum_l c_l \sigma(I, l)}. \quad (7)$$

每次碰撞前抽一个随机数 ξ , 由 ξ 与 $PD(I, J)$ 的比较确定 I 离子与靶中何种元素发生碰撞。

溅射产额的计算中采用了平面表面势垒模型,当粒子的法向动能大于表面势垒,该靶粒子即溅射。对于化合物靶,表面势能为^[5]

$$U_0(A) = \Delta U_f(AB) + \Delta U_s(A). \quad (8)$$

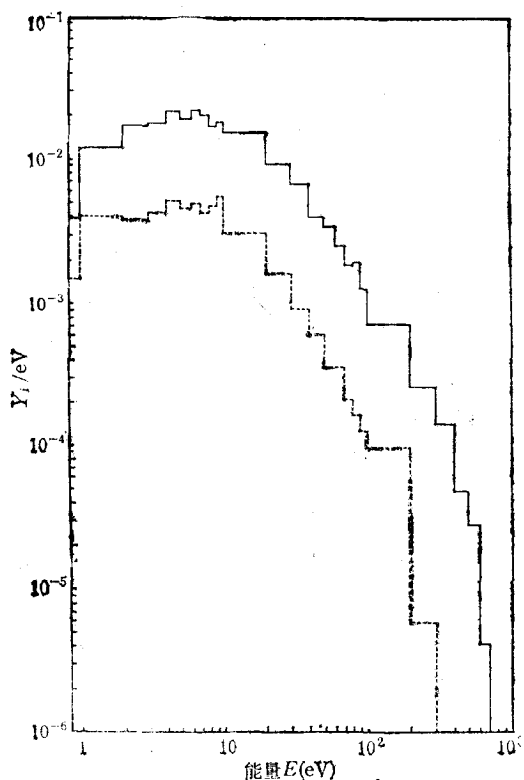
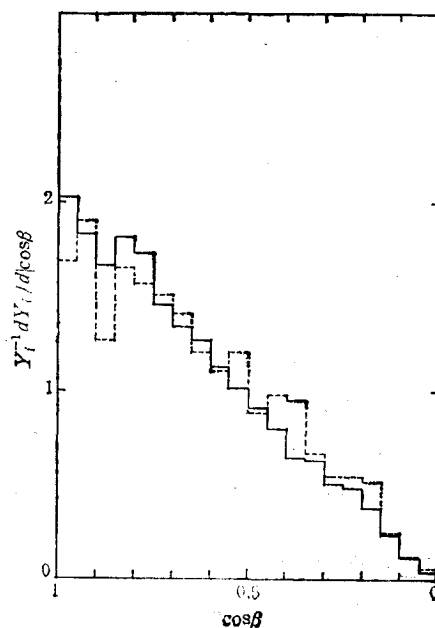
式中 $\Delta U_f(AB)$ 为 AB 分子的形成热, $\Delta U_s(A)$ 为 A 元素的升华能,当分子的形成热较元素的升华能小得多,取纯元素的升华能为表面势能。对合金靶,取纯元素的升华能为表面势能。该简化模型中,忽略了表面浓度对表面势能的影响。

三、计算结果与讨论

所有计算在 VAX11/750 和 MICRO VAX-II 机上进行,入射离子数从 5000 到 20000 个不等。计算中选用了几种不同类型的靶: 1) TaC 靶,两种元素 Ta 和 C 的表面势能接近但质量差较大,主要研究优先溅射中的质量效应; 2) WC 靶,除了两成分的质量差外,表面势能的差别也较前者大; 3) 铁素体 1Cr_{17} ($\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}$) 和镍基耐蚀合金

表 1 不同入射条件下蒙特-卡罗方法计算的部分溅射产额

入 射 条 件	表面结合能 (eV)	部分溅射产额	溅射产额比
1keV Ne $\xrightarrow{0^\circ}$ TaC	$U_0(\text{Ta}) = 8.10$ $U_0(\text{C}) = 7.37$	$Y(\text{Ta}) = 0.13$ $Y(\text{C}) = 0.75$	$Y(\text{Ta})/Y(\text{C}) = 0.15/0.85$
1keV He $\xrightarrow{30^\circ}$ TaC	$U_0(\text{Ta}) = 8.10$ $U_0(\text{C}) = 7.37$	$Y(\text{Ta}) = 2.12 \times 10^{-2}$ $Y(\text{C}) = 1.06 \times 10^{-1}$	$Y(\text{Ta})/Y(\text{C}) = 0.17/0.83$
1keV He $\xrightarrow{30^\circ}$ WC	$U_0(\text{W}) = 8.90$ $U_0(\text{C}) = 7.37$	$Y(\text{W}) = 2.1 \times 10^{-2}$ $Y(\text{C}) = 1.2 \times 10^{-1}$	$Y(\text{W})/Y(\text{C}) = 0.15/0.85$
1keV He $\xrightarrow{70^\circ}$ Ta _{0.75} C _{0.25}	$U_0(\text{Ta}) = 8.10$ $U_0(\text{C}) = 7.37$	$Y(\text{Ta}) = 6.9 \times 10^{-2}$ $Y(\text{C}) = 7.5 \times 10^{-2}$	$Y(\text{Ta})/Y(\text{C}) = 0.48/0.52$
1keV He $\xrightarrow{30^\circ}$ W _{0.82} C _{0.18}	$U_0(\text{W}) = 8.90$ $U_0(\text{C}) = 7.37$	$Y(\text{W}) = 2.5 \times 10^{-2}$ $Y(\text{C}) = 2.6 \times 10^{-2}$	$Y(\text{W})/Y(\text{C}) = 0.49/0.51$
10keV Ne $\xrightarrow{0^\circ}$ Cr _{0.08} Ni _{0.75} Mo _{0.17}	$U_0(\text{Cr}) = 4.10$ $U_0(\text{Ni}) = 4.44$ $U_0(\text{Mo}) = 6.82$	$Y(\text{Cr}) = 0.33$ $Y(\text{Ni}) = 3.06$ $Y(\text{Mo}) = 0.57$	$Y(\text{Cr}):Y(\text{Ni}):Y(\text{Mo})$ $= 0.085:0.785:0.145$

图 1 溅射 Ta, C 粒子的能量分布 1keV, Ne 轰击 TaC, 入射角 $\alpha_{in} = 0^\circ$; ——为 C 粒子; ----为 Ta 粒子图 2 溅射 Ta, C 粒子的角分布 (β 为极角) 入射条件同图 1

$0\text{Cr}_{17}\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{16}(\text{Cr}_{0.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Mo}_{0.17})$, 主要研究辐照引起的表面溅射对材料表面成份的影响。

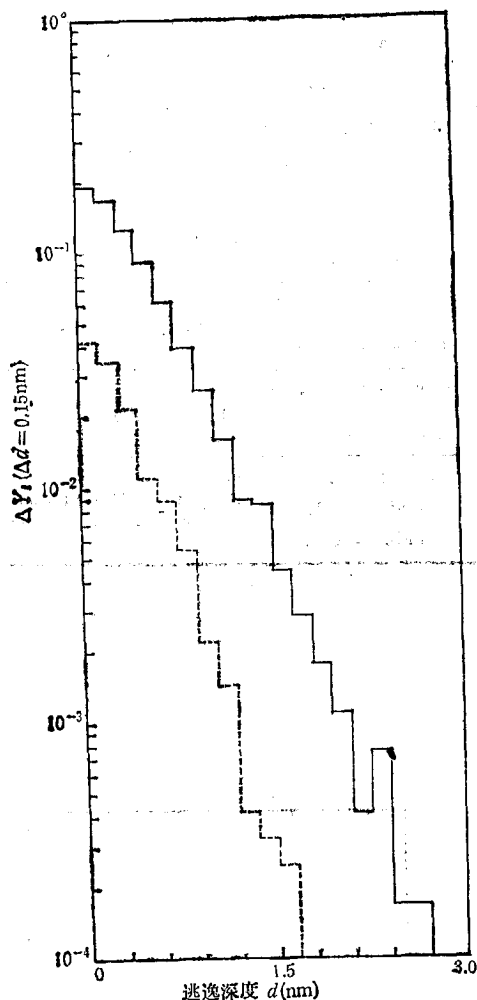


图3 溅射粒子的逃逸深度分布, ΔY_i 是在 $\Delta d = 0.15\text{nm}$ 间隔内逃逸的溅射 $c(\text{Ta})$ 粒子数; 入射条件同图1

1. 部分溅射产额

表1给出了氦离子和氖离子轰击不同类型靶的溅射产额, 并给出轰击前靶中各元素的相对含量。从表1中看出, 部分溅射产额的比值明显偏离靶材料中元素的相对含量。其偏离程度与元素的质量及表面势能密切相关, 与TaC相比, WC中C的优先溅射更明显。

2. 溅射粒子的能谱、角分布和深度来源分布

入射条件为: $1\text{keV Ne} \xrightarrow{\alpha_{\text{in}}=0^\circ} \text{TaC}$, 靶的平均密度为 $DD = 13.9\text{g/cm}^3$ 。图1示出溅射的Ta和C粒子的能谱, 它与单元素靶的能谱类似, 溅射粒子主要分布在几十电子伏以下的低能区。

溅射粒子的角分布如图2所示, 角分布呈现 $\cos\beta$ 规律^[4] (β 为极角), 即角分布与表面含量关系不大。轻粒子(C)的分布为过 $\cos\beta$ 分布, 重粒子(Ta)的分布为弱 $\cos\beta$ 分布, 与线性级联理论一致, 即在较大的极角, 重粒子的相对产额略偏高些。

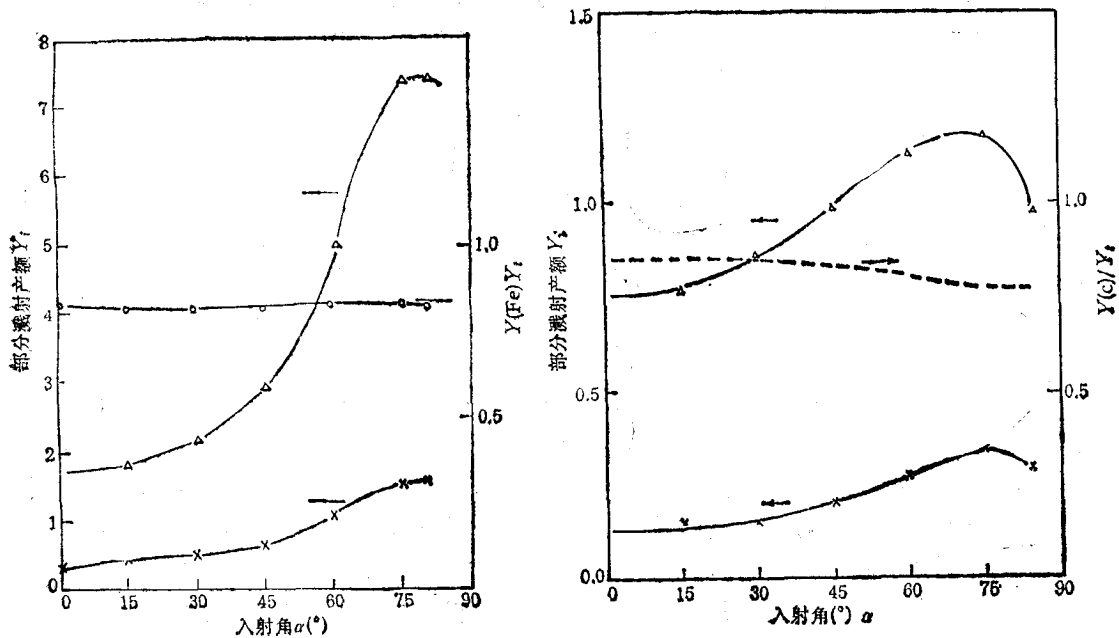
图3示出溅射粒子的深度来源分布。从图3中看出, 溅射粒子主要从近表面的第一至第三原子层内逃逸。质量越大的粒子越是从近表面层逃逸。将靶厚从 3.0nm 增加到 10.0nm , 溅射产额几乎不变, 所以溅射主要改变材料的表面性质。

3. 溅射产额与人射角的关系

图4分别示出 10keV Ne 离子入射至铁铬合金 ($\text{Cr}_{0.17}\text{Fe}_{0.83}$) 靶(a) 和 1keV Ne 离子入射到 TaC 靶(b) 得到的部分溅射产额与人射角(入射方向与表面法线方向的夹角)的关系曲线。由于斜向入射时, 初级入射离子对溅射的贡献迅速增加, 因此, 随着入射角的增大, 溅射产额 Y_i 迅速增加。从图4中看出, 相对产额随入射角变化微弱。它表明, 优先溅射和表面相对浓度的改变与轰击离子的人射方向关系不大。

4. 表面平衡浓度计算

由于溅射的选择性, 样品中质量小、表面结合能小的元素优先溅射, 其结果是表面轻元素(如 TaC 和 WC 中的 C) 的相对浓度减小。随着其相对浓度的减小, 该元素的相对溅射产额也会相应减小, 直到两成分的相对溅射产额 (Y_i/Y_j) 相等, 即达到平衡。溅射产额



(a) Δ 为 $Y(Fe)$; $\times$ 为 $Y(Cr)$; $\bullet$ 为 $Y(Fe)/Y_t$; (b) Δ 为 $Y(C)$; $\times$ 为 $Y(Ta)$; ---- 为 $Y(C)/Y_t$

图 4 溅射产额与入射角的关系 Y_i 为各元素的部分溅射产额; Y_t 为总溅射产额

相等时的表面浓度称为表面平衡浓度。在模拟计算中,我们考虑了该动力学效应,改变靶元素的相对含量和相应的密度,计算不同浓度时的溅射产额,直到两种元素的部分溅射产额 Y_i 相等,用以估算样品受轰击溅射后的表面平衡浓度。一般来说,靶表面的浓度是随深度改变的,但是对不太高的人射离子能量,溅射离子主要来自表面第一至第三原子层,即对溅射重要的仅是很薄的表面层。模拟计算得到的表面浓度可以与实验测量的表面浓度改变进行比较。图 5 示出氦离子轰击 TaC 靶的表面平衡浓度计算:随着 Ta 相对浓度的增加, $Y(Ta)$ 增加,而 $Y(C)$ 减小, $Y(Ta) = Y(C)$ 对应的样品浓度, Ta 的相对含量 $c(Ta) = 0.78$ 即轰击后的表面平衡浓度。

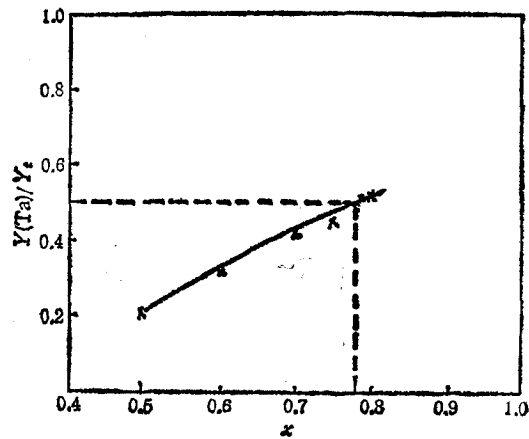


图 5 相对溅射产额与成份百分含量的关系
1keV 4He 轰击 Ta_xC_{1-x} , 入射角 $\alpha_{in} = 70^\circ$

表 2 列出 1keV 氦离子轰击 WC 靶后的表面浓度,还给出本文模拟计算结果, TRIM 计算结果和实验观察值。计算值和实验测量值接近,略高于实验值。主要原因是实验测量是表面超过 $10 \text{ \AA}$ 的平均效应,而溅射计算仅与更薄的表面层有关。此外,表面粗糙、吸附等其它因素尚未考虑在内。表面平衡浓度对应的溅射产额可与实验溅射产额比较。表 2 中同时给出模拟计算的相应于平衡浓度的溅射产额与实验测量值比较。

表 2 $1\text{keV He}^{30^\circ} \rightarrow \text{WC}$ 表面 W 的平衡浓度 $c(\text{W})$ 及表面平衡浓度对应的总溅射产额 Y_t

	本文模拟结果	TRIM ^[1]	实验 ^[3]
平衡相对浓度 $c(\text{W})$	0.83	0.87	0.78
溅射产额 Y_t	5.9×10^{-2}	6×10^{-2}	4×10^{-2}

计算结果表明, 由于优先溅射, 材料表面重元素及表面结合能大的元素相对含量增加, 例如对 TaC, 溅射后的浓度比 $c(\text{Ta}):c(\text{C}) \approx 4:1$ 与溅射前的相对含量 1:1 有很大差别, 又如 CrNiMo 合金钢受离子辐照后, 表面 Mo 的含量会明显增加, 必然会影响材料的表面性质。

文献 [1] 谈到离子轰击引起表面成分的改变有三种不同的机制: (1) 优先溅射; (2) 辐照引起的表面偏析; (3) 级联碰撞引起的反冲混合。反冲混合必将导致靶内整体浓度的改变, 为此我们还计算了级联碰撞引起的靶内原子迁移过程。结果发现, 在所研究的能量范围, 与表面溅射相比, 反冲混合引起的质量输运几乎可以忽略。计算结果还表明, 二体碰撞效应导致的优先溅射可以定量解释化合物 WC 靶表面成分相对浓度的改变。对合金靶, 表面偏析是改变表面成分相对含量的重要机制^[1], 本文的计算尚未考虑辐照引起的表面偏析的影响, 包括辐照引起的表面偏析后, 表面成分的改变会有区别。我们正在研究一个同时考虑表面偏析和优先溅射的模形, 以研究合金靶的溅射。

863 高技术科学基金资助的课题。

- [1] P. Sigmund, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B27** (1987), 1.
- [2] B. Baretzky *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B18** (1987), 496.
- [3] 崔福斋, 清华大学学报, **25**(1985), 48.
- [4] J. P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys.*, **34** (1984), 73.
- [5] W. Eckstein and J. P. Biersack, *Appl. Phys.*, **A37** (1985), 95.

MONTE CARLO CALCULATION OF PREFERENTIAL SPUTTERING IN MULTI-COMPONENT TARGET

PAN ZHENG-YING CHEN JIAN-XIN WU SHI-MING HUO YU-KUN

Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 17 March 1989)

ABSTRACT

Based upon the binary collision approximation (BCA), the Monte Carlo methods are employed to study sputtering of multi-component amorphous targets. Total and partial sputtering yields, energy and angular distribution and the escape depth distribution of sputtered particles are given. The changes of surface concentrations are also studied. The results indicate that the collisional effect may account for the preferential sputtering, which plays an important role in surface composition changes due to ion bombardment.

PACC: 7920N; 6180J; 6140; 5220H