

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Температурные зависимости коэффициента распыления при облучении газовыми кластерными ионами. Численное моделированиеА. Е. Иешкин,^{1,а} А. Д. Завильгельский,^{1,2} М. Е. Беляев,¹ А. В. Назаров²¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

Поступила в редакцию 19.04.2022, после доработки 29.04.2022, принята к публикации 13.05.2022.

С помощью численного моделирования методом молекулярной динамики исследованы температурные зависимости коэффициента распыления меди кластерными ионами аргона в диапазоне температур от 300 К до 1100 К (0.8 температуры плавления). Кластеры аргона с фиксированной энергией 10 кэВ имели размеры от 50 до 500 атомов. Обнаружено, что с ростом размера кластера, то есть с уменьшением удельной энергии его атомов, зависимость коэффициента распыления от температуры становится более выраженной. Проведено сравнение результатов с моделью тепловых пиков.

Ключевые слова: газовые кластерные ионы, ионное распыление, коэффициент распыления, компьютерное моделирование, молекулярная динамика.

УДК: 538.971, 539.211. PACS: 79.20.-m, 36.40.-c.

ВВЕДЕНИЕ

Температура мишени является одним из параметров, определяющих условия взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью твердых тел. В качестве эффектов, связанных с изменением температурных условий ионного облучения, можно привести изменение темпа создания радиационных дефектов, изменение характера ионно-индуцированного нанорельефа за счет стимуляции диффузии [1, 2], интенсификацию процесса химического распыления [3].

Величина коэффициента распыления Y бесструктурной мишени в линейном режиме атомных столкновений (то есть при использовании не слишком тяжелых ионов с энергиями прядка единиц и десятков килоэлектронвольт) практически не зависит от температуры [4]. Экспоненциальный рост коэффициента распыления вблизи температуры плавления, обнаруженный Нельсоном и интерпретированный им как проявление тепловых пиков [5], был позже объяснен уменьшением массы мишени за счет ее испарения. Дальнейшие эксперименты такую зависимость не подтвердили.

Тем не менее, существенное изменение коэффициента распыления при увеличении температуры мишени возможно. Например, в случае распыления монокристалла при совпадении направления падения ионов с одним из главных кристаллографических направлений (т.е. в режиме каналирования) увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов приводит к уменьшению каналирования. Другими словами, увеличение температуры приводит к уменьшению «прозрачности» кристалла, в результате чего ионы теряют энергию ближе к поверхности и распыление возрастает [6]. Еще одним фактором, приводящим

к изменению Y с температурой, может быть фазовый переход, связанный с перестройкой кристаллической структуры [7] или изменением магнитных свойств [8] мишени.

Одним из способов исследования процессов, происходящих при взаимодействии ускоренных ионов с веществом, является компьютерное моделирование. В [9] методом молекулярной динамики исследовалось распыление меди ионами меди с энергиями 0.5–5 кэВ при различных температурах для объяснения характера электрического пробоя в сверхвысоких полях в вакуумных ускоряющих системах. Заметного влияния температуры на коэффициент распыления и его угловые зависимости в этой работе обнаружено не было. В другом исследовании, также выполненном методами молекулярной динамики [10], было показано отсутствие влияния температуры на коэффициент распыления серебра ионами аргона с энергией 12.6 кэВ, однако было обнаружено увеличение выхода низкоэнергетических кластерных ионов с ростом температуры. Последнее интерпретировалось как проявление тепловых пиков. Заметное изменение коэффициента распыления медных кластеров низкоэнергетическими ионами аргона с температурой было описано в [11].

Тепловые пики — области, в которых, в отличие от линейных каскадов столкновений, существенная часть атомов находится в движении, — могут возникать при облучении мишеней тяжелыми и кластерными ионами [12]. Теоретически распыление из тепловых пиков рассматривалось, например, в рамках моделей потока газа [13] или испарения из высокотемпературной области пика [14]. Отметим, что, хотя зачастую экспериментально наблюдавшиеся в соответствующих условиях изменения коэффициента распыления в зависимости от температуры

^а E-mail: ieshkin@physics.msu.ru

интерпретировались как свидетельство тепловых пиков, в работе [15] в рамках модели испарения из области пика было показано, что зависимость $Y(T)$ достаточно слабая.

При распылении газовыми кластерными ионами, в отличие от классического случая распыления атомарными ионами, вещество кластера не проникает вглубь мишени, и вся энергия такого иона выделяется в небольшой области. Это приводит к созданию локализованной сильно разогретой области, из которой и происходит распыление. Хотя в принципе в таком распылении могут участвовать различные механизмы, в [16] с помощью компьютерного моделирования было показано, что энергетические спектры распыленных кластерными ионами частиц хорошо описываются распределениями, предлагаемыми моделью тепловых пиков [14]. Эти спектры также были близки к экспериментально измеренным распределениям вторичных ионов по энергиям [17].

В настоящей работе методами молекулярной динамики исследовалось влияние температуры на коэффициент распыления меди газовыми кластерными ионами Ag_n^+ различных размеров n с фиксированной энергией $E_0 = 10$ кэВ. Результаты такого моделирования имеют ценность как для понимания фундаментальных процессов, происходящих при взаимодействии кластерных ионов с веществом, так и для оптимизации решения прикладных задач, таких как травление или сглаживание поверхности кластерными ионами [18].

1. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование взаимодействия пучка газовых кластерных ионов аргона с поверхностью меди проводилось с помощью метода молекулярной динамики. Для проведения моделирования использовался прикладной пакет PARCAS MD [19]. Моделирование осуществлялось для кластеров Ag_n с энергией 10 кэВ и размерами n от 50 до 500 атомов. Направление удара кластера соответствовало направлению нормали к поверхности Cu (111). Ячейка моделирования имела размеры $130 \times 75 \times 18$ элементарных ячеек и содержала 1 053 100 атомов. Такие размеры были выбраны достаточно большими для рассеивания энергии из области взаимодействия и исключения влияния границ. Периодические граничные условия применялись в боковых направлениях x и y для моделирования объемной мишени.

Три нижних атомных слоя вдоль оси z были зафиксированы, чтобы предотвратить перемещение ячейки моделирования вдоль этой оси. Термостат Берендсена [20] был применен на границах, чтобы позволить лишнему теплу покинуть ячейку моделирования. Время моделирования варьировалось от 6 до 16 пс в зависимости от размера кластера и температуры мишени.

Для описания взаимодействия между атомами инертных газов Ag–Ag использовались потенциалы Леннарда–Джонса. Для взаимодействия Cu–Cu использовались потенциалы, полученные методом погруженного атома (EAM) [21]. Для описания

взаимодействия Ag–Cu использовались универсальные отталкивающие потенциалы Циглера–Бирсака–Литтмарка (ZBL).

Подготовка мишени проводилась следующим образом. Сначала мишень генерировалась при 0 К, при этом размеры ячейки моделирования составляли $33.4 \times 33.4 \times 11.3$ нм³. Затем производился постепенный нагрев мишени до целевой температуры с использованием термостата Берендсена с периодическими граничными условиями во всех направлениях. При этом для обеспечения теплового расширения решетки в процессе нагрева применялся также баростат Берендсена. Затем баростат и периодические граничные условия в направлении z были отключены для релаксации поверхности при целевой температуре.

Для каждого размера кластера производилась серия от 10 до 25 расчетов для получения достаточной статистики для расчета коэффициента распыления. Прицельный параметр удара для каждого расчета в серии случайным образом варьировался в пределах размера одной элементарной ячейки решетки мишени. Коэффициент распыления рассчитывался как среднее число распыленных атомов на один падающий кластер.

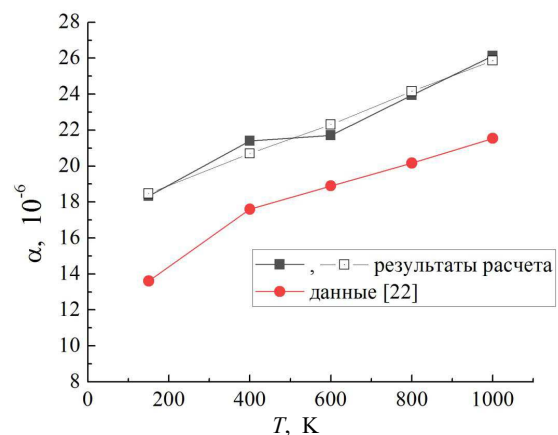


Рис. 1. Рассчитанные температурные зависимости коэффициента теплового расширения меди α для двух взаимно перпендикулярных направлений в сравнении с данными [22]

С целью проверки корректности релаксации мишени при заданной температуре были определены коэффициенты теплового расширения α для двух взаимно перпендикулярных направлений. На рис. 1 приведены значения α для этих направлений вместе с данными [22]. Видно, что рассчитанный коэффициент теплового расширения не только близок к экспериментальным значениям, но и повторяет их функциональную зависимость от температуры.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При распылении атомарными ионами (например, ионами аргона Ag^+) масса иона фиксирована, и в одних и тех же условиях эксперимента величина коэффициента распыления определяется только энергией

ионов. В случае использования кластерных ионов возникает еще одна переменная величина — размер кластера. Значения коэффициента распыления Y медной мишени с температурой 300 К кластерами Ag_n с фиксированной энергией 10 кэВ и различными размерами n приведены в таблице. Отметим сильную зависимость Y от n . Действительно, с увеличением размера кластера энергия, приходящаяся на каждый атом (E/n), начиная с некоторого n становится слишком мала, чтобы привести к значительному распылению. С другой стороны, коэффициент распыления кластерами, содержащими $n = 50$ атомов аргона, составил 196, что существенно больше, чем коэффициент распыления меди атомарным аргоном при данной энергии ($Y = 5$).

Часто рассматривают зависимость удельного коэффициента распыления Y/n от удельной энергии E/n , что позволяет говорить об универсальной кривой, описывающей коэффициент распыления кластерами различных размеров [23, 24]. Важно понимать, что на самом деле такая кривая может считаться универсальной только для достаточно больших кластеров. Например, известные энергетические зависимости коэффициента распыления атомарными ионами ($n = 1$) далеки от универсальной кривой, а в [25] показано, что удельный коэффициент распыления значительно меняется с размером кластеров при $n = 1 - 4$ и фиксированной удельной энергии. Кроме того, в случае кластерных ионов заметно распыление при удельных энергиях, меньших, чем пороговая энергия распыления атомными ионами (около 20 эВ для комбинации аргон–медь), что говорит также о существенной нелинейности процесса.

Поскольку на сегодняшний день экспериментальные данные о коэффициентах распыления кластерными ионами различных размеров имеются только для небольшого количества материалов, в таблице приведены величины удельного коэффициента распыления золота по данным [23]. Можно считать, что они достаточно близки к значениям для медной мишени [26]. Видно, что эти значения хорошо соответствуют полученным нами при моделировании, особенно если учесть, что метод чувствителен к выбору потенциалов межатомного взаимодействия, и на его основе не стоит делать выводов о точном количественном значении характеристик рассматриваемого процесса. Однако метод позволяет рассмотреть процессы единичных соударений во времени, что практически недоступно в эксперименте, и на основе такого рассмотрения сделать выводы о функциональной форме различных зависимостей

Кроме того, в использованном для моделирования взаимодействия $Ag-Cu$ потенциале ZBL отсутствует часть, соответствующая притяжению. Поэтому в случае больших кластеров (маленького E/n) коэффициент распыления, определенный нашим методом, может быть недооценен, так как отсутствие притяжения усиливает вклад эффекта множественных столкновений (то есть атомы, налетающие первыми, сильнее рассеиваются).

Рассмотрим теперь температурную зависимость коэффициента распыления. Как было указано во Введении, в режиме линейных каскадов атомных

столкновений заметная зависимость известна только при наличии ориентационных эффектов или вблизи фазовых переходов. В модели тепловых пиков, описывающей нелинейный режим распыления, влияние температуры было рассмотрено теоретически Зигмундом и Шимонски [15]. Они выделили два временных этапа распыления: начальный этап испарения из горячего пика и продолжительный этап испарения на поздней стадии взаимодействия. Второй этап вносит заметный вклад только при перекрытии пиков, создаваемых отдельными ионами, то есть при очень значительных плотностях тока. Количество атомов, эмитированных на первом этапе, зависит от температуры мишени T_a следующим образом:

$$Y(T_a) \sim \frac{1}{U^2} \left(1 + \frac{T_a}{T_0}\right)^4 g\left(\frac{U}{k(T_0 + T_a)}\right), \quad (1)$$

где $g(\xi) = (1 + \xi) \exp(-\xi) - \xi^2 E_1(\xi)$, E_1 — эллиптический интеграл, U — энергия связи атома на поверхности (для меди $U = 3.55$ эВ), T_0 — начальная температура ядра пика. Как и следует ожидать, наиболее заметной зависимостью коэффициента распыления от температуры мишени становится при небольших температурах ядра пика, то есть когда эти температуры сопоставимы.

В [16] для оценки начальной температуры ядра пика T_0 , создаваемого кластерным ионом, было предложено использовать выражение

$$kT_0 = \frac{4 E N_c}{3 n N_s}, \quad (2)$$

то есть считать, что энергия кластера передается полусферической области мишени с радиусом, равным радиусу кластера. Здесь N_c и N_s — атомные плотности вещества кластера и мишени соответственно. При этом T_0 уменьшается с увеличением размера кластера n , поскольку его энергия распределяется по большей области. Такая оценка хорошо описывала энергетические распределения распыленного кластерами вещества.

Такой подход позволяет найти зависимость коэффициента распыления от температуры для заданной энергии и размера кластера. Зависимость для $n = 500$ приведена на рис. 2. Этот размер кластера — наибольший из использованных при моделировании, то есть T_0 для него будет наименьшей, а зависимость Y от температуры — наиболее ярко выраженной. По формуле (2) kT_0 составляет 7.6 эВ ($T_0 = 88000$ К), а изменение Y в рассмотренном диапазоне температур, в соответствии с формулой (1), — около 5%.

На рис. 2 приведены также данные, полученные в результате компьютерного моделирования. При малых размерах кластеров ($n=50$, $n=100$) зависимость от температуры отсутствует в пределах погрешности. Зависимость становится более выраженной с увеличением размера кластера. Коэффициент распыления для каждого из размеров кластеров монотонно растет с температурой. При размере $n=250$ увеличивается в 2 раза с увеличением температуры мишени от 300 К до 1100 К, а при размере $n=500$ коэффициент распыления увеличивается в 4 раза.

Таблица. Полученные значения коэффициента распыления меди кластерами Ag_n с энергией $E = 10$ кэВ при температуре $T = 300$ К

n	E/n	$Y (T=300 \text{ К})$	Y/n	Y/n [23] (для золота)
50	200	196	3.9	2.7
100	100	97	1.0	1.1
250	40	33	0.13	0.21
500	20	4	0.008	0.04

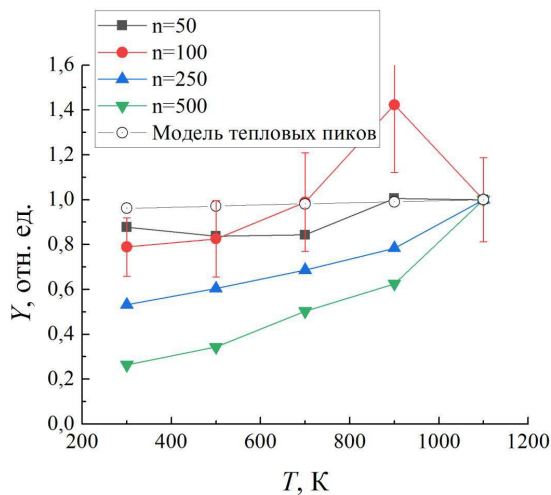


Рис. 2. Коэффициенты распыления Y меди кластерами Ag_n при различных температурах. Данные нормированы на $Y(T=1100 \text{ К})$. Также приведены данные расчета в модели тепловых пиков по формулам (1), (2) для $n=500$

Более выраженная зависимость коэффициента распыления от температуры для кластеров большего размера хорошо согласуется с приведенными выше рассуждениями. Однако изменение величины коэффициента распыления с температурой при фиксированном n существенно более значительно, чем предсказывает модель испарения из теплового пика. По этой модели рост коэффициента распыления в 4 раза реализуется при гораздо более низких температурах ядра $T_0 = 5500$ К. Такие значительные различия могут быть связаны как с плохой применимостью модели тепловых пиков к случаю распыления кластерными ионами в целом, так и с недооценкой в рамках этой модели испарения на поздней стадии пика (напомним, что формула (1) описывает только раннюю стадию). Исследованию временных характеристик распыления кластерными ионами при различных температурах будут посвящены наши дальнейшие исследования. Подчеркнем также, что столь существенное изменение коэффициента распыления с температурой позволяет рассчитывать и на экспериментальное обнаружение такого эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование распыления меди кластерами аргона при различных температурах мишени и различных размерах кластеров методами молекулярной динамики. При малых размерах кластеров ($n=50$, $n=100$) температура слабо влияет на коэффициент распыления. При больших размерах

($n=250$, $n=500$) коэффициент распыления значительно увеличивается с ростом температуры мишени от комнатной до $0.8T_{пл}$. Этот рост существенно больше, чем предсказывает модель испарения из тепловых пиков (около 5% для $n=500$). Согласно результатам моделирования Y увеличивается в 2 раза при распылении кластерами, состоящими из 250 атомов, и в 4 раза при распылении 500-атомными кластерами.

Таким образом, абсолютная величина коэффициента распыления уменьшается с ростом размера кластера (то есть с уменьшением его удельной энергии). При этом уменьшается начальная температура области мишени, возбужденной ускоренным кластером; эта температура становится сопоставимой с температурой окружающей мишени T_a , что и обуславливает более резкую зависимость коэффициента распыления от T_a для кластеров больших размеров.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-10224, <https://rscf.ru/project/21-79-10224/>

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chan W.L., Chason E. // *J. Appl. Phys.* 2007. **101**, 121301.
- Киреев Д.С., Иешкин А.Е., Шемухин А.А. // *Письма в ЖТФ.* 2020. **46**, № 9, С. 3. (Kireev D.S., Ieshkin A.E., Shemukhin A.A. // *Tech. Phys. Lett.* 2020. **46**, № 5. P. 409.)
- Behrish R. *Sputtering by Particle Bombardment II*. Berlin Heidelberg: Springer, 1983.
- Behrlich R., Eckstein W. *Sputtering by Particle Bombardment*. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- Nelson R.S. // *Philos. Mag.* 1965, **11**, P. 291.
- Elich J.J. Ph., Roosendaal H.E., Onderdelinden D. // *Radiat. Eff.* 1971 **10**, P. 175.
- Sarholt-Kristensen L., Johansen A., Johnson E., Chernysh V.S. // *Nucl. Instrum. Meth.* 1983. **209–210**, P. 543.
- Юрасова В.Е., Черныш В.С., Кувакин М.В., Шелякин Л.Б. // *Письма в ЖЭТФ.* 1975. **21**, № 3. С. 197. (Yurasova V.E., Chernysh V.S., Kuvakin M.V., Shelyakin L.B. // *JETP Letters.* 1975. **21**, №3, P. 88)
- Metspalu T., Jansson V., Zadin V., Avchaciov K. et al. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2018. **415**, P. 31.
- Muramoto T. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2009. **267**, P. 3232.
- Пугина Е.В., Корнич Г.В., Бетц Г. // *ФТТ.* 2007. **49**, № 3. С. 552. (Pugina E.V., Kornich G.V., Betz G. // *Phys. Solid State.* 2007. **49**, P. 580.)
- Behrlich R. *Sputtering by Particle Bombardment I*. Berlin Heidelberg: Springer, 1981.

13. Urbassek H.M., Michl J. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 1987. **22**, P. 480.
14. Sigmund P., Claussen C. // *J. Appl. Phys.* 1981. **52**, P. 990.
15. Sigmund P., Szymonski M. // *Appl. Phys. A.* 1984. **33**, P. 141.
16. Ieshkin A.E., Nazarov A.V., Tatarintsev A.A., Kireev D.S. // *Surf. Coatings Technol.* 2020. **404**, 126505.
17. Иешкин А.Е., Татаринцев А.А., Киреев Д.С., Бачурин В.И. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2021. **47**, № 8. С. 25. (Ieshkin A.E.; Tatarintsev A.A.; Kireev D.S.; Bachurin V.I. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2021. **47**, № 5. P. 381.)
18. Николаев И.В., Коробейщиков Н.Г., Роечко М.А., Гейдт, П.В. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2021. **47**, № 6. С. 44. (Nikolaev I.V., Korobeishchikov N.G., Roenko M.A., Geydt P.V. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2021. **47**, P. 301.)
19. Nordlund K. // *Comput. Mater. Sci.* 1995. **3**, P. 448.
20. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. **81**, P. 3684.
21. Sabochick M.J., Lam N.Q. // *Phys. Rev. B.* 1991. **43** P. 5243.
22. Wang K., Reeber R. // *High Temp. Mater. Sci.* 1996. **35**. P. 181.
23. Seah M.P. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. **117**, P. 12622.
24. Paruch R.J., Garrison B.J., Mlynek M., Postawa Z. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. **5**, P. 3227.
25. Толстогузов А.Б., Мажаров П.А., Иешкин А.Е., Мейер Ф. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2022. **48**, № 5. С. 20. (Tolstoguzov A.B., Mazarov P.A., Ieshkin A.E., Meyer F. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2022, **48**)
26. Matsuo J. Toyoda N., Akizuki M., Yamada I. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 1997. **121**, P. 459.
27. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A. et al. // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. **6**, № 2, P. 4.

Temperature-Dependent Sputtering with Gas Cluster Ions: Numerical Simulation

A. E. Ieshkin^{1,a}, A. D. Zavgelsky^{1,2}, M. E. Beliaev¹, A. V. Nazarov²

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119191, Russia*

E-mail: ^aieshkin@physics.msu.ru

Temperature dependences of the copper sputtering yield by argon cluster ions in the temperature range from 300 to 1100 K (0.8 of the melting point) have been studied by numerical simulations using molecular dynamics method. The sizes of argon clusters with a fixed energy of 10 keV were from 50 to 500 atoms. It has been found that the temperature dependence of the sputtering yield becomes more pronounced with increasing cluster size, i.e., with decreasing specific energy of its atoms. The results are compared with the thermal spike model.

Keywords: gas cluster ions, ion sputtering, sputtering yield, computer simulation, molecular dynamics.

PACS: 79.20.-m, 36.40.-c.

Received 19 April 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2022. **77**, No. 4. Pp. 627–631.

Сведения об авторах

1. Иешкин Алексей Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: ieshkin@physics.msu.ru.
2. Завильгельский Андрей Дмитриевич — аспирант; e-mail: zavgelsky.ad15@physics.msu.ru.
3. Беляев Максим Евгеньевич — студент; e-mail: beliaev.me17@physics.msu.ru.
4. Назаров Антон Викторович — науч. сотрудник; e-mail: av.nazarov@physics.msu.ru.