

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТОКА ПЛАЗМЫ НА СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Л. Антоненко

*Харьковский национальный аэрокосмический университет имени Жуковского „ХАИ”  
Украина*

Поступила в редакцию 18.04.2006

Проведен анализ эффектов, связанных с бомбардировкой поверхности сложной формы частицами, в широко используемых плазменных процессах нанесения покрытий, объектом изучения которого является регулярная последовательность атомов, бомбардируемая извне под углом  $\alpha$  относительно нормали к оси ряда. Рассмотрен процесс взаимодействия атомных частиц с поверхностями в области энергий бомбардирующих частиц порядка единиц или десятков электрон-вольт.

Рассмотрены основные тенденции поведения величин, которые позволяют сделать предварительные выводы о преобладающих процессах на начальной стадии напыления покрытия на поверхность подложки.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердых тел в настоящее время охватывает широкий круг вопросов, связанных с диагностикой самой поверхности и созданием материалов с заданными свойствами. Плодотворное решение этих вопросов связано с выявлением механизмов взаимодействия частиц с поверхностью, при этом решающая роль принадлежит экспериментальным исследованиям всего многообразия процессов взаимодействия с привлечением широкого круга комбинаций налетающей частицы – рассеивающая поверхность.[1]

Взаимодействие частиц с поверхностью определяется множеством разнообразных явлений. Анализ влияния различных факторов взаимодействия частиц с поверхностью показал, что результат такого взаимодействия определяется энергетическим и зарядовым состоянием частицы, плотностью и углом падения частиц, а также химическим составом основы, составом и структурой адсорбционного слоя, потенциалом и возможностью прохождения на поверхности химических реакций. При взаимодействии частиц с поверхностью может произойти множество явлений и процессов. Какое из них будет иметь преобладающее значение, в большей степени зависит от кинетической энергии бомбардирующих частиц.

Процессы взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела чрезвычайно разнообразны по физическому содержанию и включают в себя такие процессы, как перенос заряда через поверхность раздела газ – твердое тело, адсорбция и десорбция, обмен энергией между падающей частицей и поверхностью и т.д. Все модели взаимодействия частиц с поверхностью предполагают несколько стадий. Первоначальное взаимодействие, связанное с обменом энергией, может привести к следующим процессам:

1. захват частицы поверхностью;
2. отражение частицы от поверхности твердого тела;
3. распыление поверхности твердого тела;
4. внедрение частицы в поверхностные слои твердого тела.

Захваченная частица переходит, либо в состояние хемосорбции, либо десорбируется, но перед этим она может некоторое время мигрировать по поверхности.

При проведении данной работы рассматривался механизм взаимодействия бомбардирующих частиц с энергией  $10 \div 100$  эВ с поверхностным слоем материала подложки (рис. 1).

С приближением к поверхности частица вначале оказывается в первой потенциальной яме, при этом наблюдается физическая адсорбция. Частица с энергией поступатель-

ного движения  $kT/2$  будет колебаться внутри потенциальной ямы. Если же энергия частицы превышает пороговую энергию первой потенциальной ямы, то она может прийти в химическое взаимодействие с поверхностными атомами – при этом она попадает во вторую потенциальную яму и колеблется там.

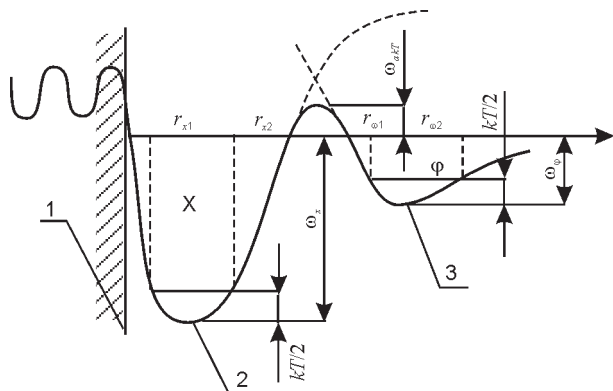


Рис. 1. Потенциальные ямы у поверхности твердого тела. 1 – поверхность твердого тела; 2 – потенциальная энергия взаимодействия частиц; 3 – для физической адсорбции.

Следующим этапом процесса является абсорбция, которая характеризуется переходом физически адсорбированных частиц в дефекты поверхности и хемосорбированных молекул газа в кристаллическую решетку твердого тела (также могут наблюдаться и обратные процессы десорбции).

Бомбардирующий атом испытывает серию упругих столкновений с атомами кристаллической решетки материала, теряя при каждом соударении определенную часть своей кинетической энергии. Эта энергия определяется массами сталкивающихся частиц, энергией бомбардирующего атома и углом между траекторией этого атома с нормалью к поверхности твердого тела. Если величина этой энергии превышает пороговую энергию смещения атома кристаллической решетки из узла, то возникает смещенный атом, продолжающий каскад столкновений [3].

При очень низких кинетических энергиях (меньше 5 эВ) взаимодействие по существу ограничивается самым верхним поверхностным слоем материала мишени. Когда атом инертного газа с такой низкой кинетической энергией падает на атомарно-чистую поверхность металла, то он может либо отразиться

от поверхности, либо прийти с ней в термическое равновесие и затем десорбироваться. В этой области энергии состояние описывается с помощью коэффициентов аккомодации, прилипания и передачи импульса. Важную роль играет потенциальная энергия бомбардирующих частиц (возбужденных атомов или ионов), поскольку она определяет электронные переходы, которые могут привести к эмиссии вторичных электронов или, в случае сложных материалов или наличия примесей, адсорбированных на поверхности – к разрыву или восстановлению химических связей. Это вызывает десорбцию, химические реакции, полимеризацию и т. д. К аналогичным эффектам приводят электронное облучение или освещение.

При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов (определяющую теплоту сублимации материала мишени), возникает новое явление. Атомы решетки перемещаются в новые положения, что приводит к поверхностной миграции атомов и поверхностным повреждениям. При энергиях, превышающих приблизительно  $4H$  ( $H$  – теплота сублимации материала мишени), решающую роль начинают играть выбивание атомов из поверхности и их выброс в газовую фазу. Этот процесс назовем распылением. При бомбардировке мишени электронами для наступления акта физического распыления чистой металлической поверхности была бы необходима намного большая кинетическая энергия (например, около 500 кэВ для Cu), так как обмен энергиями между легким электроном и тяжелым атомом мишени весьма неэффективен. В щелочно-галогенидных мишенях можно с помощью электронов с малой кинетической энергией (100 эВ) легко проделывать отверстия, но этот процесс основан на диссоциации и испарении, а не на физическом распылении.

Введем предварительные представления об особенностях обмена энергии при соударении атомов. Когда налетевший атом сближается с поверхностью, то, как правило, он входит в непосредственный контакт с каким-то одним атомом. Начальный этап акта столкновения отвечает сближению

между двумя атомами. Сближение достигает максимального значения, после чего сменяется удалением, определяемым движением обоих атомов. Первично инициированный атом поверхности получает толчок, вследствие чего начинает смещаться в направлении переданного импульса. Заметные смещения достигаются к тому моменту, когда удаление между двумя атомами также достигает немалых значений. Таким образом, оказывается, что значительные смещения первично инициированного атома от положения равновесия соответствуют тому этапу развития акта соударения, когда взаимодействие партнеров по первичному соударению ослаблено по сравнению с этапом наиболее тесных сближений. Это значит, что для описания цикла сближение – расхождение названных атомов приемлемая модель, где взаимодействие инициированного атома с его соседями в твердом теле опускается. Несовершенство такого приближения, очевидно, тем не менее, оно позволяет выявить основные закономерности передачи энергии и импульса от атома-снаряда к атому-мишени, т.е. указать наиболее значимые параметры столкновения атома с поверхностью.

Из рис. 2 видно, что при не слишком больших углах отклонения возможны столкновения с передачей импульса, нормальная составляющая которого направлена вовне. Такой возможности в простейшем случае ( $\theta = 0$ ) нет. Нормальное падение создает толчок инициированного атома в сторону массива, возвратное движение, которое только и может привести к акту распыления, происходит в результате взаимодействия с другими атомами, что обязательно связано с потерями энергии. Тем самым энергия возвратного движения значительно уступает первично переданной энергии. При наклонной бомбардировке первичный толчок может непосредственно сообщить движение во внешнюю сторону, что есть прямой, не связанный с перераспределением энергии механизм выбивания поверхности.

Если же первичный атом проникает в материал глубже первого слоя (повышенные

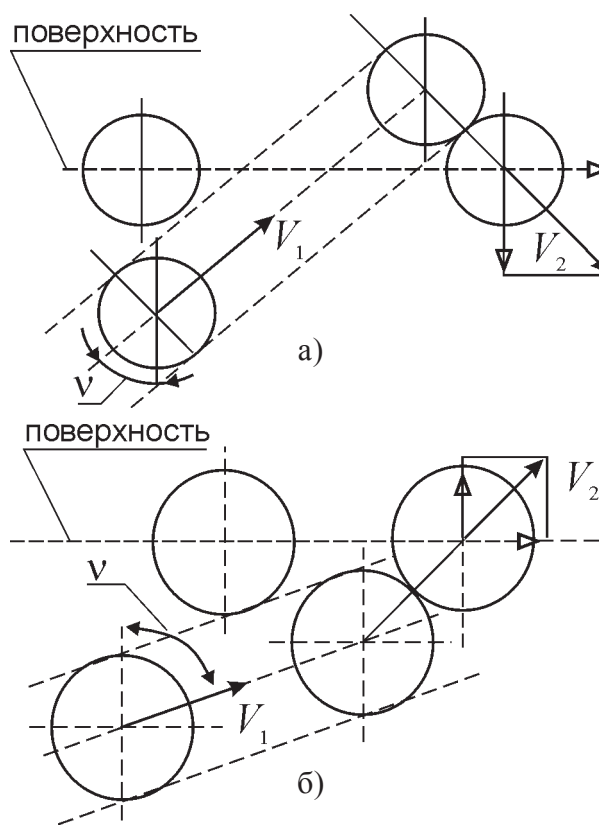


Рис. 2. Наклонное падение (плоская схема).

энергии, тяжелые атомы), то это углубление при наклонном падении меньше, чем при  $\theta = 0$ . Тем самым очаги инициирования каскадов столкновений приближаются к поверхности, что повышает вероятность передачи такой энергии атому поверхности, которая вызовет отрыв.

Названные обстоятельства приводят к тому, что с ростом угла наклона коэффициент распыления растет, соответственно коэффициент аккомодации уменьшается. Однако при достаточно больших отклонениях (масштаб значений отклонений зависит от соотношения радиусов атомов и удаления между ними) первичный толчок происходит только в сторону образца и столкновения с большими передачами энергии (близкие к лобовым) становятся невозможными. Скользящие столкновения эффективно отражают падающие атомы, но затрудняют проникновение их в материал и выбивание атомов. Таким образом, в области больших  $\theta$  рост коэффициента распыления сменяется убыванием, но при этом и коэффициент аккомодации также убывает [10].

В данной работе производится исследование поведения коэффициента аккомодации в зависимости от угла падения потока бомбардирующих частиц на приемную поверхность. При постоянном угле падения атомов на приемную поверхность подложки вследствие эффектов затенения, полученные пленки не воспроизводят профиль ступеньки, а распределение конденсата при этом может иметь различный вид. При движении частицы в веществе она теряет свою энергию в результате упругих и неупругих столкновений, которые вызывают торможение частиц. Торможение обычно характеризуют энергией, растрачиваемой частицей на единицу длины пути, т.е. величиной  $-dE/dx$ , называемой удельными потерями энергии. Хотя, строго говоря, потери энергии в результате упругих и неупругих столкновений (упругие и неупругие потери энергии) связаны между собой, их обычно полагают независимыми. Как упругие, так и неупругие потери энергии при увеличении скорости частицы растут, проходят через максимум и затем убывают. Однако максимум упругих потерь энергии соответствует значительно более низким скоростям, чем максимум неупругих потерь. Все потери энергии определяются через потенциал межатомного взаимодействия.

В теоретическом анализе взаимодействия атомных частиц с поверхностями, область исследований, отвечающая энергиям бомбардирующих частиц порядка единиц или десятков электрон-вольт, разработана недостаточно. Однако названный диапазон условий весьма актуален, так как соответствует широкому кругу ситуаций, возникающих в электротехнике, электронике и, особенно, в связи с потребностями бурно прогрессирующих пучковых и плазменных технологий. Решение большинства вопросов, возникающих при обработке результатов экспериментов, связанных с нанесением покрытий на различного рода поверхности, связано с трактокками, произведенными в данной работе. Специалисты, занятые разработкой и совершенствованием технологических процессов указанного типа, нередко довольствуются сугубо эмпирической информацией о сути происходящих процессов. Но едва ли не все они по-

стоянно ощущают потребность в более детальной микроскопической трактовке имеющих и прогнозируемых ситуаций. Дефицит содержательных и работоспособных физических концепций – одна из трудностей развития указанной области.

Специфика процессов взаимодействия атомов с поверхностью твердого материала в названном диапазоне энергий – в том, что здесь весьма затруднительно различение главенствующих и второстепенных факторов, отсутствует возможность классификации эффектов по порядкам величин. Иными словами: как правило, нет возможности выделения малых параметров, что позволило бы перевести анализ в русло хорошо известных эффективных физических методов.

Для трактовки соударения атома с поверхностью применяют макроскопические категории, например, уравнения теплопереноса [1]. Однако такой подход может считаться состоятельным только для описания поздних этапов развития процессов столкновения (в данной работе рассматривается сам момент столкновения, а процессы, возникающие после акта соударения – к примеру миграция атомов на поверхности – требуют иного более тщательного рассмотрения), когда достигается приблизительное выравнивание энергетической нагрузки хотя бы для десятка атомов в очаге возбуждения. Применительно к акту отражения атома от поверхности такой подход вообще едва ли применим. Однако существуют работы, в которых рассматриваются условия применимости классического рассмотрения теории взаимодействия частиц с веществом. В работе [7] получен определенный критерий справедливости использования законов классической механики. В тоже время условия справедливости использования классического подхода является относительным ограничением, и справедливо лишь тогда, когда рассматриваются отклонения на большом расстоянии от центра рассеяния.

Привлечение для анализа акта столкновения традиционных твердотельных концепций, где фигурирует трансляционно-инвариантная кристаллическая структура, квантово-статистические распределения и т.д., также

наиболее адекватно для после релаксационных состояний объекта.

В свете сказанного определяется потребность внимательного анализа раннего этапа столкновения атомной частицы с поверхностью – взаимодействие частицы с потенциалом поверхности и конкретно с атомом поверхностного слоя кристаллической структуры, какой в значительной мере предопределяет наблюдаемые последствия обсуждаемого процесса. Начальные стадии роста пленки играют решающую роль в формировании свойств получаемого образца, так как именно в области монослойных толщин происходят основные изменения свойств системы адсорбат-адсорбент. Изучение этих стадий роста пленок помогает решить задачу детального изучения процессов конденсации, динамики роста и механизмов формирования пленок на поверхности твердых тел. В таком направлении выполнялись определенные исследования, позволяющие прояснить те или иные аспекты ситуации [1, 2]. В работах [3, 4] изложены различные аспекты процесса отражения частиц от поверхности, что, однако, не создает целостной картины этого эффекта.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе мы сосредоточим внимание на бомбардирующем атоме в акте соударения и сразу после него. Интерес к особенностям этого процесса непосредственно связан с технологией нанесения покрытий осаждением из пучка или плазмы. Наиболее энергетически значимый этап взаимодействия сталкивающихся атомов соответствует торможению налетающего атома на участке роста потенциальной энергии взаимодействия. В силу крутизны отталкивательной ветви потенциала этот этап скоротечен и соответствует относительно малому изменению удаления между атомами при существенном изменении энергии взаимодействия. Эти обстоятельства служат предпосылкой для использования категорий парного взаимодействия в модели твердых шаров. Построения данной работы в отдельных моментах смыкаются с концепциями работы [5], а также с определенными посылками статей [6, 7].

Первичное взаимодействие происходит, когда атом-мишень не успевает удалиться от исходной позиции. Налетающий атом взаимодействует только с одним из атомов материала, причем атом-мишень находится в таком состоянии, когда воздействие других атомов на него отсутствует.

Допущение о парном характере столкновений не исключает, однако, определенного влияния иных атомов на особенности соударения атома-снаряда с атомом-мишенью. Геометрия размещения атомов, соседствующих с иницируемым, может создавать иное распределение условий столкновений, нежели имеет место для изолированной мишени, т.е. при рассмотрении конкретно взаимодействия двух атомов. Наиболее показательным здесь определенное “затенение” бомбардируемых атомов соседями – эффективная площадь взаимодействия бомбардирующего атома с атомом поверхности ограничена геометрией соседствующих атомов кристаллической решетки. В наибольшей мере это проявляется при “косой” бомбардировке – угол наклона потока бомбардирующих частиц к поверхности близок к  $\pi/2$ , т.е. при отклонении направления падения бомбардирующих атомов от нормали к поверхности.

В несколько ином виде частичное затенение может иметь место и в случае нормального падения на поверхность. Когда производится рассмотрение как минимум двух верхних слоев кристаллической структуры бомбардируемой поверхности.

При разработке данного описания процессов взаимодействия использовалась модель твердых шаров, которая обеспечивает высокий уровень наглядности процессов столкновения атомов при приемлемой надежности результатов. Так как атомное взаимодействие короткодействующее, следует считать, прилетевший извне атом взаимодействует только с одним атомом на поверхности, т.е. следует ограничиться моделью парных взаимодействий.

В качестве объекта изучения принимаем правильную последовательность атомов, бомбардируемую извне под углом  $\alpha$  отно-

сительно нормали к оси ряда, то же самое – к поверхности. Полуудаление между центрами атомов –  $R_0$ , радиус атома –  $R$ . Бомбардирующий атом считаем таким же, как и атомы поверхности, это отвечает, например, механизму постепенного наращивания толщины напыляемой пленки. Преобладающая часть дальнейших построений справедлива для любых  $R_0 > R$ , но для определенности будем подразумевать, что  $R_0 > 2R$ . Это условие в рамках схемы анализа соответствует повышенным значениям энергии взаимодействия (рис. 3).

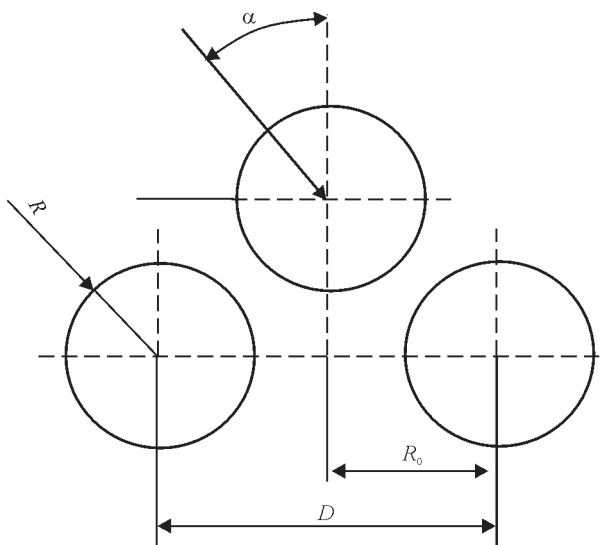


Рис. 3. Схема рассматриваемого объекта.

Рис. 4 представляет проекцию объекта воздействия на плоскость, нормальную направлению бомбардировки. Представлены лишь те элементы геометрии, которые ответственны за эффект затенения.

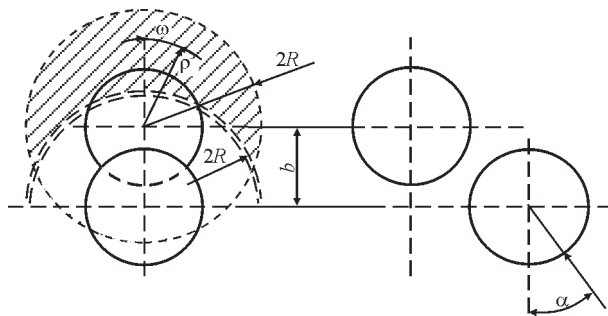


Рис. 4. Геометрические параметры эффекта затенения.

Круг радиуса  $2R$ , ограниченный штриховой линией, это область параметров удара для случая изолированной мишени. Двойная штриховая линия определяет зону иссечения из исходной области вследствие наличия в

непосредственной близости другого атома (эффект затенения). Таким образом, заштрихованный участок представляет область параметров столкновения, отвечающую рассматриваемой ситуации.

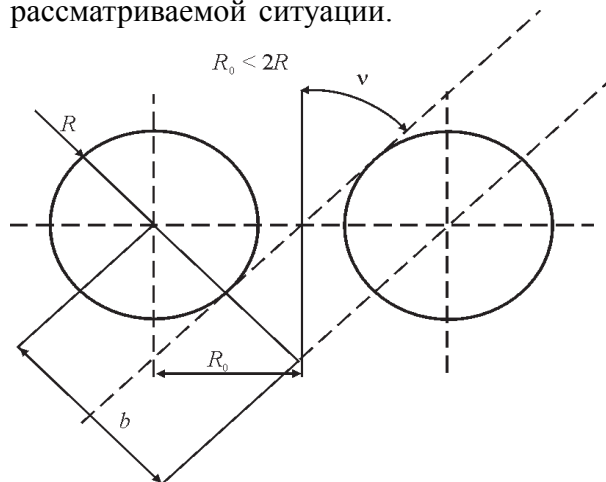


Рис. 5. Параметры удара при косом взаимодействии.

$$b = 2R_0 \cos \alpha \quad (1)$$

Рассмотрим три возможных варианта соударения двух одинаковых частиц (рис. 6).

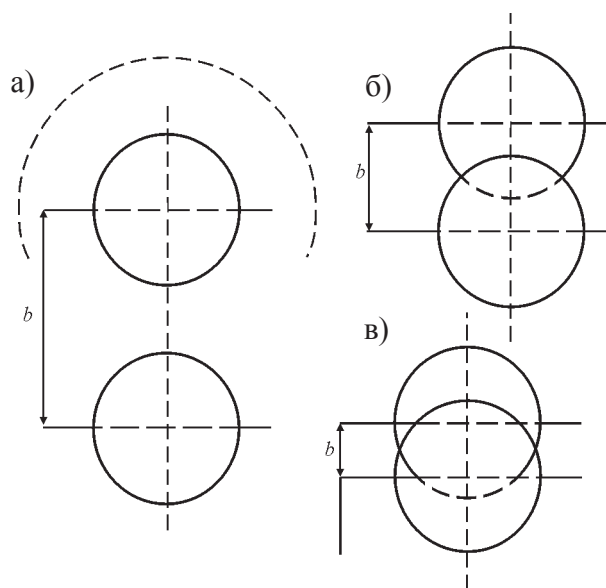


Рис. 6. Схемы взаимодействия.

Для варианта а) соответствует  $R_0 \cos \alpha > R$  (малые углы  $\alpha$ ) и

$$0 < \rho < b - 2R, \quad f(\rho) = 2 \frac{\rho}{R_0^2}.$$

Для варианта б) соответствует:

$$R/2 < R_0 \cos \alpha < R \text{ и } 2R - b < \rho < 2R.$$

Для варианта в) соответствует:

$$R_0 \cos \alpha < R/2 \text{ (большие } \alpha) \text{ и } \rho < 2R.$$

Для малых  $\alpha$   $\sin 2\theta \cdot \epsilon_0 \cos^2(\alpha + \beta) > \epsilon_p$  – отражение, условие на а при  $(\alpha + \beta) > \pi/2$ .

$$\cos(\alpha + \beta) < -\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = -g, \quad (2)$$

$$\alpha + \beta > \arccos\left\{-\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \equiv \psi_0, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta &= \\ &= \cos \alpha \sin \theta - \sin \alpha \cos \theta = \\ &= \frac{\rho}{R} \cos \alpha - \sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2} \sin \alpha < -\frac{g}{\sin 4\theta}, \end{aligned} \quad (4)$$

(5)

$$\sin^2 \alpha - 2g \sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2} \sin \alpha - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2 + g^2 > 0. \quad (6)$$

Линейное приближение по  $\alpha$ ,  $\alpha \geq Rg/\rho$ .

$$\varphi_m = \begin{cases} \arccos\left(\frac{\rho}{R} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)\right) < \left(\frac{\rho}{R}\right)^2 > \frac{\rho}{R} + \frac{g}{\rho} \sin \theta, \\ \arccos\left(\frac{\rho}{R} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)\right) < \left(\frac{\rho}{R}\right)^2 > \frac{\rho}{R} + \frac{g}{\rho} \sin \theta, \end{cases} \quad (7)$$

$$-2g \sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2} \sin \alpha + g^2 > \frac{\rho}{R} + \frac{g}{\rho} \sin \theta. \quad (8)$$

Возможность отражения при больших углах:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{R} \sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) - \\ - \sqrt{\frac{1 - \rho^2}{R^2}} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) < -\frac{g}{\sin \theta}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{\rho}{R} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) < \sqrt{1 - \left(\frac{\rho}{R}\right)^2} - \frac{g}{\sin \theta}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) < \frac{\sqrt{R^2 - \rho^2} - \frac{R^2 g}{\rho}}{\rho} = \\ = \frac{\rho \sqrt{R^2 - \rho^2} - gR^2}{\rho^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

$\rho/R > g$  (ориентир еще сильнее)

$$\rho_0^2 R^2 - 4\rho_0 - g^2 R^4 = 0,$$

$$\rho_0^4 - R^2 \rho_0^2 + g^2 R^4 = 0.$$

Ограничение с двух сторон

$$\rho_0^2 = \frac{1}{2} R^2 \pm \frac{1}{2} R^2 \sqrt{1 - 4g^2}.$$

Рис. 4 соответствует условию  $b < 2R$ , причем

$$b = 2R_0 \cos \alpha. \quad (12)$$

Функция распределения условий соударения такова (смысл  $\rho$  и  $\varphi$  виден из рис. 4)  $f(\rho, \varphi)$ :

$$f(\rho, \varphi) = \rho/S, \quad (13)$$

где  $S$  – площадь заштрихованной зоны на рис. 4.

Функция  $f(\rho, \varphi)$  явно не содержит угловой переменной  $\varphi$ , однако варьирование  $\varphi$  ограничено особенностями геометрии допустимой (заштрихованной) области. Элементарные геометрические построения приводят функцию  $f(\rho, \varphi)$  к следующему виду:

$$f(\rho, \varphi) = \frac{\rho}{4\pi R^2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{b}{4R}\right) + \frac{b}{4} \sqrt{16R^2 - b^2}}, \quad (14)$$

причем переменная  $\varphi$  варьируется в диапазоне  $|\varphi| < \varphi_m$ :

$$\varphi_m = \arccos\left(\frac{\rho}{R} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)\right) < \left(\frac{\rho}{R}\right)^2 > \frac{\rho}{R} + \frac{g}{\rho} \sin \theta, \quad (15)$$

а диапазон  $\rho$  ограничен условиями  $\rho_0 < \rho < 2R$ :

$$\rho_0 = \begin{cases} 2R - b, & b < 2R \\ 0, & b > 2R \end{cases}. \quad (16)$$

Анализ движения налетевшего атома должен дать ответ на главный вопрос: осаждается ли атом на поверхность или будет отражен от нее. В рамках используемой модели наблюдаемому отражению от поверхности соответствует превышение энергии нормальной составляющей движения после акта столкновения над некоторой характерной для данного материала величиной. Последнюю нет оснований отличать от энергии связи атомов; далее эта величина обозначается –  $\varepsilon_p$ .

Таким образом, условие отражения записывается так:

$$\varepsilon_0 \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \psi > \varepsilon_p, \quad (\varphi > \pi/2), \quad (17)$$

где  $\varepsilon_0$  – исходная энергия бомбардировки,  $\beta$  – угол отклонения падающей частицы от исходного направления движения,  $\psi$  – угол

между направлением движения после столкновения и нормалью к поверхности. В соответствии с правилами сферической геометрии:

$$\cos\psi = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta\cos\varphi. \quad (18)$$

С учетом того, что

$$\cos\beta = \frac{\rho}{2R}$$

неравенство (17) вместе с формулой (18) при заданном  $\alpha$  определяет диапазоны варьирования  $\rho$  и  $\varphi$ , соответствующие двум альтернативным результатам акта столкновения – осаждение и отражение.

Соотношение (17) можно переписать следующим образом:

$$, \quad (19)$$

где  $\varphi_p$  – угол, при котором  $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_p$ .

Условие (19) обеспечивается в диапазоне  $\rho_- < \rho < \rho_+$ , причем

$$\rho_{\pm} = (\rho_1^2 \pm \rho_2^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (20)$$

$$\rho_1^2 = 2R^2(\sin^2\alpha - 2g\cos\alpha),$$

$$\rho_2^2 = 2R^2\sqrt{(\sin^2\alpha - 2g\cos^2\alpha)^2 - 4g^2} \rightarrow \rho_2^2 = 2R^2\sin\alpha(\sin^2\alpha - 4g\cos\alpha - 4g^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (21)$$

где  $g \equiv (\varepsilon_p/\varepsilon_0)^{1/2}$ , при дополнительном требовании

$$\sin\frac{\alpha}{2} > g^{\frac{1}{2}}, \quad (22)$$

$g < 1/2$ , соответствующем условию неотрицательности подкоренного  $\rho_2$ .

Таким образом, в отсутствие факторов, искажающих картину столкновения, отражение падающего атома имеет место в диапазоне углов падения  $\alpha$ , ограниченном  $0 \leftrightarrow \pi/2$ . Если же  $\alpha < 2\arcsin g^{1/2}$ , то ни при каких значениях  $\rho$  и  $\varphi$  столкнувшийся атом не может оторваться от поверхностного слоя. Записанное неравенство является условием гарантированного осаждения.

Вычисление вероятности отражения в условиях, когда оно вообще допускается кинематикой столкновения, предполагает интегрирование по диапазону параметров  $\rho$  и  $\varphi$ , соответствующему условию (19). Иначе говоря, требуется интегрировать функцию

$f(\rho, \varphi)$  внутри диапазона, обозначенного условиями (16, 17) при дополнительном ограничении (19).

Если  $b > 4R$ , что соответствует относительно малым углам падения

$$\alpha < \arccos\left(2\frac{R}{R_0}\right),$$

то затенение отсутствует. Вместо выражения (15) при этом следует записать

$$f(\rho, \varphi) = \frac{\rho}{4\pi R^2},$$

а коэффициент отражения согласно (20) не отличается от нуля для углов  $\alpha < 2\arcsin g^{1/2}$ , а для условий  $\alpha > 2\arcsin g^{1/2}$  представляется выражением:

$$W = \frac{1}{2\pi R^2} \int_{\rho_-}^{\rho_+} \rho \arccos\left(\frac{\rho^2 \cos\alpha + 4R^2 g}{\sin\alpha \cdot \rho \sqrt{4R^2 - \rho^2}}\right) d\rho, \quad (23)$$

Когда

$$\arccos\left(2\frac{R}{R_0}\right) > \alpha,$$

для повышенных значений  $g$  условие  $\alpha > 2\arcsin g^{1/2}$  не выполняется: тогда  $W = 0$  во всем обсуждаемом диапазоне углов.

При  $\alpha = \pi/2$ ,  $g \ll 1$  формула (21), с учетом (20) дает  $W = 1/2$ , что при  $g = 0$  согласуется с очевидными свойствами акта столкновения изолированного атома в отсутствие эффекта притяжения.

Если  $g \ll \alpha$ , то можно указать приближенное значение  $W$  для умеренных значений  $\alpha$ , исходя из того, что среднее значение  $\arccos$  в выражении (21) соответствует  $\rho = \rho_1$ . Получается

$$W \approx \frac{1}{4} \sin^2\alpha. \quad (24)$$

Как видно, в условиях малости  $g$  при не слишком малых значениях углов атаки результат не обнаруживает зависимости от энергии схватывания налетающего атома с поверхностью. Роль этой характеристики поправочная.

В условиях, когда  $b < 4R$  (повышенный уровень углов падения), интересующее значение коэффициента  $W$  находится операцией



где  $\Delta\varphi$  – диапазон углов  $\varphi$  для каждого  $\rho$ , обеспечивающий акт отрыва, т.е. удвоенное значение предельного отклонения, определяемого либо геометрически доступной зоной воздействия ( $|\varphi| < \varphi_m$  формула (13)), либо динамическим ограничением  $|\varphi| < \varphi_p$  (19).

Сходным образом интегрирование по  $\rho$  в формуле (23) осуществляется в пределах зоны, которая принадлежит обоим диапазонам: геометрическому (соотношение (13)) и динамическому  $\rho_-, \rho_+$  (формулы (20)).

Если  $b > 2R$ , то  $\varphi_m < \pi/2$  для всех значений  $\rho$ , так что диапазон углов  $\varphi$  задается условием (19), т.е.  $\Delta\varphi = 2\varphi_p$ . При этом геометрический диапазон изменения  $\rho$  охватывает все значения этого параметра. Таким образом, пределы интегрирования в формуле (23) те же, что и в выражении (21), т.е.  $\rho = 4\rho_+$ .

В условиях  $b < 2R, g \ll 1$  диапазон  $\rho$  ограничен снизу геометрическими условиями, а сверху динамической границей  $\rho_+$ . При не слишком малых значениях  $g$  и достаточно больших значениях  $\sqrt{4R^2 - b^2}$  возникнет ситуация, когда  $\rho_+ < 2R - b$ , т.е. когда верхняя граница “энергетического” диапазона  $\rho$  ниже нижнего края геометрически доступной области. В таких условиях отражение нереализуемо.

Указанное соответствие представляется неравенством

$$4R^2 \sin^2 \alpha - 4R^2 (2g \cos \alpha + g^2) < (2R - b)^2, \quad b < 2R. \quad (26)$$

Принимая во внимание соответствие (20) и выполняя несложные выкладки, находим условие невозможности отражения

$$\cos \alpha \leq \frac{R_0^2 + R^2}{RR_0} g. \quad (27)$$

Общее выражение для коэффициента  $W$  ( $b < 2R$ ) следующее  $2R > b$

$$W = \frac{\int_{2R-b}^{\rho^*} \frac{4R^2 - \rho^2 - b^2}{2b\rho} d\rho}{2\pi R^2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{b}{4R}\right) + \frac{1}{2} b \sqrt{R^2 - \frac{b^2}{16}}} +$$

$$+ \frac{\int_{\rho^*}^{\rho_+} \rho \cdot \arccos \frac{\rho^2 \cos \alpha + 4R^2 g}{\sin \alpha \cdot \rho \sqrt{4R^2 - \rho^2}} d\rho}{2\pi R^2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{b}{4R}\right) + \frac{1}{2} b \sqrt{R^2 - \frac{b^2}{16}}}, \quad (28)$$

где  $\rho^*$  – граница участков изменения  $\rho$ , отвечающих ограничениям либо по геометрическим, либо по динамическим условиям. Значение  $\rho_+$  определяется уравнением

$$(\rho^*)^2 \cos \alpha + 4R^2 g = \frac{\sin \alpha}{2b} \sqrt{4R^2 - (\rho^*)^2} (4R^2 - (\rho^*)^2 - b^2).$$

В зоне параметров, примыкающих к границе, обусловленной ограничениями (26, 27), определяющий вклад принадлежит первому слагаемому (28).

### ВЫВОДЫ

Построения данной работы определяют некоторый набор количественно и качественно различающихся вариантов столкновения. Общим правилом оказывается немонотонный характер изменения наблюдаемых характеристик (вероятности отражения и осаждения) от угла налета на поверхность  $\alpha$ . Вероятность осаждения достигает наибольших значений при самых малых и достаточно больших значениях  $\alpha$ . При этом абсолютный приоритет с этой точки зрения принадлежит относительно узкому диапазону углов  $\alpha$  вблизи нормальной ориентации направления падения на поверхность  $\alpha \rightarrow 0$ , где коэффициент осаждения не отличается от единицы (напомним, что речь идет о взаимодействии только с атомами наружного атомного слоя при совпадении масс партнеров).

Таким образом, свойства функций распределения по углам  $f(\alpha)$ , весьма существенно влияют на эффективность осаждения в условиях реального, например, технологического воздействия. Если задачей организации воздействия на поверхность является именно осаждение, то предпочтительны нормальное либо скользящее падение на поверхность, что требует, конечно, определенных усилий по формированию потока бомбардирующих атомов и специальных условий относительного

размещения источника частиц и акцентирующей поверхности.

Для “несформированного” падения на поверхность, создаваемого, например, испарительным механизмом с поверхности излучателя, статистический вес почти нормального. Это значит, что осаждение будет осуществляться в режиме, далеком от оптимального.

Как аппроксимацию распределения частиц, эмитируемых с поверхности излучателя, по направлениям часто называют “закон косинуса”. Это распределение приблизительно сохраняется и для режима осаждения на близкую к излучателю поверхность. Таким образом, если

$$f(\alpha) = \cos\alpha, \quad (29)$$

то один из участков повышенной эффективности осаждения ( $\alpha \rightarrow \pi/2$ , скользящее падение) практически выпадает. Вклад другого предпочтительного диапазона  $\alpha \rightarrow 0$  оказывается предпочтительным. Доля столкновений вне условия (0), что в рамках модели соответствует гарантированному осаждению, составляя при этом  $2g^{1/2}\sqrt{1-g}$ .

Записанное выражение достигает единицы, когда  $g = 1/2$  (“малыми” оказываются все углы бомбардировки, что, конечно, сохраняется и при  $g > 1/2$ , т.е. для условий  $\epsilon_p < \epsilon_0 < 4\epsilon_p$ ).

Для слишком малых энергий ( $g \ll 1$ ) указанная доля столкновений, отвечающих гарантированному осаждению, меняется  $\approx g^{1/2}$ , т.е. обратно пропорционально корню четвертой степени энергии бомбардировки.

В качестве резюмирующего замечания укажем, что варьирование вида функции  $f(\alpha)$ , т.е. особенностей распределения углов падения на поверхность, содержит в себе значительные ресурсы влияния на эффективность осаждения при сохранении общего уровня интенсивности воздействия. В заключение заметим, что результаты данной работы имеют некоторые общие элементы с расчетами в статье [8], где, однако, использован численный подход. Близкие соображения имеются также в книге [9].

Укажем также, что построения данной работы допускают значительное развитие с точки зрения детализации информации о релье-

фе поверхности, при учете повторных соударений и др.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ПОЛУЧЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

В процессе проведения эксперимента главной задачей являлось подтверждение или опровержение теоретических предпосылок, полученных в предыдущих главах.

Целью испытаний по определению прогнозируемых характеристик является проверка соответствия теоретических выкладок, полученных при помощи математической модели, экспериментальным данным. В результате принимается решение об адекватности представленной математической модели и целесообразности ее применения для решения задачи прогнозирования параметров напыляемого образца сложной формы. Кроме того, в случае положительного результата могут быть даны рекомендации по применению данной математической, а соответственно и физической модели, для описания процессов бомбардировки поверхностей сложной формы.

В качестве объекта исследования принята обработанная поверхность твердого тела, с предварительно сделанной на ней неровностью для определения коэффициентов аккомодации и отражения на различных плоскостях поверхности. Т.е., фактически, мы производим напыление не на плоскую поверхность пластины, а на некую ступеньку на этой поверхности. Следовательно, угол, под которым ионизированный поток будет взаимодействовать с исследуемой поверхностью, будет различным для разных частей поверхности. Также можно сделать предварительные заключения о том, что на одних плоскостях неровностей будет превалировать процесс осаждения частиц на поверхность, а на других плоскостях будет в большей степени происходить процесс распыления или отражения (в зависимости, опять-таки, от угла бомбардировки плоскости поверхности).

В качестве образцов для напыления покрытия были выбраны пластины из нержавеющей стали X18H10T с приблизительно одинаковыми по длине, ширине и толщине

размерами. Подготовку образцов для процесса нанесения покрытия была разделена на 3 стадии:

- 1) Физическая обработка образцов:
  - Начальная обработка со снятием выступающих частей образца, оставшихся после резки. Проводилась для того, чтобы устранить острые и выступающие части образцов, которые несут остаточные напряжения и впоследствии могут стать центрами привязки разряда в камере при нанесении покрытия;
  - Шлифование образцов – обработка образцов на шлифовальном станке с использованием шлифовальных кругов с различной степенью зернистости (зернистость кругов уменьшалась для уменьшения степени шероховатости поверхности образцов);
  - Полирование образцов – обработка образцов на полировальном станке с использованием войлочного круга и суспензионной смазки с абразивными частицами (опять-таки, проводилась для уменьшения степени шероховатости поверхности).

2) Химическая обработка образцов – проводится непосредственно перед нанесением покрытия, т.е. перед помещением образцов в вакуумную камеру. Этот этап обработки образцов заключается в основном в том, чтобы устранить последствия физических операций обработки. Инородный слой загрязнений резко снижает прочность сцепления покрытия с основным металлом. На этом этапе проводилось обезжиривание образцов. Промывка осуществлялась сначала бензином, а потом техническим ацетоном.

3) Непосредственно образование ступеньки на образце для последующих измерений толщины покрытия – на образец наносится состав в виде капли, который отличается по адгезионным свойствам от материала образца. После нанесения покрытия, с помощью механических методов производится очистка образца от покрытия, которое в месте нанесения этого состава снимается сравнительно легко. Таким образом, получается необходимое для рассмотрения нанесение покрытия на неоднородную поверхность (ступеньку) и

удобные для измерения толщины покрытия условия после проведения самого процесса нанесения покрытия.

Материал осаждаемого покрытия – титан.

В результате эксперимента было обработано 3 образца:

1. Длина пластины 22 мм, ширина 22 мм; точный вес в граммах 9,775;
2. Длина пластины 30 мм, ширина 20 мм; точный вес в граммах 10,325;
3. Длина пластины 23 мм, ширина 22 мм; точный вес в граммах 10,019.

Образцы располагались на расстоянии 250 мм от среза катода под углами соответственно  $90^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $0^\circ$  к потоку бомбардирующих частиц с катода. Первоначально была произведена установка образцов в рабочий отсек камеры, затем производилась откачка камеры (удаление остаточных газов), далее производилась очистка образцов, а затем уже непосредственно сам процесс нанесения покрытия.

Напряжение разряда при нанесении покрытия на образцы – 24 В, ток дуги – 105 А, напряжение смещения на установочном столе – 150 В, давление в вакуумной камере при нанесении покрытия достигло  $10^{-5}$  мм. рт. ст.

После проведения осаждения покрытия образцы были вновь взвешены:

1. точный вес в граммах – 9,793;
2. точный вес в граммах – 10,338;
3. точный вес в граммах – 10,023.

Для определения толщины покрытия во всех трех вариантах следует первоначально определить его массу, для чего вычитаем из массы пластинок после напыления массу пластинок до напыления:

1. точный вес покрытия в граммах – 0,018;
2. точный вес покрытия в граммах – 0,013;
3. точный вес покрытия в граммах – 0,004.

Из вышеуказанных значений можно сделать выводы о том, что образец № 1, плоскость которого была установлена под углом  $90^\circ$  к потоку бомбардирующих частиц, за одинаковое время обработки, осадил на себе большую массу покрытия, по сравнению с двумя другими образцами. На образец № 3, который располагался под углом  $0^\circ$  по отношению к потоку бомбардирующих частиц, осадилось наименьшее количество частиц по-

крытия. При визуальном наблюдении обрабатываемой поверхности этого образца видны области, в которых поверхность была распылена, чем собственно и объясняется незначительное изменение массы образца № 3 за время проведения эксперимента.

Для определения толщины покрытия следует рассчитать площадь образцов, и принять допущение о том что для всех трех случаев покрытие осаждалось равномерно по всей обрабатываемой поверхности:

1.  $S = 22 \cdot 22 = 484 \text{ мм}^2$  – площадь поверхности образца № 1;
2.  $S = 30 \cdot 20 = 600 \text{ мм}^2$  – площадь поверхности образца № 2;
3.  $S = 23 \cdot 22 = 506 \text{ мм}^2$  – площадь поверхности образца № 3.

Теперь определим толщину покрытия на пластинах по формуле:

$$h = \frac{m}{S \cdot \rho}, \quad (30)$$

где  $\rho$  – плотность материала покрытия

$$\rho(\text{Ti}) = 4,505 \text{ г/см}^3$$

$$h_1 = \frac{0,018 \cdot 10^{-3}}{484 \cdot 4,505} \cdot 10^3 = 8,26 \cdot 10^{-6} \text{ мм},$$

$$h_2 = \frac{0,013 \cdot 10^{-3}}{600 \cdot 10^{-6} \cdot 4,505} \cdot 10^3 = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм},$$

$$h_3 = \frac{0,004 \cdot 10^{-3}}{506 \cdot 10^{-6} \cdot 4,505} \cdot 10^3 = 1,75 \cdot 10^{-6} \text{ мм}.$$

Следует также определить величину – покрытие на единицу поверхности каждого из обрабатываемых образцов:

$$m_{\text{ед}} = \frac{m}{S}, \quad (31)$$

$$m_{\text{ед}1} = \frac{0,018 \cdot 10^{-3}}{484 \cdot 10^{-6}} = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ гр.},$$

$$m_{\text{ед}2} = \frac{0,014 \cdot 10^{-3}}{600 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ гр.},$$

$$m_{\text{ед}3} = \frac{0,004 \cdot 10^{-3}}{506 \cdot 10^{-6}} = 0,79 \cdot 10^{-2} \text{ гр.}$$

Таким образом, видим, что наилучшим для осаждения покрытия является вариант № 1, когда образец устанавливается перпендикулярно потоку бомбардирующих частиц с катода.

## РЕЗЮМЕ

Прежде всего, надо обратить внимание на некоторые проблемы, возникающие при сопо-

ставлении экспериментальных и теоретических данных. Одной из них является проблема неконтролируемых параметров. Сравнение (даже если его можно считать вполне корректным) экспериментальных данных показывает, что могут различаться результаты, полученные не только различными исследователями, но и одним и тем же экспериментатором в разное время, хотя все параметры эксперимента, указанные в соответствующих публикациях, одинаковы. Этот факт свидетельствует о том, что иногда не все условия эксперимента, которые влияют на получаемые результаты, принимают во внимание. Среди них – степень дефектности мишени, топография облучаемой поверхности мишени, истинная температура облучаемой поверхности и т.п. Для уменьшения числа таких параметров в последние годы стали применять специальные методы анализа облучаемой поверхности в процессе эксперимента.

Другая проблема связана со степенью ответственности применяемой экспериментальной техники исследуемой физической задаче. Отметим, что практически не исследовано влияние аппаратных функций экспериментальных устройств на характер получаемых результатов.

Также возникает проблем с тем, что не всегда возможно прямое сопоставление экспериментальных и теоретических результатов. Иногда законность сопоставления экспериментальных и расчетных данных проблематична в принципе.

Основной целью сравнения теоретических и экспериментальных результатов является установление степени адекватности теоретической модели процесса реальному процессу. Между тем, иногда оказывается, что одни и те же экспериментальные факты допускают равноценную интерпретацию в рамках различных моделей. Более того, иногда одни и те же факты допускают альтернативную интерпретацию. Таким образом, один и тот же экспериментальный факт допускает объяснение в рамках альтернативных теорий. Это доказывает, что не всегда согласие экспериментальных и расчетных зависимостей может служить надежным ар-

гументом в пользу справедливости модели процесса, положенной в его основу. При нанесении покрытий на изделия сложной формы необходимо обеспечить поток бомбардирующих частиц в интервале углов  $\theta = 45^\circ \div 90^\circ$ . Экспериментально подтверждено, что при данных углах покрытия на поверхности сложной формы осаждаются лучше, чем при меньших углах. Теоретические закономерности подтверждают данное обоснование.

Таким образом, можно указать, что данная работа дает точные указания по режиму нанесения покрытий на поверхности сложной формы. Хотя следует указать, что это только частная схема, модель, которая обнаруживает частные особенности и эффекты. Некоторые из этих эффектов просматриваются в эксперименте (зависимость от энергии взаимодействия), а некоторые – нет (теоретический анализ указал на оптимальность нанесения покрытий при скользящем взаимодействии, а экспериментального подтверждения этому не было обнаружено). Данные несоответствия являются предпосылками для изучения и построения новых моделей с новыми допущениями (разность масс взаимодействующих частиц, которая не была учтена в данной работе, морфология поверхности и т.д.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Плешков В.А., Шакирова С.А., Румп Г.А. Адсорбция атомов Ду на грани (110) монокри-

- сталла Мо// Поверхность. – 1990. – № 10. – С. 16.
2. Пшеничников В.М., Лукин В.А. Метод дискретно-непрерывных координат для расчета взаимодействия атома газа с поверхностью твердого тела// Поверхность. – 1990. – № 3. – С. 29.
3. Машкова Е.С., Курнаев В.А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 192 с.
4. Селезнев В.Д., Александрычев И.П., Акиншин В.Д. Многократность столкновений с поверхностью и нестационарное ядро рассеяния при отражении газа от твердого тела// Поверхность. – 1990. – № 3. – С. 5.
5. Долгов А.С. Кинетика распыления поверхностей медленными атомными частицами// УФЖ.– 1989.
6. Машкова Е.С., Молчанов В.А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. – М.: Атомиздат, 1980. – 255 с.
7. Джурахалов А.А., Парилис Э.С., Расулов А.М., Умаров. Ф.Ф. Малоугловое рассеяние ионов структурами на поверхности монокристалла, соответствующими начальными стадиями адсорбции//Поверхность. – 1991. – № 11. – С. 80.
8. Тюшев А.Н. Взаимодействие медленных ионов со ступенчатой поверхностью монокристалла (машинное моделирование)// Поверхность. – 1983. – № 5. – С. 32.
9. Данилин Б.С. Получение тонкопленочных элементов микросхем. – М.: Наука, 1986. – 179 с.
10. Долгов А.С. Физика твердого тела. Уч. Пособие – Харьковский национальный аэрокосмический университет «Харьк. Авиаци. Институт». – 2004 г. – 659 с.

#### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ПОТОКУ ПЛАЗМИ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОРМОВАНИХ ПОКРИТТІВ

А.Л. Антоненко

Проведений аналіз ефектів, зв'язаних з бомбардуванням поверхні складної форми частинками, у широко використовуваних плазмових процесах нанесення покриттів, об'єктом вивчення якого є регулярна послідовність атомів, яка бомбардується ззовні під кутом а щодо нормалі до осі ряду. Розглянуто процес взаємодії атомних частинок з поверхнями, що бомбардуються в області енергій порядку, одиниць або десятків електрон-вольт. Розглянуто основні тенденції поведінки величин, що дозволяють зробити попередні висновки про переважаючі процеси на початковій стадії напілювання покриття на поверхню підкладки.

#### RESEARCH OF INFLUENCE OF PARAMETERS OF A STREAM OF PLASMA ON PROPERTIES OF FORMED COVERINGS

A.L. Antonenko

The analysis of the effects connected to bombardment of a surface of the difficult form by particles, in widely used plasma processes of sputtering the coverings which object of studying is the regular sequence of atoms bombarded from the outside at a angle a concerning a normal to an axis of series. A process of interaction of atomic particles with surfaces in area energies bombarding particles of order from units to tens electron-volt is investigation.

Are considered the basic tendencies of behaviour the values which allow to draw preliminary conclusions for prevailing processes at an initial stage sputtering coverings on a surface of a substrate.