

离子溅射 (I)

田民波 崔福斋

(清华大学工程物理系)

荷能粒子轰击固体表面, 打出离子和中性原子的现象称为溅射。由于离子易于在电磁场中加速或偏转, 所以荷能粒子一般为离子, 称这种溅射为离子溅射^[1-4]。随着真空技术、薄膜技术、表面分析技术以及表面科学的发展, 离子溅射的用途越来越广泛, 其重要性也日益为人们所共知。如今, 离子溅射在溅射离子源、二次离子质谱分析 (SIMS)、离子束分析、溅射镀膜、离子镀、离子和离子束刻蚀、表面微细加工等领域有广泛的应用。同时, 溅射理论在分析核材料的辐照损伤, 防止聚变堆中的等离子体沾污, 研究离子注入、离子束混合等方面也有重要意义。

离子溅射理论经历了漫长的发展过程。早在 1853 年, Grove 和 Faraday 就发现放电管玻璃内壁上的金属沉积现象, 当时把它作为有害的现象设法加以防止^[1]。1902 年 Goldstein 证明, 上述金属沉积是正离子轰击阴极溅射出来的产物, 并且实现了第一次人工离子束溅射试验。1934 年 Lamar 和 Compton 提出, 轻离子轰击是二体碰撞溅射机制, 重离子轰击是局部蒸发机制, 这已和现代观点相近。以后分别又有人提出移位峰模型, 辐照损伤、移位原子数模型, 单晶溅射的 Spot patterns, 沟道效应模型等。1966 年, Onderdelinder 建立了单晶体溅射模型。1968 年, D. E. Harrison 首次用动力学模拟计算机程序 (~1000 个原子) 研究溅射。1969 年, 出现了较为完整的 Sigmund 溅射理论^[4]。

由于溅射现象本身的复杂性以及分析测量技术的困难, 应该说到目前为止溅射理论尚不完善。现在, 溅射理论仍在发展中。

一、离子溅射的 Sigmund 理论及溅射参量的确定

图 1 示出了离子和固体表面相互作用的关系及各种溅射产物。在离子溅射的研究中, 我们最关心的是溅射产额。一般把对应于一个入射离子所溅射出的中性原子数叫做原子溅射产额, 此外还有二次离子溅射产额等。

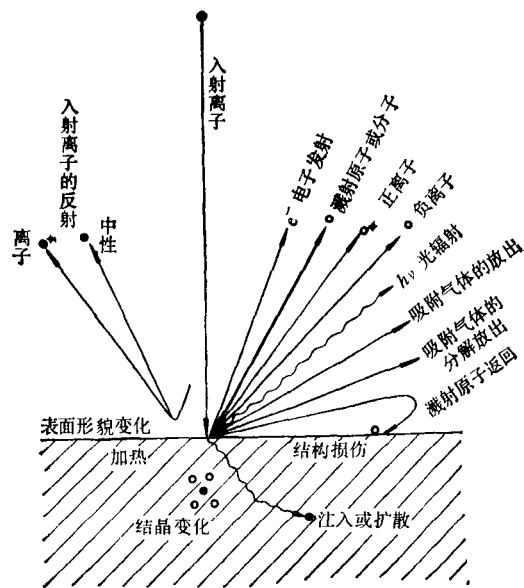


图 1 离子和固体表面的相互作用

由图 1, 很自然地启发人们要从三个方面研究溅射现象:

(1) 从入射离子考虑: 显然溅射产额应该和入射粒子的能量, 入射角, 入射离子质量和靶原子质量之比 M_1/M_2 、入射离子的种类等有关。

(2) 从靶考虑: 溅射产额应该和靶原子的原子序数, 靶表面原子的结合状态, 结晶取向以及靶是何种材料(纯金属、合金和化合物)等有关。

(3) 从溅射产物考虑: 应研究有哪些溅射产物, 这些产物是如何产生的, 有哪些产物和信息可供利用。此外, 还应研究原子和二次离子的溅射产额, 能量分布和角分布等。

下面我们首先介绍 Sigmund 的溅射模型, 以及由此模型求出的溅射参量^[1,2]。

1. 碰撞级联

溅射也可以看作是发生在表面附近的辐射损伤现象。当离子照射固体时, 离子原子间发生弹性碰撞, 原子获得离子的一部分动能。被碰撞离位的一次反冲原子进一步反复碰撞, 形成所谓碰撞级联。

按溅射方式的不同, 产生的碰撞级联具有不同的特征, 大体上说来可以分为三种类型^[1], 如图 2 所示。

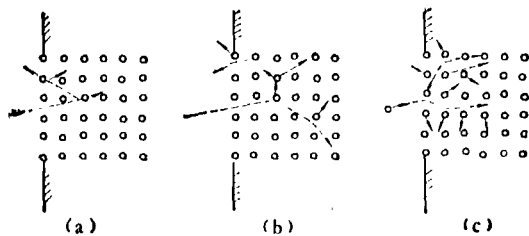


图 2 溅射碰撞级联的三种类型
(a) 单纯碰撞型; (b) 线性级联型; (c) 移位峰型

当用 H, D 等轻离子照射固体时, 由于足以产生高次反冲原子的一次反冲原子极少, 所以不能形成大的碰撞级联, 如图 2(a) 所示; 由于原子受到离子的碰撞, 产生的一次反冲原子具有足以产生高次反冲原子的能量, 但由于碰撞级联内反冲原子的数目较少, 动态反冲原子间的碰撞可以忽略, 一般把这种形式的级联称为线性碰撞级联, 如图 2(b) 所示; 当用重离子照射原子序数大的靶时, 由于入射离子的阻止本领大, 在其飞行的轨迹中会产生高密度的的一次反冲原子。而且由于一次反冲原子的阻止本

领也很大, 入射能量几乎全部释放在靶物质的一个狭小体积内, 此体积内的大部分原子都产生移位。通常把这种高密度级联称为移位峰型碰撞级联^[1], 如图 2(c) 所示。

按线性级联理论, 并用反幂原子作用势, 则能量为 E 的入射离子, 产生的反冲原子的密度, 即单位能量间隔 $(E_0, E_0 + dE_0)$ 之间的反冲原子的数目 $F(E, E_0)$, 当 $E \gg E_0$ 时, 可用下式表示^[3,2]:

$$F(E, E_0) = \frac{6}{\pi^2} \frac{\nu(E)}{E_0^2}, \quad (1)$$

式中 $\nu(E)$ 是通过弹性碰撞过程传给固体的能量。公式中的 E_0^{-2} 关系是线性理论的特征。

对于移位峰型碰撞级联, 反冲原子间的碰撞已不能忽略, 线性理论不再适用。此时, 级联内的能量密度可用下式表示^[6], 即

$$\Theta = \frac{\nu(E)}{NQ(E)} \quad (2)$$

式中 N 是数密度, $Q(E)$ 是碰撞级联所涉及的体积。可以用分子运动论, 利用平均能量的概念进行分析^[7]。关于高密度碰撞级联引起溅射的机理, 除了热过程之外^[6], 可能还有冲击波的作用^[8], 但到目前为止, 有关能量传递过程的细节尚不十分清楚。

2. 溅射产额

溅射产额是离子溅射最重要的参数, 在溅射用于表面分析, 制取薄膜和表面微细加工等方面, 这一参数都有十分重要的意义。

离子和靶原子碰撞的结果发展了级联过程, 从而使内部反冲原子的一部分到达表面, 进而克服表面结合能飞向真空中。通常把对应于每个入射离子所放出的原子数称为溅射产额。1969 年, Sigmund 假定碰撞级联是线性的, 通过解线性玻耳兹曼方程, 获得了垂直入射离子的溅射产额^[3]:

$$Y = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1)S_n(E)}{U_s}, \quad (3)$$

式中 α 是只决定于入射离子的质量 M_1 和靶原子质量 M_2 之比的常数, U_s 是表面结合能, 表示靶表面原子的结合强度, 通常用升华能来代

表. $S_n(E)$ 是核碰撞阻止截面.

为了求出核碰撞阻止截面, 在 LSS 理论分析中引进两个无量纲参数, 即无量纲射程参数 ρ 和无量纲能量参数 ε :

$$\rho = RN M_1 \frac{4\pi a^2 M_1}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon = E \frac{a M_2}{Z_1 Z_2 c^2 (M_1 + M_2)}, \quad (5)$$

其中 $a = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$, 而 a_0 是氢原子第一玻尔轨道半径, 其数值大约为 0.529 \AA . 在 (4), (5) 式中, R 代表射程, N 代表靶材的原子密度. 可以得出

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n \equiv \sigma_n \frac{M_1 + M_2}{4\pi c^2 Z_1 Z_2 M_1 a}, \quad (6)$$

其中 σ_n 代表核阻止截面 $S_n(E)$, 即 $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n / N$. 前面提到的常数 α 以及上述的 $\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n$ 都有文献可查^[3,4]. 若已知入射离子和靶的种类以及入射离子能量, 由 (5) 式和 (6) 式以及查出的 α 和 $\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n$, 很容易求出核碰撞阻止截面 $S_n(E)$.

在推导 Sigmund 公式时, 必须注意下面几个假设条件:

- (1) 碰撞级联是线型的;
- (2) 入射能量较高, 致使级联中反冲原子的速度分布是各向同性的;
- (3) 在计算中不考虑电子的能量损失;
- (4) 假定损伤分布在无限大的体积内;
- (5) 反冲原子的阻止截面只和 E_0 有关, 与原子种类无关.

利用 Sigmund 理论可以针对各种不同的离子-靶物质的组合, 得出与入射能量有关的统一的解释, 但是对于和上述假设差别较大的情况, 必须对 Sigmund 公式进行修正.

首先, 对于入射能量低的情况, 级联内反冲原子的速度分布不再是各向同性的, 此时, (3) 式修正为^[9,10]

$$Y = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1)S_n(E)}{U_s} [1 - (E_{th}/E)^{1/2}], \quad (7)$$

式中 E_{th} 是溅射阈, 它是 U_s 和质量比 M_2/M_1 的函数.

其次, 如前所述, 轻离子产生的碰撞级联范围很小, 加上非弹性碰撞的效果, 就会和损伤分布在无限大体积内的假设相矛盾, 因此不能采用 Sigmund 的公式. 最近, Littmark 提出了背散射离子在飞向真空的过程中碰出表面原子的模型^[11]. 首先求出一次反冲原子的通量, 用数值计算的方法求出溅射产额. 同时, 按 Littmark 模型还要考虑到二次以上的反冲原子的效果. 这样求出的溅射产额为^[12]

$$Y = \alpha_L(M_2/M_1, U_s) \frac{R_N(E)S_n(E^*)}{U_s} \times \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E}\right)^{1/2}\right]^{2.7}, \quad (8)$$

式中 $R_N(E)$ 是粒子反射系数, E^* 是反射离子的平均能量.

最后, 关于高密度级联的溅射产额, 有以热过程为主的理论和以冲击波传递能量为主的理论. Sigmund 假设碰撞级联内的原子服从麦克斯韦速度分布, 提出了如下的溅射产额公式^[6]:

$$Y = \frac{F_D(E, 0)\tau}{(3\pi M_2 \Theta)^{1/2}} \exp\left(-\frac{3U_s}{2\Theta}\right), \quad (9)$$

二、单质的溅射

1. 溅射产额和入射能量的关系

为了求出低能轻离子的溅射产额, Bohdansky 以 H, D, He 等轻离子为主, 针对 50 对离子-靶的组合研究了溅射产额与入射能量的关系, 得出如下的半经验公式^[13]:

$$Y = 8.5 \times 10^{-3} Q \left(\frac{E}{E_{th}}\right)^{1/4} \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{7/2}, \quad (10)$$

式中 Q 是表征产额大小的因子, $Q = 0.75 M_2 r^{5/3}$, r 是表示在弹性碰撞中, 传给靶的最大能量的一个参数. 对于 $E < 20E_{th}$ 的情况, (10) 式和实验结果符合得很好. 对于 $E > 20E_{th}$ 的情

况,可对(10)式作适当的修正^[14]。

松波研究了各种不同的离子-靶组合的实验结果,提出^[15]在所有的能量范围内,都可以利用简单的(7)式。他的办法是,在计算碰撞阻止截面 $S_n(E)$ 时,利用 Thomas-Fermi 模型,通过数值计算求出,再利用实验数据通过最小二乘法求出最佳的待定常数 E_{th} 和 α 。采用类似的方法由(8)式求出的溅射产额和入射能量的依赖关系,也能和实验符合得相当好。山村根据松波的(7)和(8)式进行外推,提出了如下的半经验公式^[12]:

$$Y = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1)}{U_1} \frac{S_n(E)}{1 + 0.35U_1 S_c(\epsilon)} \times \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right]^2, \quad (11)$$

式中 $S_c(\epsilon)$ 是采用约化能量单位的 LSS 的电子阻止本领, $S_c(\epsilon) = K\sqrt{\epsilon}$, ϵ 是约化能。和松波采用的方法一样,即利用实验数据,采用最小二乘法确定待定系数 E_{th} 和 α 。实际上,它们的平均值是由 M_2, M_1 的质量比确定的,即

$$\alpha = \begin{cases} 0.10 + 0.155(M_2/M_1)^{0.73} & M_2/M_1 < 50, \\ 0.321 + 0.0332(M_2/M_1)^{1.1} & M_2/M_1 > 50, \end{cases} \quad (12)$$

$$\xi = \frac{E_{th}}{U_1} = 1.5[1 + 3.8(M_2/M_1)^n]/\gamma, \quad (13)$$

式中 $M_2 > M_1$ 时,取 $n = 0.834$; $M_2 < M_1$ 时,取 $n = 0.18$ 。图3中同时画出了利用(12)和(13)式得到的计算结果和实验结果,通过对比可以看出,在相当宽的能量范围内,计算结果和实验结果符合得很好。

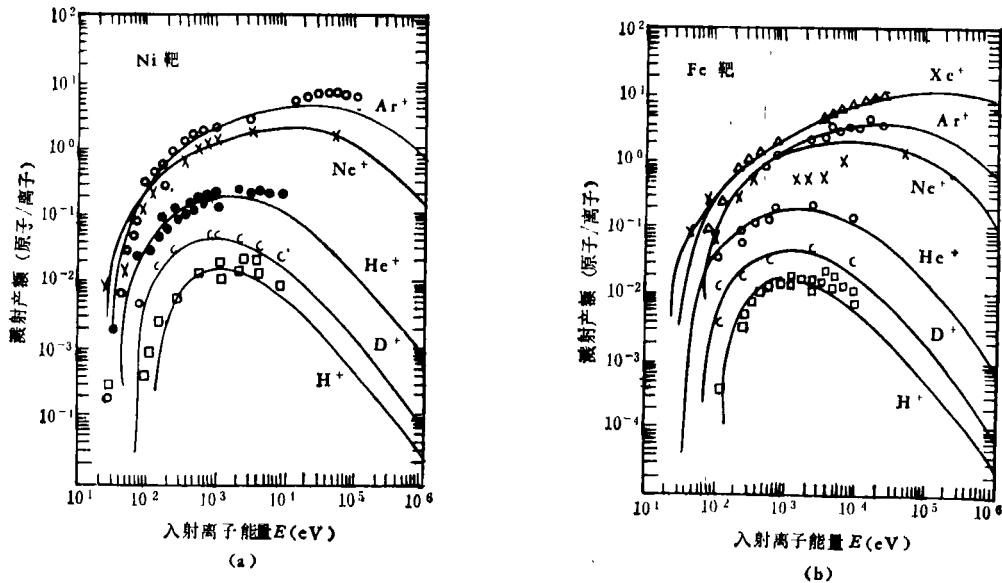


图3 溅射产额和入射离子能量的关系
(a) Ni靶 (b) Fe靶

2. 溅射产额和入射角的关系

当离子的人射角不太大时,可以不考虑入射角对溅射产额的影响。Sigmund 利用 Edgeworth 展开求出辐照损伤的分布,计算了入射角的影响^[3],得到

$$\frac{Y(\theta)}{Y(0)} = (\cos\theta)^{-f}, \quad (14)$$

式中 $1 < f < 2$ 。图4示出了在 $Ar^+ \rightarrow Cu$ 的

实验中,入射角影响的理论值和实验值的比较。由图中可以看出,当 $\theta > 70^\circ$ 以后,溅射产额急剧减少,这是因为在非常斜的人射情况下,由于表面沟道效应,离子在充分地能量传给靶之前已被反射掉。

许多人试图求出关于入射角影响的半经验公式,然而不一定能成功^[14]。这是因为在确定入射角影响的实验中,表面状态影响极大,进行

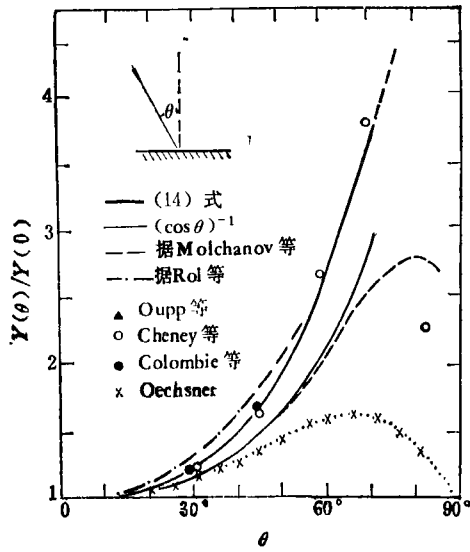


图4 对于 $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Cu}$ 的情况溅射产额和入射角的关系
定量的分析有很大困难, 而且实验数据也远远不够。

使溅射产额达到最大值的人射角 θ_{opt} 有如下相当精确的半经验公式:

$$\theta_{\text{opt}} = 90^\circ - 48.0\eta^2, \quad (15)$$

式中 η 是一个与表面沟道临界角有关的量, 由下式给出

$$\eta = \left[\frac{N^{2/3} Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} E} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

图5是由(15),(16)式得到的数值与实验数据的比较。

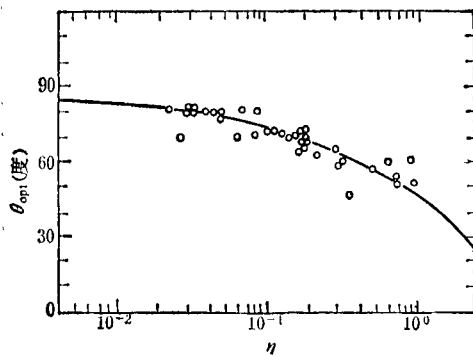


图5

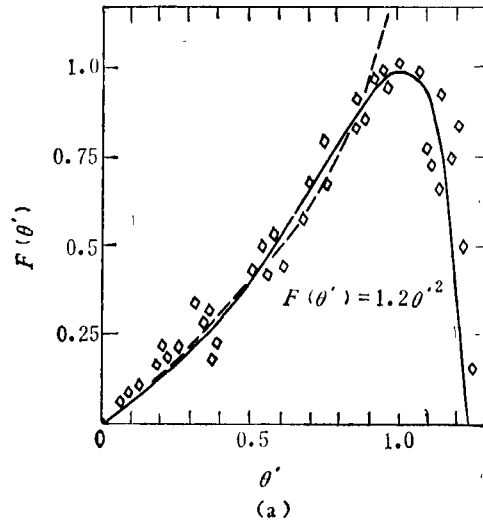
在讨论入射角对溅射影响的同时, 还要考虑到入射能量的影响。对于入射能量为 1keV 左右的情况, Oechsner 曾系统地研究过入射角

对溅射产额的影响^[16]。用 E_m 表示使核碰撞阻止截面 $S_n(E)$ 取得最大值的人射能量, 依入射能量大于 E_m 还是小于 E_m , Oechsner 得出如下的半经验公式^[16]:

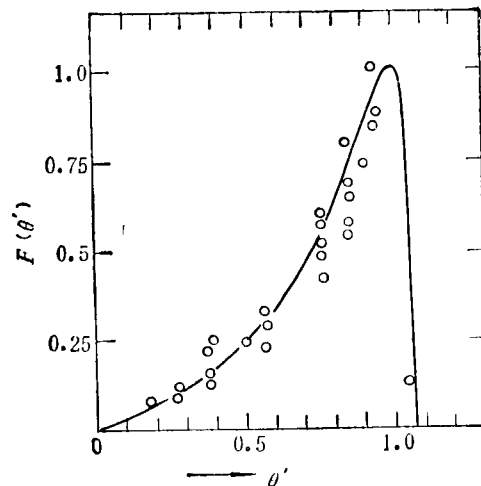
$$\left. \begin{aligned} F(\theta') &= 0.533\theta'^{1.65} + 1.40\theta'^{3.45} \\ &\quad - 0.933\theta'^{6.12} \quad E < E_m, \\ F(\theta') &= 0.533\theta'^{1.65} + 0.966\theta'^{1.2} \\ &\quad - 0.499\theta'^{2.5} \quad E > E_m, \end{aligned} \right\} (17)$$

式中 $\theta' = \theta/\theta_{\text{opt}}$, 而

$$F(\theta') = [Y(\theta) - Y(0)]/[Y(\theta_{\text{opt}}) - Y(0)].$$



(a)



(b)

图6 溅射产额和入射角关系的半经验公式与实验值对比
(a) $E < E_m$; (b) $E > E_m$

图6示出了实验值和由(17)式得出的数据的比较。

继 Sigmund, Bohdanky 和 Oechsner 之后, 最近 Yamamura (山村道泰)^[17] 在前人和他本人的大量实验数据的基础之上, 通过分析和计算, 提出了溅射产额和入射角关系的经验公式。他的公式考虑到了大角度入射的沟道效应, 因此适用于宽的角度范围。

轻离子溅射主要由进入表面之下的背散射离子产生的碰撞级联造成的, 而重离子溅射是由进入固体内部的离子直接产生的碰撞级联产生的。这种差别对低能溅射尤为重要。

对于轻离子溅射, 有

$$\frac{Y(\theta)}{Y(0)} = (\cos\theta)^{-f}. \quad (18)$$

可以看出, 随入射角增大, 表面沟道效应越来越显著。为了溅射掉位于最外层的靶原子, 入射粒子必须穿过固体表面的第一层, 而穿过的几率可近似估计为

$$\exp(-N\sigma R_0/\cos\theta),$$

其中 σ 是离子和靶原子之间的刚球碰撞截面。因此, 归一化的溅射产额还应该和这个几率成正比。Yamamura 用下式表示归一化的溅射产额与入射角的依赖关系:

$$\frac{Y(\theta)}{Y(0)} = x^f \exp[-\Sigma(x-1)], \quad (19)$$

式中 $x = 1/\cos\theta$, f 和 Σ 是可调参数。获得最大产额的入射角 θ_{opt} 用下式表示:

$$\theta_{opt} = \cos^{-1}\left(\frac{\Sigma}{f}\right). \quad (20)$$

以现有的实验数据和计算机得出的结果为基础, 利用最小二乘法, 由(19), (20)两式得出的最佳拟合参数 f, θ_{opt} 列于表1。图7是 $H^+ \rightarrow Mo$ 归一化的溅射产额与入射角的关系。

对于重离子溅射, 处理方法基本类似, 可以得出相应的最佳拟合参数和归一化溅射产额与入射角的关系。应该注意的是, 从相应数据和图表的对比可以看出, 轻离子入射时的 θ_{opt} 比重离子入射时大。

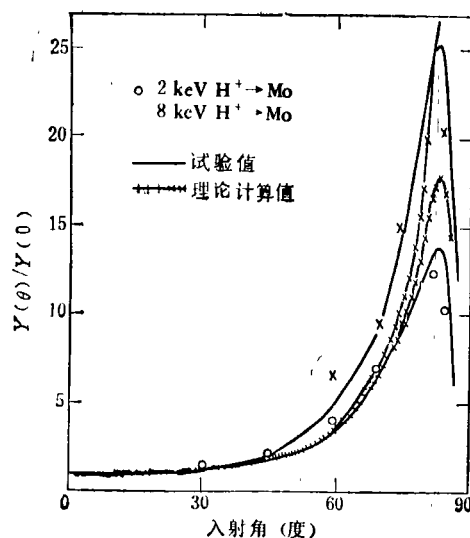


图 7

表 1

能量	离子	靶	最佳拟合参数	
			f	θ_{opt}
450eV	H	Ni	1.62	74.4°
1keV	H	Ni	2.34	78.3°
4keV	H	Ni	2.27	82.3°
450eV	H	Ni	2.19	78.7°
1keV	H	Ni	2.32	82.9°
4keV	H	Ni	2.62	84.2°
1keV	D	Ni	1.88	80.4°
100eV	He	Ni	3.20	56.3°
500eV	He	Ni	3.30	66.1°
1keV	He	Ni	2.50	72.1°
4keV	He	Ni	2.09	79.0°
4keV	He	Ni	1.52	80.5°
50keV	H	Cu	1.88	82.1°
1.05keV	He	Cu	1.55	66.5°
2keV	H	Mo	2.40	81.8°
8keV	H	Mo	2.80	82.0°
2keV	D	Mo	1.98	82.0°
4keV	He	Mo	2.23	77.3°
1keV	H	Au	1.14	78.0°
4keV	H	Au	1.53	79.5°
1keV	D	Au	1.22	79.2°

3. 晶体结构对溅射的影响(单晶体的溅射)

单晶体的溅射产额 Y 以及溅射粒子的能量分布和角分布都随离子入射方向的不同而发生与上述多晶体不同的变化^[4,18]。一般说来, 当

入射方向平行于低的晶体学指数的方向(或面)时,溅射产额 Y 比相应的多晶材料的 Y 要小,而当入射方向沿着高的晶体学指数方向时, Y 比相应的多晶材料的 Y 要大.这种 Y 随入射方向变化的依赖关系还与入射能量的大小有关.

此外,对不同取向的单晶体进行溅射时,溅射原子的分布会出现不同的 Spot patterns,也称为 Wehner's spot^[4],见图8. Robinson 和 Southern 等人用 Ar^+ , Kr^+ , Hg^+ 等离子垂直入射 Cu 的 $\{100\}$ 面,测出溅射原子的角分布如图9所示,可以看出,在原子密排方向,如 $\langle 011 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ 方向等,溅射出的原子较多.



图8 由单晶表面溅射出的原子形成的 spot patterns,图中是用 100V 的离子照射 Ni

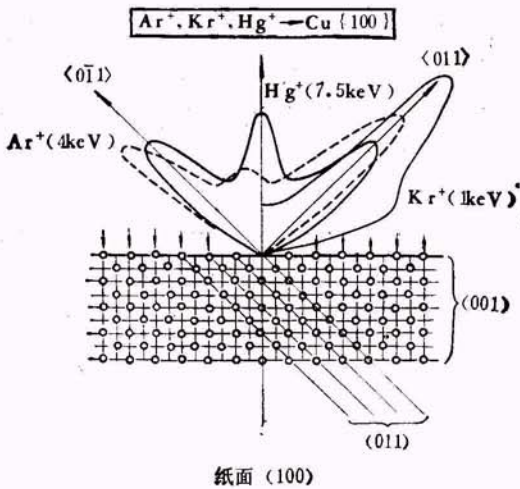


图9 由铜单晶 $\{100\}$ 面放出溅射原子的相对强度分布

对上述单晶体溅射现象的解释有许多模型,例如,晶格最表面层原子的相关碰撞模型,聚焦模型,晶格透明模型,沟道效应模型等.下面仅对较有影响的 Onderdelinden 模型^[19]加以

简述.其基本思想是,考虑入射离子在单晶体靶中的沟道效应.沿晶体 uvw 方向入射时的溅射产额记为 Y_{uvw} ,假定仅是那些不进入沟道的入射离子对溅射有贡献,则有

$$Y_{uvw}(E) = \chi_{uvw}(E) \cdot \eta_{uvw} \cdot \hat{Y}(E), \quad (21)$$

式中 $\hat{Y}(E)$ 是对应系统的多晶靶的溅射产额, $\chi_{uvw}(E)$ 是不进入沟道的入射离子数与总入射粒子的比值.这个比值由沟道理论给出^[20],它是入射能量 E 的函数. η_{uvw} 是一个大于 1 的调整参数,需要与实验匹配.因为这个调整参数,只能半定量地解释实验,所以一般仅称之为模型.此模型可以定性解释若干单晶溅射实验现象,诸如单晶溅射时晶体表面出现的小突起或小沟槽现象等.

参 考 文 献

- [1] P. Sigmund, *Sputtering by Ion Bombardment*, Edited by R. Behrisch, Springer Verlag, Berlin, (1981).
- [2] 山村泰道,志水隆一、清水肇、伊藤慈昭,真空, 26-2(1983), 69.
- [3] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184(1969), 383.
- [4] 金原榮, *スパッタリング現象*, 東京大学出版会, (1984).
- [5] P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.*, 17-8(1972), 969.
- [6] P. Sigmund, *Inelastic Ion-Surface Collisions*, Edited by N. H. Tolk, J. C. Tully, W. Heiland, C. W. White, Academic Press, New York, (1977), 121.
- [7] H. L. Bay et al., *Nucl. Instr. Methods*, 132(1976), 301.
- [8] Y. Yamamura and Y. Kitazoe, *Radiat. Eff.*, 39(1978), 251.
- [9] H. E. Roosen daal and J. B. Sanders, *Radiat. Eff.*, 52(1980), 137.
- [10] Y. Yamamura, *Radiat. Eff.*, 55(1981), 49.
- [11] U. Littmark and S. Fedder, *Nucl. Instr. Methods*, 194(1982), 607.
- [12] Y. Yamamura, N. Matsuami and N. Itoh, *Radiat. Eff.*, 71(1983), 65.
- [13] J. Bohdanský, J. Roth and H. L. Bay, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 2861.
- [14] J. Bohdanský, *J. Nucl. Mater.*, 93 & 94 (1980), 44.
- [15] N. Matsunami et al., *Radiat. Eff. Lett.*, 57(1980), 15.
- [16] H. Oechsner, *Appl. Phys.* 8(1975), 185.
- [17] Y. Yamamura, *Radiat. Eff.*, 80(1984), 57.
- [18] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer-Verlag, (1981), 219.
- [19] D. Onderdelinden, Thesis, Univ. of Leiden (1968).