

Sigmund 元素溅射率公式的修正

陈 国 樑

(中国科学院上海冶金所)

1984年12月19日收到

本文给出氦、氩离子法向轰击多晶元素靶时,原子溅射率 Y_0 随离子能量 E 变化的经验公式。采用下面二个步骤,可以导出这个公式。首先,把 Sigmund 溅射率公式(1)中的表面升华能 U_s 改为离靶组合的溅射阈能 E_{th} 。其次,再把上式乘以 Matsunami 提出的低能修正因子 $g(E)$ 。另外,我们还导出了适用于轻、重离子的溅射阈能经验公式 $E_{th} = U_s \cdot \exp(\gamma)/\gamma$ 。其中: $\gamma = 4M/(1+M)^2$, $M = M_2/M_1$ 是靶原子的相对原子量。计算结果表明:对于低能离子 ($E \leq 1\text{keV}$) 而言,由经验公式算出的溅射率 Y_0 与实验值 Y 之间的相对误差不超过 20%。但是,低能下的 Sigmund 理论溅射率 Y_0 约为实验值的二至二十五倍。由此可知:经验溅射率公式(30)基本上是成功的。

一、引 言

大家知道:原子溅射率 Y (原子/离子)和离靶组合 (ion-target combination) 的溅射阈能 E_{th} 是溅射物理的二个基本参量。一般而言:溅射率 Y 是离子能量 E , 离子的原子序数 Z_1 与原子量 M_1 , 元素的原子序数 Z_2 与原子量 M_2 , 靶材料温度和离子入射角的复杂函数。

Sigmund^[1] 在 1969 年提出了原子级联碰撞理论。他利用“矩”的概念和勒襄特展开,求出了描述粒子输运过程的 Boltzmann 积微分方程式的解。计算结果表明:在靶温不变的条件下,若离子束法向轰击多晶元素靶,则溅射率 Y_0 正比于靶原子的核阻止截面 $S_n(E)$, 反比于元素靶的表面升华能 U_s (又称“凝聚能”)。比例系数 $\alpha(M)$ 称为“产额因子”。在低能情况下, $\alpha(M)$ 只依赖于元素的相对原子量 $M = M_2/M_1$, 而与离子能量 E 无关。

$$Y_0 = \frac{0.042}{U_s} \alpha(M) \cdot S_n(E). \quad (1)$$

应该强调指出: Sigmund 导出的溅射率公式(1)是以下面五个近似假设,作为前提的。

- (1) 离子束入射角恒等于零,即“法向入射”。
- (2) 多晶靶的温度,在溅射过程中保持不变。
- (3) 溅射率正比于靶原子的核阻止截面 $S_n(E)$, 而与电子阻止截面 $S_e(E)$ 无关。
- (4) 产额因子 $\alpha(M)$ 只依赖于元素的相对原子量 M , 而与离子能量无关。

(5) 溅射率反比于元素靶的表面升华能 U_s (即在固体中,取出一个靶原子需要做的功),其值由饭田修一著的《物理学常用数表》给出。

众所周知:核阻止截面 $S_n(E)$ 被定义为“入射离子在弹性碰撞中传递给靶原子核的能量 T_n 与微分散射截面 $d\sigma_n$ 乘积的积分”。

$$S_n(E) = \int_0^{T_{\max}} T_n \cdot d\sigma_n. \quad (2)$$

其中:

$$T_n = T_{\max} \cdot \sin^2(\theta/2), \quad (3)$$

$$T_{\max} = \gamma E, \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{4M}{(1+M)^2}, \quad (5)$$

$$M = M_2/M_1. \quad (6)$$

这里, θ 是离子在质心系中的散射角。

Lindhard^[2] 指出:对于弹性核碰撞来说,微分散射截面 $d\sigma_n$ 由散射函数 $f(x)$ 唯一地决定。

$$d\sigma_n = \frac{\pi a^2}{x^2} f(x) \cdot dx, \quad (7)$$

$$f(x) = \frac{1.309 \cdot x^{1/3}}{[1 + (2.618 \cdot x^{4/3})^{2/3}]^{3/2}}. \quad (8)$$

其中:

$$x = \varepsilon \cdot \sin(\theta/2), \quad (9)$$

$$\varepsilon = E/E_{TF}, \quad (10)$$

$$E_{TF} = \frac{(1+M) \cdot Z_1 Z_2 e^2}{M a}, \quad (11)$$

$$a = \frac{0.885 \cdot a_0}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}}. \quad (12)$$

这里, $e^2 = 14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ 是氢的玻尔半径。

若把公式(3)–(7)和(9)–(12)代入公式(2),则有:

$$S_n(E) = 4\pi a \cdot Z_1 Z_2 e^2 \frac{S_n(\varepsilon)}{(1+M)}. \quad (13)$$

其中:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \int_0^\varepsilon f(x) \cdot dx. \quad (14)$$

再将公式(8)代入上式,积分二次后即得:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{9}{8\varepsilon} \left\{ \ln(W + \sqrt{1+W^2}) - \frac{W}{\sqrt{1+W^2}} \right\}. \quad (15)$$

其中:

$$W = (2.618)^{1/3} \cdot \varepsilon^{4/3}. \quad (16)$$

但是, Sigmund 只给出产额因子 $\alpha(M)$ 随元素相对原子量 M 变化的曲线^[1], 没有给出它的解析公式。并且, 当 $M > 10$ 时, 在这曲线上找不到产额因子的数值。因此, 导出产额因子 $\alpha(M)$ 的经验拟合公式是有必要的。

对于重离子 ($M \leq 1$) 而言:

$$\alpha(M) = 0.10 + 0.20 \cdot M, \quad (17)$$

对于轻离子 ($M \geq 1$) 而言:

$$\alpha(M) = 0.30 \cdot M^{2/3}. \quad (18)$$

我们指出: 在轻离子与重离子的界线上 ($M = 1$), 产额因子拟合公式 (17) 和 (18) 不但给出相同的函数值, 而且它们的导数亦是相等的. 所以, 由上述公式决定的 $\alpha-M$ 曲线是连续和光滑的. 计算结果表明: 当 $0.10 \leq M \leq 10$ 时, 曲线 $\alpha-M$ 与公式 (17) 和 (18) 的最大相对误差不超过 6%. 另外, 离子的“轻”与“重”亦是相对的. 例如: 在 Ar^+-Li 组合中, 氩是重离子. 但在 Ar^+-Au 组合中, 氩就变成了轻离子.

二、Sigmund 溅射率公式的修正

若低能 ($E \leq 1\text{keV}$) 氩离子与氮离子法向轰击多晶元素靶, 则由 Sigmund 公式 (1) 给出的溅射率计算值 Y_c 是实验值 Y 的二至二十五倍. 由此可见, 对于低能的轻离子和重离子来说, Sigmund 元素溅射率公式 (1) 完全失效. 这是什么原因造成的呢?

我们认为: 在低能溅射中, 多晶靶的温度升高通常是可以忽略不计的. 即假设 (2) 是成立的. Lindhard^[2] 指出: 低能离子在固体中的能量损失正比于靶原子的核阻止截面 $S_n(E)$, 而与电子阻止截面 $S_e(E)$ 无关. 所以, 假设 (3) 是正确的. 另外, 在低能 ($E \leq 1\text{keV}$) 情况下, 产额因子只依赖于靶元素的相对原子量 M , 而与离子能量无关的假设 (4) 也是合理的. 综上所述: Sigmund 溅射率公式 (1) 在低能下偏高的主要原因是由假设 (5) 造成的. 因为多晶靶的表面升华能 U_s 仅由多晶元素本身的性质决定, 而与离子的质量数 M_i 无关. 所以, 表面升华能 U_s 不是离靶组合特征参量 M 的函数. 为此, 我们假定: 原子溅射率不是反比于元素靶的表面升华能 U_s , 而是与离靶组合的溅射阈能 E_{th} 成反比. 下面, 我们导出溅射阈能的经验拟合公式.

实验表明: 当离子法向轰击多晶元素靶时, 由表面溅射出来的靶原子百分数只依赖于出射方向的极角 θ_0 和靶原子的动能 E_k , 而与出射的方位角 φ 无关.

$$\Delta N_k = N_0 \cdot G(E_k) \cdot \Delta E_k. \quad (19)$$

$$G(E_k) = \int_0^{\pi/2} F(\theta_0 E_k) \cdot \sin \theta_0 \cdot d\theta_0. \quad (20)$$

$$N_0 = \sum_{k=1}^{\infty} \Delta N_k. \quad (21)$$

其中: ΔN_k 是能量在 E_k 与 $E_k + \Delta E_k$ 区间内的溅射原子数. $G(E_k)$ 是在单位能量 ($\Delta E_k = 1$) 间隔内, 溅射原子的几率. $F(\theta_0 E_k)$ 是极角在 θ_0 与 $\theta_0 + d\theta_0$ 的锥面之间, 能量为 E_k 的溅射原子的几率密度. $N_0 = N_i \cdot Y_0$ 是溅射原子的总数. N_i 是入射离子的总数, Y_0 是法向入射时的溅射率. 由于理论上很难导出溅射原子的几率密度 $F(\theta_0 E_k)$, 因此溅射原子按能量分布的几率 ($\Delta N_k/N_0$) 无法从公式 (19) 和 (20) 计算出来. 但是, 利用 Bierack^[3] 的计算机模拟程序可以直接得到离子法向轰击多晶靶时, 溅射原子的能量分布函数 ΔN_k 与溅射原子的总数 N_0 . 通过下面的统计公式, 求出溅射原子飞离样品表面时

的平均动能 E_0 .

$$E_0 = \sum_{k=1}^{\infty} E_k \cdot \Delta N_k / N_0. \quad (22)$$

我们在计算机模拟计算中发现: 若 $M \geq 20$ 的轻离子和 $M \leq 1/20$ 的重离子法向轰击多晶靶, 则溅射原子的平均动能 E_0 与元素靶的表面升华能近似相等 (即 $E_0 \cong U_s$). 然而在 $M = 1$ 的自溅射条件下, 溅射原子的平均动能 E_0 大约是元素靶表面升华能 U_s 的一点七倍 (即 $E_0 \cong 1.7 \cdot U_s$). 总之, $E_0 \cong (1 \sim 1.7) \cdot U_s$. 为了拟合出上述的计算结果, 我们把溅射原子的平均动能表为 γ 与 U_s 的幂级数.

$$E_0 \cong U_s \cdot \left(1 + \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma^2}{6}\right) \quad (23)$$

我们假定: 离靶组合的溅射阈能 E_{th} 可以写成二部分之和. 第一项是靶原子飞离样品表面时的平均动能. 第二项是在弹性碰撞中, 当靶原子得到的能量等于元素靶表面升华能时, 离子的最小入射能量.

$$E_{th} = E_0 + (U_s/\gamma). \quad (24)$$

将公式(23)代入上式, 则有:

$$E_{th} \cong U_s \cdot \left(1 + \gamma + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma^3}{6}\right) / \gamma. \quad (25)$$

在最大弹性碰撞能量传递系数 ($\gamma = 1$) 的情况下, 若把括号内的幂级数改为指数函数 $\exp(\gamma)$, 则二者之间的相对误差不超过 2%. 因此, 上式改写成:

$$E_{th} = U_s \cdot \exp(\gamma) / \gamma. \quad (26)$$

对 $M \geq 10$ 的轻离子来说: 由公式(5)算出 $\gamma \leq 1/3$, 所以近似公式 $\exp(\gamma) \cong \frac{1}{1-\gamma}$ 的相对误差小于 7%. 这时, 溅射阈能经验公式(26)简化为:

$$E_{th} \cong \frac{U_s}{\gamma(1-\gamma)}. \quad (27)$$

上式就是 Behrisch^[4] 导出的轻离子溅射阈能公式. 对于氦离子而言: 即 $1/6 \leq M \leq 6$, 则 $1/2 \leq \gamma \leq 1$. 由公式(26)给出: $E_{th} \cong (2.72 \sim 3.33) \cdot U_s$, 即 $E_{th} \cong 3 \cdot U_s$. 这个结果与 Stuart^[5] 实验 ($E_{th} \leq 4 \cdot U_s$) 基本相符. 所以, 溅射阈能拟合公式(26)对重离子和轻离子都是适用的.

若把公式(1)的分母 U_s 改为 E_{th} , 则有:

$$Y_a = 0.042 \cdot \alpha(M) \cdot S_n(E) / E_{th}. \quad (28)$$

当离子能量 E 不大于溅射阈能 E_{th} 时, 原子溅射率恒等于零. 但是, 公式(28)不满足这个条件. 因此, 我们采用 Matsunami^[6] 提出来的靶原子核阻止截面 $S_n(E)$ 的低能修正因子 $g(E)$. 这时, 上式将改写成:

$$Y_0 = Y_a \cdot g(E). \quad (29)$$

再把公式(26)和(28)代入上式, 即得:

$$Y_0 = Y_s \cdot \beta(M) \cdot g(E). \quad (30)$$

其中:

$$\beta(M) = \gamma \cdot \exp(-\gamma), \quad (31)$$

$$g(E) = 1 - \sqrt{E_{th}/E}. \quad (32)$$

在高能 ($E \geq 45\text{keV}$) 情况下: 对于氦离子来说, $E_{th} \cong 3 \cdot U, \leq 20\text{eV}$. 由公式 (32) 算出: $g(E) \geq 98\%$. 所以, 原子溅射率公式 (28) 与 (30) 在高能下是完全等效的.

三、元素溅射率计算值与实验值的比较

先把核阻止截面公式 (13) 和产额因子公式 (17)–(18) 代入公式 (1), 计算 Sigmund 理论溅射率 Y_s . 再将公式 (5), (26) 和 (32) 代入公式 (30), 算出修正后的原子溅射率 Y_0 . 表 1–4 给出低能与高能时, 计算值 Y_0 , Y_s 与实验值 Y 的比较.

表 1 低能氦离子溅射率 Y_0 , Y_s 与实验值 Y 的比较^[1]

元素	$Y_0(E)$	$Y_s(E)$	Y	$\Delta Y_0/Y$	Y_s/Y
Si	0.47	1.51	0.53	-11%	2.85
Ti	0.66	2.13	0.58	+15%	3.67
V	0.63	2.02	0.70	-10%	2.89
Ge	1.09	3.42	1.22	-11%	2.82
Zr	0.72	2.36	0.75	-4%	3.15
Nb	0.59	1.99	0.65	-9%	3.06
Mo	0.67	2.24	0.84	-20%	2.67
Sn	1.64	5.26	1.37	+20%	3.84
Ta	0.60	2.28	0.62	-3%	3.68
W	0.55	2.12	0.60	-9%	3.53
U	0.89	3.59	0.97	-8%	3.70

表 1 指出: 低能 ($E = 600\text{eV}$) 氦离子法向轰击多晶靶时, 原子溅射率计算值 Y_0 与实验值 Y 的相对误差不大于 20%, 理论溅射率 Y_s 约为实验值 Y 的二至三倍.

表 2 低能氦离子溅射率 Y_0 , Y_s 与实验值 Y 的比较^[1]

元素	$Y_0(E)$	$Y_s(E)$	Y	$\Delta Y_0/Y$	Y_s/Y
Al	0.145	0.588	0.175	-18%	3.34
Si	0.103	0.438	0.095	+8%	4.61
Ti	0.085	0.492	0.090	-6%	5.45
V	0.074	0.456	0.080	-7%	5.69
Ge	0.088	0.672	0.080	+10%	8.40
Nb	0.034	0.359	0.030	+13%	11.9
Mo	0.037	0.398	0.043	-14%	9.26
Ta	0.016	0.343	0.014	+14%	24.5
W	0.014	0.320	0.012	+17%	26.6

表 2 指出: 低能 ($E = 600\text{eV}$) 氦离子法向轰击多晶靶时, 原子溅射率计算值 Y_0 与实验值 Y 的相对误差不大于 20%, 理论溅射率 Y_s 却是实验值 Y 的三至二十七倍.

表 3 和表 4 指出: 45 keV 氦离子和 50 keV 氦离子法向轰击多晶靶时, 原子溅射率

计算值 Y_0 与实验值 Y 的相对误差不超过 20%。但是,理论溅射率 Y_t 分别为实验值 Y 的三至四倍和四至十二倍。

表 3 高能氦离子溅射率 Y_0 , Y_t 与实验值 Y 的比较^[9]

元素	$Y_0(E)$	$Y_t(E)$	Y	$\Delta Y_0/Y$	Y_t/Y
Fe	2.23	6.15	2.30	-3%	2.67
Sn	5.11	16.3	4.30	+19%	3.80
W	2.10	8.15	2.30	-9%	3.55
Pb	9.23	32.7	10.5	-12%	3.12

表 4 高能氦离子溅射率 Y_0 , Y_t 与实验值 Y 的比较^[10]

元素	$Y_0(E)$	$Y_t(E)$	Y	$\Delta Y_0/Y$	Y_t/Y
Ti	0.031	0.144	0.037	-18%	3.89
V	0.027	0.138	0.032	-15%	4.35
Mo	0.028	0.218	0.031	-10%	7.03
Ta	0.023	0.313	0.028	-18%	11.2
W	0.021	0.296	0.025	-16%	11.8

四、结论与讨论

溅射阈能公式 (26) 表明: 离靶组合的溅射阈能 E_{th} 只依赖于靶元素的相对原子量 M , 而与离子能量无关。因此, 离子法向轰击多晶靶时, 原子溅射率反比于溅射阈能 E_{th} 的假定将使 Sigmund 理论溅射率 Y_t 随离子能量 E 的变化曲线, 整体地缩小 (E_{th}/U_i) 倍。

对于氦离子来说: $2 \leq M \leq 60$, 即 $1/15 \leq \gamma \leq 1$, 则溅射阈能 $E_{th} \leq 90\text{eV}$ 。在低能 ($E = 1\text{keV}$) 情况下, $g(E) \geq 70\%$ 。所以, 低能因子 $g(E)$ 对理论溅射率 Y_t 的修正作用通常比溅射阈能 E_{th} 的修正作用小得多。

Matsunami^[11] 最近指出: 高能下, 溅射率不但依赖于核阻止截面 $S_n(E)$, 而且与电子阻止截面 $S_e(E)$ 有关。因此, 他提出有效核阻止截面 $S_n^*(E) = h(E) \cdot S_n(E)$ 的概念。 $h(E) = \frac{1}{1+0.35 \cdot U_i \cdot S_e(\varepsilon)}$ 称为核阻止截面 $S_n(E)$ 的高能修正因子, $S_e(\varepsilon)$ 是约化的电子阻止截面。由此可见: 高能修正因子 $h(E)$ 随离子能量的增加单调地下降。但在低能下, $h(E) = 1$ 。另外, Sigmund^[12] 指出: 在自溅射 ($M = 1$) 情况下, 若离子能量小于 $E_{TF}(\varepsilon \leq 1)$, 则高能下的产额因子比低能产额因子最多减低 8%。所以 Sigmund 的假设 (4) 对重离子而言是精确成立的。

同时, 高能离子束还会引起多晶靶温度的升高和样品表面损伤的增加 (例如在表面上产生针状突出物, 气泡, 小丘, 梯田和凹坑等缺陷), 从而导致多晶靶的“热峰”效应和离子束偏离表面法线方向的“斜入射”效应。一般说来: “热峰”和“斜入射”效应都能引起高能下原子溅射率的增加。

从整体而言: 因为溅射率修正公式 (30) 没有考虑高能下的这些复杂因素, 所以它不

适用于高能溅射率的计算。但是,对于表 3 和表 4 给出的“少数”离靶组合来说,由于前二种因素基本抵消后二种效应,因而公式(30)给出的高能计算值 Y_0 与实验值 Y 的相对误差仍然不大于 20%。

在低能 ($E = 300-1500\text{eV}$) 情况下,上述四种因素是不存在的。所以,对于表 1 和表 2 指出的“多数”离靶组合而言: 原子溅射率经验公式(30)是精确和可信的。并且,我们认为: 原子溅射率与溅射阈能 E_{th} 成反比的假定,原则上亦是合理的。

最后,作者感谢邹世昌研究员给予本文的指导。

参 考 文 献

- [1] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383 (1969).
- [2] J. Lindhard et al., *K. Dan. Vid. Selsk., Mat. Fys. Medd.* **33**, No. 14 (1963).
- [3] J. Biersack, Program unpublished (1982).
- [4] R. Behrisch, *Appl. Phys.*, **18**, 391 (1979).
- [5] Stuart et al., *J. Appl. Phys.* **33**, 2345 (1962).
- [6] N. Matsunami, *Rad. Eff. Lett* **57**, 15 (1980).
- [7] N. Laegreid and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **32**, 365 (1961).
- [8] J. Roth et al., Report Ipp 9/26 (1979).
- [9] O. Almen et al., *Nucl. Instr. and Methods*, **11**, 257 (1961).
- [10] J. Bohdansky, G. L. Chen et al., *J. Nucl. Mat.*, **111/112**, 717 (1982).
- [11] N. Matsunami et al., *Rad. Eff. Lett.*, **68**, 77 (1983).
- [12] P. Sigmund, *Rad. Eff.*, **11**, 34 (1971).

Modification of Sigmund Equation for Sputtering Yields

Chen Guoliang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

A new empiric formula of sputtering yields for monoatomic polycrystal solids bombarded by light and heavy ions at normal incidence is presented. It can be derived as follows:

Firstly, a modified sputtering formula is obtained by replacing the sublimation heat U_s for the solids in Sigmund equation with the threshold energy E_{th} for ion-target combinations. Secondly, the modified formula is multiplied by a calibration factor, $g(E) = 1 - \sqrt{E_{th}/E}$ suggested by Matsunami. Where $E_{th} = U_s \cdot \exp(\gamma)/\gamma$, $\gamma = 4M/(1+M)^2$ and $M = M_2/M_1$. M_1 and M_2 are the atomic weights of incident ions and target atoms respectively. Finally, the calculation results show: The sputtering yield of He^+ and Ar^+ at 600 eV on normal incidence evaluated using the empiric formula is accurate within an error of $\pm 20\%$. But Sigmund equation is always overestimated at low energies by a factor nearly distributed from 2 to 25.