

# Физика, химия и диагностика поверхности

### **5.1.6. Ионно-стимулированные электронные процессы**

В ходе столкновения с поверхностью твердого тела ион различным образом взаимодействует с электронной системой поверхности. Результатом этих взаимодействий является набор электронных процессов, основные из которых это нейтрализация/деионизация иона, ионизация атома мишени и эмиссия электрона. Ионно-стимулированную эмиссию электронов можно грубо приписать одному из двух возможных механизмов:

- кинетическая эмиссия;
- потенциальная эмиссия.

**Кинетическая эмиссия.** Этот механизм связан с передачей определенной порции кинетической энергии иона электрону в твердом теле. Так как масса иона много больше массы электрона, то только очень малая часть его энергии может быть передана электрону, и поэтому энергия иона должна быть много больше энергии связи электрона, чтобы вызвать ионизацию соответствующего уровня (например, для ионизации  $K$  и  $L$  оболочек, которые характеризуются энергиями связи  $\sim 100\text{--}1000\text{ эВ}$ , требуются протоны с энергией порядка МэВ). Кинетическая энергия и масса иона играют определяющую роль в кинетической эмиссии, тогда как «внутренние» свойства иона (например, химическое строение, зарядовое состояние, возбужденное состояние) не существенны. Атом мишени, возбужденный в результате кинетической эмиссии, может релаксировать путем эмиссии рентгеновского фотона или оже-электрона. Эти процессы используют для анализа поверхности в методах *ионно-стимулированной рентгеновской эмиссионной спектроскопии* и *ионно-стимулированной электронной оже-спектроскопии*, соответственно. При уменьшении скорости ионов кинетическая эмиссия исчезает.

**Потенциальная эмиссия.** Для потенциальной эмиссии не требуется какой-либо кинетической энергии иона, и она преобладает при относительно низких скоростях ионов. В этом случае процессы связаны с обменом электроном между ионом и поверхностью, когда их электронные волновые функции перекрываются. Основными процессами обмена зарядом являются

- одноэлектронные процессы:
  - резонансная нейтрализация,
  - резонансная ионизация,
  - квазирезонансная нейтрализация.
- Двухэлектронные процессы:
  - оже-нейтрализация,
  - оже-релаксация (Auger de-excitation).

*Резонансная нейтрализация* проиллюстрирована на рис. 5.14, а и помечена символом RN. Она заключается в туннелировании электрона из валентной зоны поверхности в ион. Так как в процесс резонансной нейтрализации вовлечены нелокализованные валентные состояния, она имеет место на довольно больших расстояниях от поверхности (порядка  $\sim 5 \text{ \AA}$ ).

*Резонансная ионизация* (помечена символом RI на рис. 5.14, а) – процесс, обратный резонансной нейтрализации, то есть в нем нейтрализованная частица становится вновь ионизованной, когда электрон, занявший состояние в налетающей частице выше уровня Ферми поверхности, туннелирует назад на поверхность.

*Квазирезонансная нейтрализация* (помечена символом QRN на рис. 5.14, а) происходит, когда заполненный остоновый уровень поверхности по своему энергетическому положению близок к незаполненному состоянию в ионе (как например,  $5d$ -уровни Pb ( $-24,8$ ,  $-22,2$  эВ) и  $1s$ -уровень He ( $-24,6$  эВ)). При очень малых расстояниях «ион–поверхность» ( $\lesssim 0,5 \text{ \AA}$ ) происходит квазирезонансный обмен электроном между этими уровнями. Обмен зарядом возможен в обоих направлениях. Конкуренция между квазирезонансной нейтрализацией и квазирезонансной ионизацией проявляет себя в красивом эффекте осцилляций выхода ионов, наблюдаемом в экспериментах по ионному рассеянию (рис. 5.15).

*Оже-нейтрализация* (помечена AN на рис. 5.14, б) происходит на расстояниях  $\sim 1-2 \text{ \AA}$ , и в нее вовлечены два электрона. Первый электрон туннелирует в ион и заполняет глубокий остоновый уровень. Высвобождаемая при этом энергия передается второму электрону поверхности, который испускается в виде оже-электрона при условии, что энергия ионизации иона более, чем в два раза превосходит работу выхода твердого тела ( $E_i > 2\phi$ , см. рис. 5.14, б). Анализ энергетических спектров электронов, испущенных в результате процесса нейтрализации, используется в методе *ионно-нейтрализационной спектроскопии (ИНС)* для изучения плотности состояний поверхности твердых тел.

*Оже-релаксация* (помечено AD на рис. 5.14, в) – достаточно специфический процесс, в котором налетающая частица является не ионом, а атомом в возбужденном состоянии. Процесс включает в себя заполнение остонового уровня налетающего атома электроном твердого тела и испусканием электрона из возбужденного состояния рассеиваемого атома. К настоящему моменту известно, что оже-релаксация играет существенную роль только в случае бомбардировки возбужденными атомами He и обычно только на поверхностях, покрытых адсорбатами [5.11].

Результирующая эффективность процессов электронного обмена, происходящих при ионном рассеянии, обычно характеризуется *вероятностью сохранения ионом заряда (ion survival probability)  $P^+$* . Величина  $P^+$  может меняться в широких пределах в зависимости от условий рассеяния. Например, для рассеяния ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 1 кэВ от поверхности металлов  $P_{\text{He}}^+ \simeq 10^{-3} - 10^{-1}$  (в зависимости от геометрии рассеяния), в то время как для ионов щелочных металлов (например,  ${}^7\text{Li}^+$ ) эта вероятность практически равна единице:  $P_{\text{Li}}^+ \simeq 1$ . Различие становится понятным, если обратить внимание на то, что условие протекания оже-нейтрализации  $E_i > 2\phi$  выполняется для рассеяния ионов  $\text{He}^+$ , для которых  $E_i(\text{He}) = 24,6$  эВ, в то время как типичные значения работы выхода  $\phi$  для металлов порядка 4–5 эВ, но оно не выполняется для ионов  $\text{Li}^+$  ions, так как  $E_i(\text{Li})$  только 5,4 эВ. Отметим, что хотя большинство механизмов электронного обмена известно, однако в настоящее время не существует универсального способа определения  $P^+$  для целей количественного анализа.

### 5.2.2. Рассеяние ионов щелочных металлов и времяпролетный анализ

Рассмотрим возможные пути преодоления перечисленных выше трудностей. Для решения проблем, связанных с эффектами обмена зарядами, существуют два подхода. Первый заключается в том, что для подавления нейтрализации ионы инертных газов (которые демонстрируют низкую вероятность сохранения заряда) заменяют на ионы щелочных металлов (для которых вероятность сохранения заряда практически равна единице). Преимущество использования ионов щелочных металлов проиллюстрировано на рис. 5.16. Вторым подходом является детектирование *всех* рассеянных частиц, то есть и ионов, и атомов (см. рис. 5.17). Эта задача решается использованием вместо электростатических анализаторов (которые детектируют только ионы) *времяпролетных (ВП)* анализаторов (которые обеспечивают энергетический анализ всех частиц, независимо от их зарядового состояния).



Элементы установки, в которой используется времяпролетный анализатор, показан на рис. 5.18. Цикл измерения начинается с генерации импульсов первичного ионного пучка приложением напряжения к пластинам модулятора (прерывателя) и его повторения с типичной частотой 20–100 кГц. Порция первичных ионов попадает на мишень и после рассеяния проходит через заземленную дрейфовую трубу длиной 1 м и попадает на детектор. Время пролета  $t$  прямо связано с длиной пролета  $L$ , массой частицы  $m_1$  и ее энергией  $E_1$  соотношением

$$t = L \sqrt{\frac{m_1}{2E_1}}, \quad (5.11)$$

и, следовательно, различно для частиц с различной энергией рассеяния  $E_1$ . Типичное время пролета порядка нескольких микросекунд. Например, для  $L = 1$  м и ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 1 кэВ время пролета около 6,5 мкс.

В качестве детекторов для времяпролетных измерений наиболее часто используются микроканальные пластины и вторичные электронные умножители, так как они чувствительны и к ионам, и быстрым нейтральным частицам. Нейтральные частицы с энергией выше 1 кэВ детектируются с той же степенью эффективностью, что и ионы. Сигнал от детектора усиливается и ВП спектр формируется с помощью многоканального анализатора и быстрого аналого-цифрового преобразователя. Спектр времен пролета  $F(t)$  может быть преобразован в энергетический спектр  $N(E)$  на основе соотношения:

$$N(E) = \frac{F(t)t^3}{m_1 L^2} . \quad (5.12)$$

Разрешение по энергии  $\Delta E/E$  определяется в первую очередь длительностью ионного импульса и составляет  $\sim 1\%$  для типичной длительности около 50 нс.

Стоит упомянуть два дополнительных достоинства время-пролетного метода. Во-первых, при желании ионы могут быть отделены от нейтральных частиц приложением соответствующего потенциала к ускоряющей трубе, расположенной в начале пути пролета. Это расширяет диапазон возможных применений метода (например, таким образом можно изучать процессы обмена зарядом). Во-вторых, времяпролетный метод демонстрирует очень высокую эффективность в записи спектров, так как все ионы и нейтральные частицы регистрируются одновременно (параллельно) с помощью многоканальной методики. Как следствие, доза первичных ионов, достаточная для записи спектра, может быть значительно уменьшена (до  $10^{11}$  ионов/см<sup>2</sup>), что делает метод ионного рассеяния фактически неразрушающим [5.2].

### 5.3. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния и спектроскопия рассеяния ионов средних энергий

В *спектроскопии рассеяния быстрых ионов (СРБИ)*, которую чаще называют *спектроскопией резерфордовского обратного рассеяния (СРОР)*, используются ионы  $\text{He}^+$  или протоны с энергией  $\sim 1\text{--}3$  МэВ. Типичные значения энергии ионов, используемые в *спектроскопии рассеяния ионов средних энергий (СРИСЭ)*, лежат между 50 и 500 кэВ. Большинство физических принципов, лежащих в основе этих двух методов, идентичны (причина для обсуждения их вместе), однако их аппаратная реализация, возможности и ограничения часто различаются (о чем будет сказано в соответствующих местах).

Основные особенности ионной спектроскопии в диапазоне от сотен кэВ до нескольких МэВ следующие.

- Сечение рассеяния мало, и, следовательно, конус затенения узок по сравнению с межатомными расстояниями (например, для ионов  $\text{He}^+$ , падающих на поверхность Si, радиус конуса затенения  $R_s \cong 0,2 \text{ \AA}$  при 100 кэВ и  $R_s \cong 0,09 \text{ \AA}$  при 1 МэВ).
- Вероятность нейтрализации низкая.
- Роль электронного экранирования в потенциале рассеяния слаба, и он может быть описан простым кулоновским взаимодействием. Приближение тем лучше, чем выше энергия ионов, то есть оно более подходящее для Резерфордского обратного рассеяния, чем для спектроскопии ионов средних энергий.
- Эффекты многократного рассеяния малы (опять скорее для Резерфордского обратного рассеяния, чем для спектроскопии ионов средних энергий).

Так как сечение рассеяния для высокоэнергетических ионов мало и ионы проникают далеко вглубь образца, можно подумать, что они больше подходят для изучения объема, чем поверхности. В самом деле, изучение структуры и состава образцов как функции глубины составляют важное приложение методов резерфордовского обратного рассеяния (с большей глубиной зондирования, но меньшим разрешением) и спектроскопии ионов средних энергий (напротив, с меньшей глубиной зондирования, но лучшим разрешением). Однако эти методы становятся чувствительными к поверхности, когда первичный пучок ионов ориентирован вдоль основных направлений в кристалле, и в этом случае вклад объема минимизирован за счет эффекта каналирования.

### 5.3.2. Поверхностный пик

Рассмотрим ситуацию, когда параллельный пучок первичных ионов падает на поверхность кристалла вдоль направления каналирования (рис. 5.23, *a*). В случае идеальной статической решетки ионы будут «видеть» только атомы самого верхнего слоя, в то время как более глубокие атомы вдоль рядов будут экранированы и, следовательно, не смогут дать вклад в обратное рассеяние. Выход обратного рассеяния от поверхности выражается обычно числом видимых атомов на ряд, которое в идеальном случае равно единице. В случае же ненулевой температуры тепловые смещения атомов «откроют» более глубокие атомы для ионного пучка. Отметим, что тепловые колебания атомов в твердом теле некоррелированы и много медленнее скорости ионов.

Таким образом, выход обратного рассеяния  $I$  включает в себя вклад от более глубоких слоев:

$$I = \sum_i P_i , \quad (5.14)$$

где  $P_i$  – вероятность индивидуального прямого столкновения иона с  $i$ -ым атомом в атомном ряду.

По определению  $P_1 = 1$ . Чем больше амплитуда колебаний по сравнению с радиусом конуса затенения, тем выше вклад более глубоких атомов и, значит, выше выход обратно рассеянных ионов (см. рис. 5.23, б).



На рис. 5.24 представлен классический пример экспериментального «канализованного» спектра обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ, падающих на образец  $\text{W}(100)$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ . Выход обратного рассеяния от поверхности проявляет себя в виде *поверхностного пика*, энергетическое положение которого определяется соотношением (5.4). Отметим, что экспериментальный поверхностный пик в действительности содержит вклады от нескольких верхних слоев из-за конечного разрешения экспериментальной системы по глубине. В сторону более низких энергий от поверхностного пика можно видеть плато, соответствующее ионам, которые были рассеяны от более глубоких слоев в объеме образца и на своем пути вперед и назад потеряли энергию на торможение. Из-за эффекта канализования выход этих ионов мал и составляет  $\sim 0,01$  от выхода в ионов в случае, когда угол их падения отличается от направления канализования (сравните «канализованный» и «случайный» спектры на рис. 5.24).

## 5.4. Анализ частиц упругой отдачи

В анализе *частиц упругой отдачи*, который также называют *спектроскопией прямой отдачи*, анализируются по энергии частицы мишени, которые выбиваются первичными ионами. Основой этого метода служит та же физика двухчастичных упругих соударений, что и в спектроскопии ионного рассеяния. Более того, для обоих методов в основном используется одно и то же оборудование и их даже иногда объединяют вместе под названием *спектроскопия рассеяния и отдачи*.

Специфические черты анализа частиц упругой отдачи следующие.

- Для анализа частиц упругой отдачи используется геометрия прямого рассеяния при скользящих углах падения первичного пучка ионов, так как угол отдачи  $\vartheta_2 < 90^\circ$  (см. рис. 5.1 и рис. 5.3).
- Для эффективных измерений падающий ион должен иметь массу бóльшую, чем атом мишени, так как сечение отдачи возрастает с ростом отношения масс налетающего иона и мишени как  $d\sigma/d\Omega \propto (1 + m_1/m_2)^2$ .

Анализ частиц отдачи удачно дополняет спектроскопию ионного рассеяния, так как он чувствителен именно к тем атомам, для которых ионное рассеяние дает слабые результаты, а именно для *легких атомов*. В частности, возможность детектирования в анализе частиц отдачи атомов водорода особенно ценно. Водород – это важный элемент в науке и технике. Однако в случае водорода анализ затруднен или даже невозможен для многих методов исследования поверхности: Н не имеет оже-переходов и характеризуется малыми сечениями рассеяния электронов, рассеяния рентгеновских лучей и фотоионизации.

Подобно спектроскопии ионного рассеяния анализ частиц отдачи применяется для определения состава и структуры поверхности. Соотношение (5.5) и рис. 5.3 составляют основу для элементного анализа. Когда используются первичные ионы высоких энергий (МэВ) (для которых сечения отдачи хорошо установлены), возможно абсолютное определение поверхностных покрытий. В случае ионов низких энергий (кэВ) измеряются относительные величины покрытий, которые могут быть преобразованы в абсолютные величины при использовании соответствующей калибровки на образцах с известным составом.

## 5.5. Вторичная ионная масс-спектрометрия

Бомбардировка поверхности образца первичным пучком ионов с последующей масс-спектрометрией испускаемых вторичных частиц составляет суть метода *вторичной ионной масс-спектропии* (ВИМС). Для бомбардировки обычно используются ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  и  $\text{Ar}^+$  с энергией от 1 до 30 кэВ. Распыляемые частицы – это одиночные атомы, а также кластеры материала образца. Они несут отрицательный, положительный или нейтральный заряды и обладают кинетической энергией от нуля до сотен эВ. Анализ состава методом ВИМС основан на том соображении, что только те частицы присутствуют во вторичном пучке, которые до этого были в приповерхностной области образца. Более того, в виде кластеров испускаются только те атомы, которые на поверхности расположены рядом. Пример экспериментального спектра ВИМС показан на рис. 5.30.

Вторичная ионная масс-спектрометрия предоставляет принципиальную возможность для количественного анализа, то есть концентрация атомов данного типа, присутствующих в приповерхностной области образца, может быть вычислено из измеренного тока соответствующих вторичных ионов. Общее выражение для тока положительных ионов  $I_i^+$  от атомов элемента  $i$  в образце  $j$  может быть записано в виде:

$$I_i^+ = I_p C_i S_{i,j} \alpha_{i,j}^+ T, \quad (5.16)$$

где

$I_p$  – ток первичного ионного пучка,

$C_i$  – относительная объемная концентрация элемента  $i$ ,

$S_{i,j}$  – выход распыления (число распыленных атомов элемента  $i$  на один падающий ион),

$\alpha_{i,j}^+$  – выход ионов (доля распыленных атомов элемента  $i$ , которые ионизовались),

$T$  характеризует интегральную пропускную способность масс-спектрометра.

Наиболее критический параметр в количественном анализе методом ВИМС – это *выход ионов*, который в первую очередь зависит от элемента, материала образца и первичных ионов. Общая тенденция, которая выполняется для многих элементов, такова, что выход положительных ионов выше для элементов с более низким потенциалом ионизации, а выход отрицательных ионов выше для элементов с более высоким сродством к электрону. Следовательно, щелочные металлы демонстрируют высокий выход положительных ионов (например,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), а галогены высокий выход отрицательных ионов (например,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ). Наиболее яркий пример эффекта матрицы (влияния материала образца) – это значительное увеличение выхода ионов металла при замене чистого металла его оксидами (например, выход положительных ионов для окисленного Cr в 1000 раз выше, чем для чистого Cr; для сравнения: для окисленного Si и чистого Si это отношение 70 [5.24]). Тип падающих ионов тоже существенен. Например, в случае первичного пучка ионов кислорода значителен выход положительных ионов, а в случае ионов цезия высок выход отрицательных ионов. Вариации могут достигать четырех порядков величины. Поэтому, на практике количественный анализ методом ВИМС обычно проводится после экспериментального определения выхода ионов на эталонных образцах и часто с использованием относительных коэффициентов чувствительности.



В *статическом методе ВИМС* используются очень низкие плотности тока первичного пучка ионов ( $10^{-10}$ – $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>), в результате скорость распыления тоже очень низкая (порядка долей монослоя в час). В этом случае разрушения поверхности минимальны, и метод служит для изучения состава поверхности, а также адсорбции и химических реакций на поверхности. Хотя при этом плотность вторичного тока тоже мала (из-за низкого выхода распыления), несмотря на это предел чувствительности может достигать в наиболее благоприятных случаях величины порядка  $10^{-8}$  монослоя.

В *динамическом методе ВИМС* плотности тока первичных ионов  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> и скорость распыления велика (обычно несколько монослоев в секунду). Поэтому, непрерывный анализ вторичных ионов дает возможность определять распределение по глубине одного или более элементов, присутствующих в образце (рис. 5.31).

Предел чувствительности обычно лежит в диапазоне от  $10^{12}$  до  $10^{16}$  атомов/см<sup>2</sup>. На разрешение по глубине, достигаемое в методе ВИМС, влияют и фундаментальные процессы распыления (например, атомное перемешивание, селективное распыление, огрубление дна кратера), и инструментальные факторы (например, стабильность скорости распыления, однородность первичного пучка ионов, краевые эффекты кратера).