

Энергетические спектры ионов и энергетическая зависимость степени ионизации атомов, эмитированных из металлов в нелинейном режиме распыления

С. Ф. Белых¹⁾, А. Б. Толстогузов⁺*, А. А. Лозован

МАТИ – Российский государственный технологический университет им. Циолковского, 121552 Москва, Россия

⁺ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal

*Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Рязань, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2015 г.

После переработки 26 марта 2015 г.

Получены аналитические формулы для расчета энергетического спектра $F^+(E)$ атомных ионов и энергетической зависимости степени ионизации $\alpha^+(E)$ атомов, распыленных из металлов в режиме нелинейных каскадов столкновений. Сравнение зависимостей $\alpha^+(E)$ для линейного и нелинейного режимов распыления демонстрирует существенное различие механизмов, ответственных за формирование зарядового состава атомных ионов.

DOI: 10.7868/S0370274X15090118

Известно, что при бомбардировке металлов атомными и многоатомными ионами с энергией порядка нескольких кэВ процесс распыления поверхности может проходить в различных режимах [1]. В случае атомных ионов интенсивности выхода и энергетические спектры распыленных атомов количественно описываются теорией распыления Зигмунда [2], основанной на предположении о малой плотности движущихся атомов в объеме каскада столкновений (линейный режим распыления). Экспериментальные данные в этом случае хорошо согласуются и с результатами компьютерного моделирования [3]. Зарядовое состояние распыленных атомов формируется на отлете от металла (на расстоянии $\sim 2\text{--}5 \text{ \AA}$) за счет электронного обмена с поверхностью, зависящего от локальной электронной структуры поверхности, энергии ионизации, скорости и угла вылета атомов [4–6]. Степень ионизации $\alpha^+(E) = F^+(E)/F^0(E)$ (где $F^+(E)$ и $F^0(E)$ – энергетические спектры положительно заряженных ионов и атомов соответственно), определяющая эффективность электронного обмена, монотонно растет с энергией E частиц [4–6], а спектры $F^+(E)$ ионов смещены относительно спектров $F^0(E)$ атомов в область больших энергий. Знание зависимости $\alpha^+(E)$ необходимо для описания энергетических спектров $F^+(E)$ ионов. Однако корректный учет влияния примесных атомов и

неравновесного возбуждения электронной подсистемы, вызываемого ионной бомбардировкой, на процессы электронного обмена до сих пор не проводился [5, 6]. Поэтому модели электронно-обменного механизма дают лишь качественное понимание процессов ионизации, что ограничивает возможности количественного анализа поверхности с использованием вторично-ионной эмиссии.

Вместе с тем современные методы анализа [7] и технологии создания новых материалов и покрытий [8] все более ориентируются на применение многоатомных ионов. По сравнению с атомными ионами бомбардировка металлов многоатомными ионами с той же скоростью инициирует более высокую плотность движущихся атомов в объеме каскада (нелинейный режим распыления). На опыте этот эффект проявляется в неаддитивном увеличении выхода атомных частиц и аномально высоком неаддитивном увеличении выхода кластерных частиц [9, 10]. При переходе от линейного к нелинейному режиму распыления энергетические спектры атомов и атомных ионов сужаются, а их максимумы смещаются в область малых энергий [11, 12]. Характеристики таких “квазитепловых” атомов уже не описываются теорией распыления Зигмунда [2]. К настоящему времени предложен ряд моделей эмиссии “квазитепловых” атомов [13–15]. Однако вопрос о механизме формирования заряда “квазитепловых” ионов до сих пор остается открытым.

¹⁾e-mail: serolg@rambler.ru

В данной работе впервые получены аналитические формулы для расчета энергетических спектров $F^+(E)$ ионов и энергетической зависимости степени ионизации $\alpha^+(E)$ атомных частиц, эмитированных из металлов в нелинейном режиме распыления. Проведено сравнение зависимостей $\alpha^+(E)$ для линейного и нелинейного режимов распыления.

Попытки объяснения неаддитивного усиления были предприняты в [13, 14], где интенсивность выхода и энергетические спектры распыленных атомов трактуется как сумма вкладов, вносимых линейным каскадом столкновений и тепловым пиком. Под тепловым пиком понимается локальная область вблизи поверхности металла с высокой плотностью энергии, формируемая на поздних стадиях эволюции каскада ($t \sim 10^{-11}$ с), когда энергия бомбардирующего иона, распределяясь между атомами в этой области, приводит к уровню возбуждения (средняя энергия на один атом), соответствующему “температуре” T_0 . Согласно модели “теплового пика” [13] при $T_0 < T_c$ (где T_c – критическая точка вещества мишени) дополнительная эмиссия происходит за счет испарения атомов из области пика. В модели “свободного газового потока” [14] предполагается, что при $T_0 > T_c$ вещество в объеме теплового пика претерпевает фазовый переход и превращается в плотный пар, который под действием высокого давления расширяется в вакуум, увеличивая интенсивность распыленных атомов. В [14] постулируется движение атомов без столкновений на отлете от мишени, что не соответствует условиям распыления металлов при $T_0 > T_c$ и, более того, исключает из рассмотрения процессы конденсации атомов [15, 16]. В [15] была предложена модель эмиссии, учитывающая столкновения атомов и конденсацию части атомов в димеры и кластеры на начальной стадии расширения потока пара. В рамках этой модели получена формула для расчета спектров $F^0(E)$ квазитепловых атомов, эмитированных в нелинейном режиме распыления:

$$F^0(E) = (kT_0E)^{-1/2} \left\{ \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT_0} \right) \right] - \left(A_1 \left(\frac{2E}{2E + D_2} \right)^{1/2} \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E}{kT_0} \right) \right] - A_2 \left(\frac{E}{E + D_2} \right)^{3/2} \left(\frac{2E}{2E + D_2} \right)^{1/2} \times \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + D_2}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + D_2}{kT_0} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – подгоночные параметры, D_2 – энергия диссоциации димера, k – постоянная Больцмана, T_0 –

начальная температура теплового пика, T^* – температура, при которой прекращаются столкновения частиц в потоке пара, $\gamma \left(\frac{3}{2}, x \right) = \int_0^x z^{1/2} \exp(-z) dz$ – неполная гамма-функция. В [15] показано, что рассчитанные по формуле (1) спектры $F^0(E)$ атомов In хорошо описывают спектры квазитепловых атомов In, измеренные для комбинаций 10 кэВ Au^-/In и 10 кэВ Au^-/In [12].

Принципиально важно, что при $T_0 > T_c$ в тепловом пике исчезает граница раздела металл–вакуум. В этих условиях, близких к условиям в плазме, заряд частиц формируется не путем электронного обмена, а скорее за счет механизма ударной ионизации. Для данного механизма степень ионизации частиц $\bar{\alpha}^+ = N^+/N^0$, усредненная по их энергии E , в первом приближении может быть описана формулой Саха [17]:

$$N_0 \frac{(\bar{\alpha}^+)^2}{1 - \bar{\alpha}^+} = 2 \frac{g_i}{g_0} \left(\frac{2\pi k m_e}{h^2} \right)^{3/2} T_0^{3/2} \exp \left(-\frac{W_i}{kT_0} \right), \quad (2)$$

где N^0 и N^+ – плотности атомов и ионов, W_i – энергия ионизации атома, m_e – масса электрона, $N_0 = N^0 + N^+$, h – постоянная Планка, g_i и g_0 – статистические веса основных состояний ионов и атомов. Согласно (2) в исходном паре атомов Ta (при $T_0 = 3.73 \cdot 10^4$ К и $N_0 \approx 5.5 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$) значение $\bar{\alpha}^+ \approx 0.15$ [15] существенно больше средней вероятности ионизации $\bar{\eta}^+ = \bar{\alpha}^+ / (1 + \bar{\alpha}^+) \sim \bar{\alpha}^+ = 2 \cdot 10^{-3}$, измеренной в линейном режиме распыления тантала [18].

Обоснованность применения формулы Саха базируется на предположении о локальном термодинамическом равновесии в тепловом пике и потоке плазмы, вылетающей из теплового пика, т.е. ситуации, когда полное термодинамическое равновесие в строгом смысле этого слова отсутствует, но распределение частиц по скоростям в каждой точке близко к максвелловскому, а плотность и температура металлического пара на начальной стадии расширения потока плазмы зависят от координат и времени. В пользу сказанного свидетельствуют результаты настоящей работы. Аналогичный подход хорошо зарекомендовал себя при описании процессов, происходящих под действием на поверхность образца импульсного лазерного излучения (метод лазерной абляции [19] и метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии [20], основанный на измерении спектров плазмы лазерного пробоя (искры)²⁾).

²⁾В англоязычной научной литературе этот метод именуется *Laser-induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) [20].

Используя (2) и формализм, развитый в [15] для вывода формулы (1), получаем выражение для расчета спектров $F^+(E)$ квазитепловых ионов, эмитированных в нелинейном режиме распыления (при $T_0 > T_c$):

$$F^+(E) = (kT_0E)^{-1/2} \times \left\{ \left(\frac{E}{E + 0.5W_i} \right)^{3/2} \times \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i}{kT_0} \right) \right] - \left(A_1 \left(\frac{E}{E + 0.5W_i} \right)^{3/2} \left(\frac{2E}{2E + D_2^+} \right)^{1/2} \times \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i}{kT_0} \right) \right] - A_2 \left(\frac{E}{E + 0.5W_i + D_2^+} \right)^{3/2} \left(\frac{2E}{2E + D_2^+} \right)^{1/2} \times \left[\gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i + D_2^+}{kT^*} \right) - \gamma \left(\frac{3}{2}, \frac{E + 0.5W_i + D_2^+}{kT_0} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где D_2^+ – энергии диссоциации димерного иона. Расшифровка обозначений T_0 , T^* , W_i , k , A_1 , A_2 и $\gamma(\frac{3}{2}, x)$ приведена в описании к формулам (1) и (2).

Наконец, используя (1) и (3), получаем формулу для расчета энергетической зависимости степени ионизации $\alpha^+(E)$ атомных частиц, эмитированных в нелинейном режиме распыления:

$$\alpha^+(E) = F^+(E)/F^0(E). \quad (4)$$

На рис. 1 приведены рассчитанные по формулам (1) и (3) спектры $F^0(E)$ для атомов и $F^+(E)$ для ионов, эмитированных из In (a) и Ta (b) в нелинейном режиме распыления. Видно, что спектры $F^0(E)$ смещены относительно спектров $F^+(E)$ в область малых энергий. Максимумы данных спектров расположены при энергиях порядка 0.1 и 0.47 эВ для индия и 0.25 и 1.1 эВ для тантала. Это существенно меньше значений наиболее вероятных энергий $E^* = U_b/2$ (где U_b – энергия связи) атомов, эмитированных в линейном режиме распыления [1]. Сравнение спектров $F^0(E)$ и $F^+(E)$ показывает, что их интенсивность и форма зависят от типа и энергии бомбардирующих ионов, а также от материала мишени (эти характеристики определяют величину T_0 [16]), типа распыляемой частицы и значений T^* , D_2 и D_2^+ . Как следует из рис. 2, рассчитанный по формуле (3) спектр $F^+(E)$ ионов Ta^+ , скорректированный на аппаратную функцию измерительного прибора, хорошо согласуется со спектром квазитепловых ионов Ta^+ , измеренным в нелинейном режиме распыления

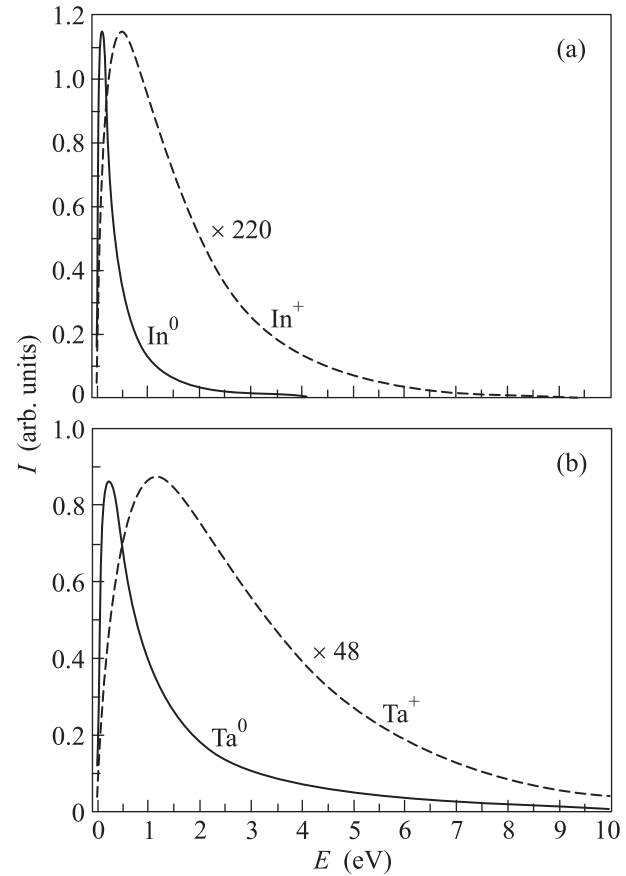


Рис. 1. (a) – Энергетические спектры атомов ($F^0(E)$, сплошная линия) и ионов ($F^+(E)$, штриховая линия) индия, рассчитанные по формулам (1) и (3) при значениях $T_0 = 1.8 \cdot 10^4$ К, $T^* = 700$ К, $A_1 = 1.01$ и $A_2 = 0.1$ [15], обеспечивающих наилучшее согласие спектра $F^0(E)$ со спектром квазитепловых атомов In, измеренным в условиях нелинейного режима распыления для комбинации 10 кэВ Au_2^-/In [12]. (b) – Энергетические спектры атомов ($F_0(E)$, сплошная линия) и ионов ($F^+(E)$, штриховая линия) тантала, рассчитанные по формулам (1) и (3) при значениях $T_0 = 3.73 \cdot 10^4$ К, $T^* = 1.7 \cdot 10^3$ К, $A_1 = 1.01$ и $A_2 = 0.1$, обеспечивающих наилучшее согласие спектра $F^+(E)$ со спектром квазитепловых ионов Ta^+ , измеренным в условиях нелинейного режима распыления для комбинации 18 кэВ Au_3^-/Ta [9]

при бомбардировке танталовой мишени ионами Au_3^- с энергией 18 кэВ [9].

На рис. 3 представлены зависимости $\alpha^+(E)$, рассчитанные по формуле (4) для нелинейного режима распыления In и Ta. Там же для сравнения приведена зависимость вероятности ионизации $\eta^+(E) \approx \alpha^+(E)$ для линейного режима распыления Ta, рассчитанная в рамках модели [4]. Видно, что в интервале значений энергии $0 \leq E \leq 10$ эВ

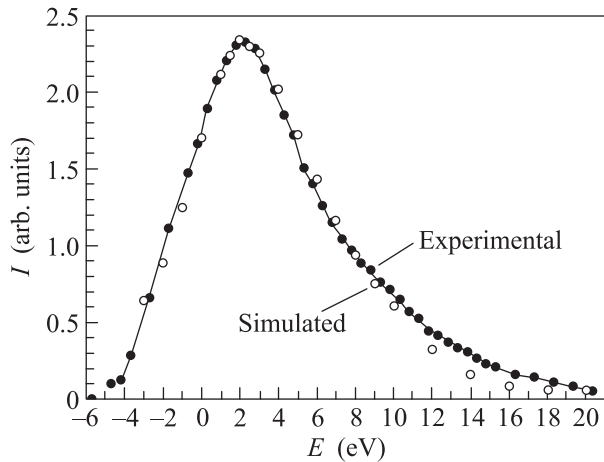


Рис. 2. Сравнение энергетического спектра $F^+(E)$ ионов Ta^+ (открытые кружки), рассчитанного по формуле (3) и скорректированного на аппаратную функцию измерительного прибора, и энергетического спектра $F^+(E)$ квазитепловых ионов Ta^+ (закрытые кружки), измеренного в условиях нелинейного режима распыления для комбинации 18 кэВ Au_3^-/Ta [9]. Рассчитанный спектр соответствует спектру, изображенному штриховой линией на рис. 1b. Измеренный спектр соответствует энергетическому распределению ионов Ta^+ , распыленных в режиме нелинейных каскадов столкновений. Поэтому он представляет собой разность спектров, измеренных при бомбардировке тантала ионами 18 кэВ Au_3^- и 6 кэВ Au^- (для комбинации 6 кэВ Au^-/Ta распыление происходит в режиме линейных каскадов столкновений) [16]

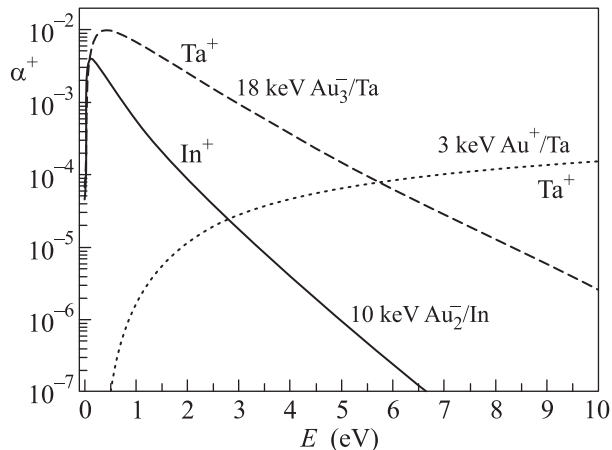


Рис. 3. Энергетические зависимости степени ионизации $\alpha^+(E)$ атомных частиц, рассчитанные по формуле (4) для нелинейного режима распыления индия (сплошная линия) [12] и тантала (штриховая линия) [9]. Для сравнения здесь же приведена зависимость $\alpha^+(E)$, рассчитанная в [4] для линейного режима распыления тантала (пунктирная линия)

зависимости $\alpha^+(E)$ для линейного и нелинейного режимов распыления явно различны: в линейном режиме $\alpha^+(E)$ монотонно растет с энергией E атомов, тогда как в нелинейном $\alpha^+(E)$ представляют собой кривые с максимумами в области малых энергий ($\sim 0.1-0.4$ эВ). В этом случае наибольший вклад в образование квазитепловых ионов вносят медленные атомы. Для тантала средняя степень ионизации $\bar{\alpha}^+ \approx 0.15$ (при $T_0 > T_c$) существенно больше значения $\alpha^+(E)$. Это обусловлено участием ионов Ta^+ в процессах конденсации на начальной стадии расширения потока пара (на расстоянии порядка 10^3 Å), на которой ионы, играя роль центров конденсации, инициируют формирование эмиссии димерных и кластерных ионов [15, 16].

Более детальное тестирование зависимостей $\alpha^+(E)$ требует знания спектров $F^0(E)$ и $F^+(E)$, измеренных для данного металла в одинаковых условиях распыления в нелинейном режиме (из них необходимо исключить вклад частиц, эмитированных в линейном режиме распыления). К сожалению, в известной нам литературе такие данные отсутствуют.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены аналитические формулы для расчета энергетического спектра ионов и энергетической зависимости степени ионизации $\alpha^+(E)$ “квазитепловых” атомных частиц, эмитированных из металлов в нелинейном режиме распыления при $T_0 > T_c$. Рассчитанный спектр ионов Ta^+ хорошо согласуется со спектром квазитепловых ионов Ta^+ , измеренным в нелинейном режиме распыления для комбинации 18 кэВ Au_3^-/Ta . Установлено, что механизмы формирования заряда атомных ионов в линейном и нелинейном режимах распыления металлов существенно различны. В нелинейном режиме формирование заряда ионов происходит на начальной стадии расширения потока пара в конкурирующих процессах столкновений атомных частиц, приводящих к образованию ионов, и отбора части ионов за счет их конденсации в положительно заряженные димеры и кластеры.

Полученные результаты способствуют пониманию механизма ионизации атомных частиц в нелинейном режиме распыления металлов и могут стимулировать экспериментальное исследование зависимости $\alpha^+(E)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на проведение научно-исследовательских работ (код проекта 3087).

1. *Sputtering by Particle Bombardment, Issue 1*, ed. by R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin (1981).
2. P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
3. *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, ed. by R. Behrisch and W. Eckstein, Springer, Berlin (2007).
4. D. V. Klushin, M. Yu. Gusev, and I. F. Urazgil'din, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **100**, 316 (1995).
5. S. F. Belykh, V. V. Palitsin, A. Adriaens, and F. Adams, *Phys. Rev. B* **66**, 195309 (2002).
6. A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1194 (2008).
7. *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*, ed. by C. M. Mahoney, J. Wiley & Sons, Hoboken (2013).
8. V. N. Popok, I. Barke, E. E. Campbell, and K. H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Reports* **66**, 347 (2011).
9. S. F. Belykh, B. Habets, U. Kh. Rasulev, A. V. Samartsev, L. V. Stroeve, and I. V. Veryovkin, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **164–165**, 809 (2000).
10. A. V. Samartsev and A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6474 (2006).
11. I. V. Veryovkin, S. F. Belykh, A. Adriaens, A. V. Zinovev, and F. Adams, *Appl. Surf. Sci.* **231–232**, 101 (2004).
12. A. Samartsev, A. Duvenbeck, and A. Wucher, *Phys. Rev. B* **72**, 115417 (2005).
13. P. Sigmund and C. Claussen, *J. Appl. Phys.* **52**, 990 (1981).
14. H. M. Urbassek and J. Michl, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **22**, 480 (1987).
15. С. Ф. Белых, А. Б. Толстогузов, А. А. Лозован, М. Е. Алешин, И. А. Елантьев, *ЖЭТФ* **145**, 643 (2014).
16. S. F. Belykh, A. B. Tolstogouзов, A. A. Lozovan, M. E. Aleshin, and I. A. Elant'ev, *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotr. Neutron Tech.* **9**, 172 (2015).
17. Э. Ферми, *Молекулы и кристаллы*, Иностр. лит-ра, М. (1947), 266 с.
18. R. Heinrich, C. Staudt, M. Wahl, and A. Wucher in: *Proc. Int. Conf. SIMS XII, Sept. 5–10, 1999, Brussels (Belgium)*, ed. by A. Benninghoven, P. Bertrand, H.-N. Migeon, and H. W. Werner, Elsevier, Amsterdam (2000), p. 111.
19. Б. М. Смирнов, *УФН* **164**, 665 (1994).
20. A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).