

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГРАФИТА

*В. В. Хвостов, И. К. Хрустачев, К. Ф. Миннебаев**,

*Е. Ю. Зыкова, И. П. Иваненко, В. Е. Юрасова***

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 августа 2013 г.

Исследована вторичная ионная эмиссия из монокристаллов графита и кремния, облучаемых ионами аргона с энергией E_0 от 1 до 10 кэВ при различных углах падения α на поверхность образца. Прослежены энергетические спектры вторичных ионов C^+ и Si^+ , для которых наблюдается сдвиг их максимумов E_{max} в сторону больших энергий E_1 вторичных ионов с увеличением полярного угла эмиссии θ , отсчитываемого от нормали к поверхности. Противоположная тенденция обнаружена для ионов, эмитируемых из монокристалла, нагретого до нескольких сотен градусов Цельсия: величина E_{max} сначала не меняется, а затем сдвигается в сторону меньших значений E_1 с увеличением θ . Показано, что величина и сдвиг максимума энергетического спектра вторичных ионов углерода с ростом угла эмиссии практически не зависит от E_0 , угла α и рельефа облучаемой поверхности (в пределах исследованных E_0 и α). Получены и обсуждаются необычные осциллирующие энергетические распределения вторичных ионов, выходящих с грани (111) кремния и с грани (0001) слоистого графита. Проведен численный расчет процесса распыления и перезарядки вторичных ионов. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для кристаллов графита показало, что образование ионов C^+ происходит в результате процесса перезарядки вторичных ионов ионами Ar^+ не только по выходе из мишени, но и внутри нее. Это существенно отличается от процесса в металлах и должно учитываться при рассмотрении механизмов вторичной ионной эмиссии и при практическом использовании в масс-спектрометрии вторичных ионов.

DOI: 10.7868/S0044451014030045

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование энергетических спектров вторичных ионов важно для понимания механизмов вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) и для практических приложений. В настоящее время накоплен обширный материал по закономерностям и теоретическому описанию ВИЭ [1–7]. Однако целый ряд зависимостей для ВИЭ остается неизученным. При этом некоторые из имеющихся экспериментальных данных не объясняются существующими теориями.

Помимо чисто научной ценности исследование процесса ВИЭ и особенностей энергетического распределения вторичных ионов имеет большое прикладное значение для развития одного из самых чувствительных методов анализа состава поверхности

твердого тела — вторичной ионной масс-спектрометрии [8–11]. Для совершенствования этого метода и создания теории ВИЭ необходимо иметь детальные экспериментальные данные, в частности, об угловых и энергетических распределениях вторичных ионов и о влиянии рельефа поверхности на энергетические спектры вторичных ионов.

Такие исследования выполнены в настоящей работе для монокристаллов графита и кремния, имеющих широкое практическое применение в нанoeлектронике и других областях [12–14].

2. МЕТОДИКА

При исследовании ВИЭ важно иметь возможность одновременно измерять угловые и энергетические распределения разделенных по массам вторичных ионов. Такие измерения проводились на специально созданной установке с подвижным

*E-mail: minnebaev@mail.ru

**E-mail: yurasova@physics.msu.ru

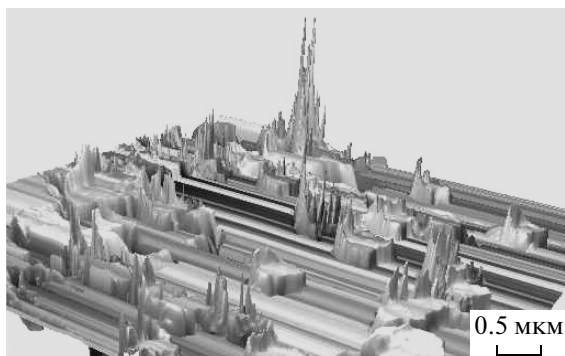


Рис. 1. АСМ-изображение рельефа грани (0001) монокристалла нанопористого графита, образовавшегося в результате ионного облучения (после снятия большого числа энергетических спектров); Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 45^\circ$. Доза облучения $D \sim 10^{18}$ ион/см²

180-градусным сферическим энергетическим анализатором, соединенным с неподвижным квадрупольным масс-спектрометром. Осуществлялась фокусировка ионов в двух направлениях, что обеспечивало высокий коэффициент их пропускания и позволяло применять аксиально-симметричную оптику. Разрешение по энергии составляло 0.5 эВ (при энергии ионов 20 эВ); диапазон массовых чисел 1–350 а. е. м. В камере образца с помощью магниторазрядного насоса поддерживалось давление порядка 10^{-9} Торр. Использовался пучок ионов Ar^+ с энергией от 1 до 10 кэВ, который падал на кристалл под углами $\alpha = 0, 45^\circ, 60^\circ$ от нормали к поверхности. Полярный угол наблюдения θ менялся в пределах 90° путем вращения энергетического анализатора. Выход вторичных ионов определялся интегрированием масс-пика при определенной энергии или путем интегрирования энергетических спектров ионов.

Энергетические спектры исследовались для грани (111) кремния и грани (0001) слоистого и нанопористого графита.

Рельеф поверхности образцов, образующийся в результате ионного облучения при снятии энергетических спектров, изучался с помощью атомно-силового микроскопа FemtoScan Online. Пример рельефа поверхности нанопористого графита после длительного ионного облучения показан на рис. 1; обсудим его далее. Схема эксперимента приведена на рис. 2 для угла падения первичных ионов на мишень $\alpha = 45^\circ$.

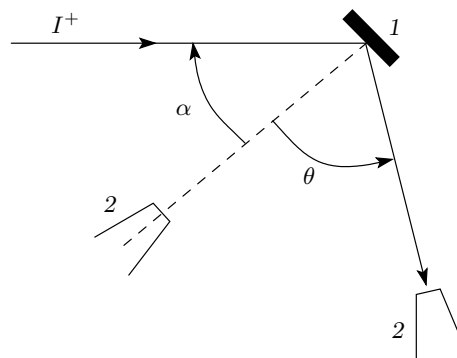


Рис. 2. Схема эксперимента для случая падения ионов на образец под углом $\alpha = 45^\circ$: I^+ — пучок первичных ионов; 1 — образец; 2 — подвижный энергетический анализатор, соединенный с масс-спектрометром

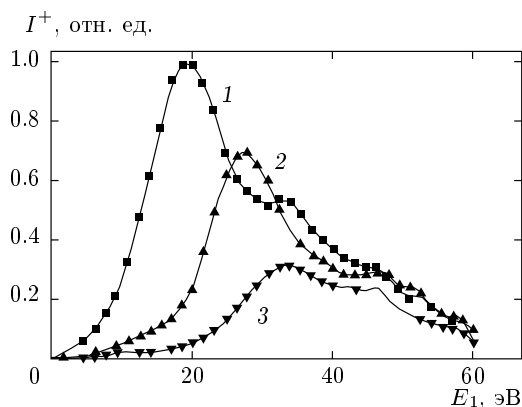


Рис. 3. Энергетические спектры ионов Si^+ для углов эмиссии $\theta = 0$ (1), 35° (2), 45° (3) при облучении грани (111) кремния; Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 45^\circ$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные энергетические спектры вторичных ионов Si^+ , эмитируемых с грани (111) кремния, представлены на рис. 3. Энергетические спектры вторичных ионов C^+ , выходящих с граней (0001) слоистого графита, показаны на рис. 4.

Обращают на себя внимание две характерные особенности этих спектров: 1) смещение максимума E_{max} спектров вторичных ионов Si^+ и C^+ с ростом угла эмиссии θ ; 2) осцилляции энергетических распределений. Обсуждение указанных особенностей спектров вторичных ионов и их объяснение современными механизмами ВИЭ приведено в следующих разделах.

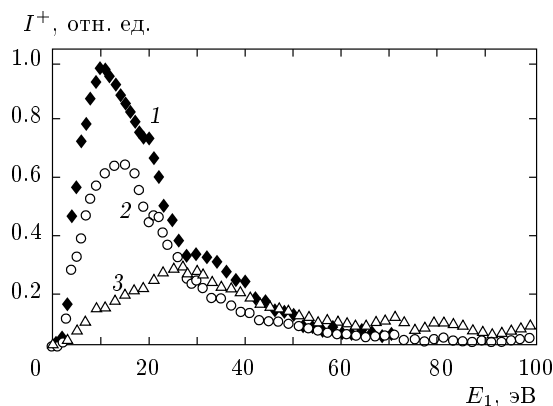


Рис. 4. Энергетические распределения ионов C^+ , выходящих с грани (0001) слоистого графита для углов эмиссии $\theta = 0$ (1), 35° (2), 65° (3); Ar^+ , $E_0 = 2$ кэВ, $\alpha = 45^\circ$

3.1. Смещение максимума энергетического спектра с ростом угла эмиссии вторичных ионов кремния и углерода

На рис. 5а представлены смещения E_{max} в зависимости от угла эмиссии θ ионов Si^+ , выходящих с грани (111) кремния при ее облучении ионами Ar^+ под углом $\alpha = 45^\circ$. Получено увеличение E_{max} с ростом θ , совпадающее с расчетными данными [15]. На рис. 5б показано, что происходит при облучении той же грани (111) кремния пучком ионов с разными плотностями тока, соответствующими разной температуре T мишени. Картина, противоположная тому, что наблюдалось на рис. 5а, обнаружена для нагретого образца: E_{max} уменьшается с увеличением θ .

Сдвиг максимума энергетического распределения E_{max} с ростом θ наблюдается также при ВИЭ из слоистого и нанопористого графита. Как показано на рис. 6, зависимости $E_{max}(\theta)$ вначале растут почти линейно с θ (при $\theta \leq 50^\circ$), а далее происходит более быстрое их возрастание. Так же, как и для результатов по кремнию, для эмиссии C^+ с грани (0001) слоистого графита при увеличении температуры мишени наблюдается постоянство и даже уменьшение E_{max} с увеличением θ (соответственно кривые 4 и 2 на рис. 6).

Величина и сдвиг максимума энергетического спектра вторичных ионов углерода не изменяются в пределах исследованных энергий первичных ионов от 2 до 10 кэВ (рис. 6). Действительно, точки \times и \blacktriangle , относящиеся соответственно к $E_0 = 2$ кэВ и $E_0 = 10$ кэВ, лежат на одной кривой 3. Наблюдается очень слабая зависимость энергетического спектра вторичных ионов от угла падения первичных ионов

(рис. 6). Так, кривая 1 для $\alpha = 45^\circ$ лежит немного выше, чем кривая 3 для $\alpha = 60^\circ$ и чем кривая 5 для скользящих углов падения. При этом вид зависимости $E_{max}(\theta)$ при изменении угла α не меняется.

Для того чтобы проанализировать полученные результаты по смещению максимумов спектров вторичных однозарядных ионов кремния и углерода при изменении угла их эмиссии, рассмотрим основные механизмы ВИЭ.

3.2. Основные механизмы вторичной ионной эмиссии

ВИЭ представляет собой сложный многочастичный квантовый процесс, для теоретического описания которого необходимы определенные модельные упрощения. Обычно ВИЭ рассматривают как процесс распыления атомной частицы из твердого тела с последующей ионизацией (или нейтрализацией) этой частицы.

Согласно каскадной теории [16], спектр нейтральных частиц, покидающих образец с энергией E под углом θ к поверхности, имеет вид

$$S(E, \theta) \sim \frac{E \cos \theta}{(E + U)^3}, \tag{1}$$

где U — энергия связи атома на поверхности. Основной величиной, характеризующей процессы образования вторичных ионов, является вероятность ионизации $P^+(E, \theta)$. Доля заряженных частиц в полном потоке распыленных атомов составляет

$$S^+(E, \theta) = S(E, \theta)P^+(E, \theta). \tag{2}$$

При анализе процесса формирования вторичных ионов необходимо учитывать процессы, происходящие в возмущенной области твердого тела в период развития каскада (порядка 10^{-13} с), а также свойства электронной подсистемы. Рассмотрим несколько моделей, которые описывают физическое состояние распыляемой области.

3.2.1. Модель электронного туннелирования

Для описания ВИЭ наиболее удачной оказалась модель электронного туннелирования, которая была впервые предложена Ван дер Вегом и Ролом [17] и состоит в следующем. При эмиссии атомной частицы из твердого тела происходит электронный обмен между ее атомным уровнем и делокализованными зонными электронными состояниями твердого тела

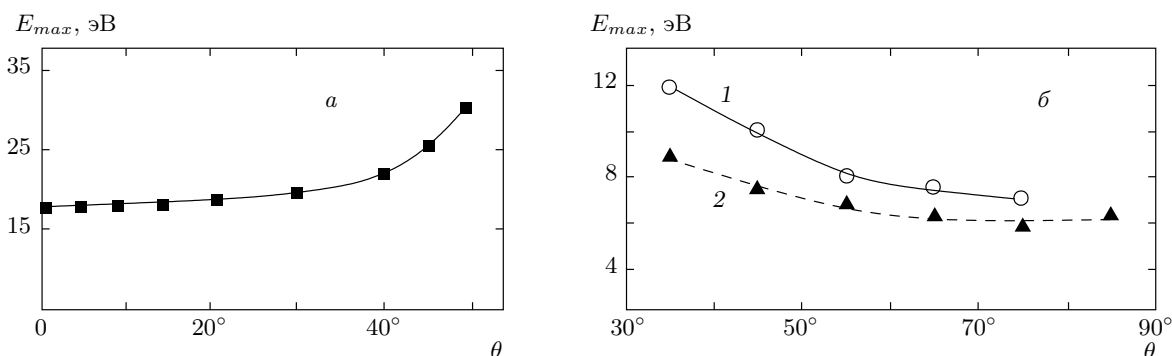


Рис. 5. Положение максимума энергетического распределения вторичных ионов Si^+ в зависимости от угла их эмиссии θ при облучении грани (111) кремния: *a* — Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 45^\circ$; точки — эксперимент, кривая — расчет; *б* — экспериментальные данные для образца, нагретого до температуры $T \approx 800$ К (1), 700 К (2); Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 0$

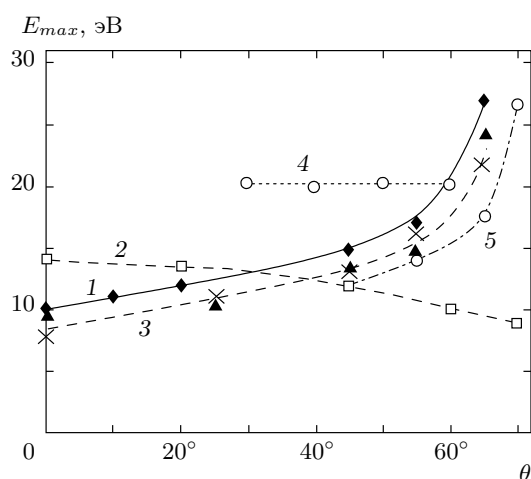


Рис. 6. Зависимости, определяющие изменение спектров вторичных ионов C^+ при изменении угла эмиссии θ для грани (0001) кристаллов слоистого графита (кривые 1–4) и нанопористого графита (5) при облучении ионами аргона. $E_0 = 10$ кэВ — кривые 2, 3 (\times), 4 и 5; $E_0 = 2$ кэВ — кривые 1 и 3 (\blacktriangle); углы падения: $\alpha = 0$ (4), 45° (1, 2), 60° (3)

(этот процесс хорошо описывается в рамках нестационарной модели Андерсона–Ньюнса [18–20]). Конечное зарядовое состояние вторичного иона формируется в результате резонансных электронных переходов (электронного туннелирования) между валентным уровнем $E_a(z)$ отлетающего атома и континуумом состояний твердого тела. Взаимодействие атомного уровня $E_a(z)$ с зонными состояниями твердого тела приводит к уширению этого уровня. Обычно полагают, что полуширина $\Delta(z)$ уровня экспонен-

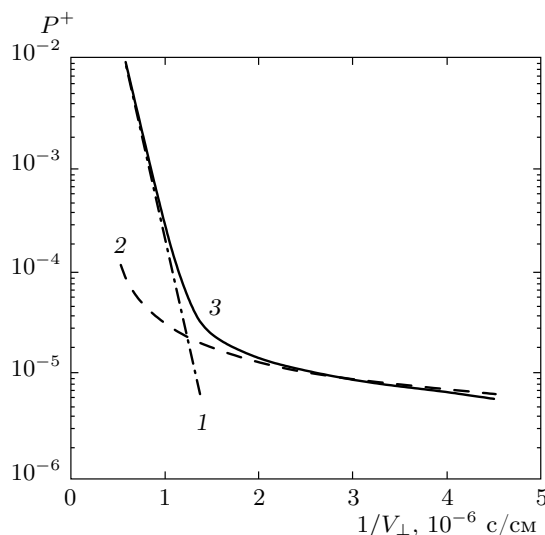


Рис. 7. Зависимости вероятности ионизации P^+ вторичной атомной частицы от обратной величины нормальной составляющей скорости ее отлета от поверхности, согласно механизмам туннелирования (1), термализации (2) и объединенному механизму (3)

циально зависит от расстояния z до поверхности:

$$\Delta(z) = \Delta_0 e^{-\gamma z}, \quad (3)$$

где γ — характерная обратная длина затухания электронных волновых функций вне металла (обычно принимают $\gamma = 0.5\text{--}1.0 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta_0 \sim 1$ эВ).

На основе модели электронного туннелирования было показано, что вероятность ионизации P^+ распяленного атома экспоненциально зависит от обрат-

ной величины перпендикулярной поверхности образца компоненты скорости частицы, V_{\perp} (рис. 7, кривая 1), которая определяет характерное время отлета частицы. Выражение для P^+ имеет вид

$$P^+ = \exp \left[-\frac{2\Delta(z_0)}{\gamma V_{\perp}} \right], \quad (4)$$

где z_0 — расстояние от поверхности металла до точки, в которой уровень $E_a(z)$ пересекает уровень Ферми [21–23].

Модель электронного туннелирования дает качественное описание многих закономерностей ВИЭ из металлов и полупроводников [21, 23], включая влияние процессов адсорбции [24, 25]. Однако количественное описание не всегда согласуется с экспериментом. При малых скоростях отлетающей частицы наблюдается сильное отличие от экспериментальных зависимостей $P^+(1/V_{\perp})$ как величины эмиссии, так и формы спектров вторичных ионов [26, 27]: получаются очень широкие энергетические спектры, которые никогда не наблюдаются в эксперименте.

Для объяснения расхождения результатов, полученных на основе модели электронного туннелирования, с экспериментальными данными была сформулирована полуфеноменологическая модель термализации для зарядового обмена при ВИЭ [23, 28].

3.2.2. Модель термализации

В основе этой модели, предложенной Шруббеком [25, 28], лежит представление о том, что электроны в области каскада столкновений возбуждаются и занимают свободные состояния с энергией E выше уровня Ферми с вероятностью $\exp(-E/T_e)$. Такое предположение позволило ввести в рассмотрение величину T_e , соответствующую эффективной электронной температуре в области каскада столкновений. Предполагая, что электроны в каскаде разогреваются до высокой эффективной температуры ($T_e = 1000\text{--}3000$ К), и используя концепцию электронного туннелирования, было показано, что вероятность ионизации можно аппроксимировать выражением

$$P^+ = \exp \left[-\frac{|E_a(z^*)|}{T_e} \right], \quad (5)$$

где z^* — расстояние термализации,

$$z^* = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{2z_0}{\gamma V_{\perp}}. \quad (6)$$

Таким образом, модель термализации основана на гипотезе существования локального электронного возбуждения в твердом теле [29]. Согласно этой

концепции, ионная подсистема в области эмиссии не находится в термическом равновесии с электронной подсистемой, т.е. во время развития каскада $T_e \neq T_{ph}$, где T_{ph} — температура фононной подсистемы. Зависимость вероятности ионизации от скорости вторичного иона в формуле (5) обеспечивает учет неадиабатичности процесса перезарядки. Задавая определенным образом зависимость $E_a(z)$, можно добиться формального сходства между выражением (5) и экспериментальными данными, которые в ряде работ аппроксимируются степенной функцией $P^+ \propto V_{\perp}^{\alpha}$, $0 < \alpha < 1.5$ [30–32]. Наиболее правдоподобно описывается вероятность ионизации и форма спектров вторичных ионов при малых энергиях (в окрестности максимума энергетического спектра). Однако при возрастании энергии вторичной частицы наблюдается значительное расхождение с экспериментальными данными. Кроме того, эта модель не объясняет зависимости спектров вторичных ионов от угла эмиссии и, в частности, не дает сдвига максимума энергетического распределения при увеличении угла эмиссии. Этим недостатком лишена объединенная модель ВИЭ.

3.2.3. Объединенная модель

На основе квантового описания процесса перезарядки при вторичной ионной эмиссии было показано [32], что в общем случае одновременно присутствуют оба рассмотренных механизма формирования зарядового состояния: туннельный и механизм термализации. В результате в работе [33] было получено следующее выражение для вероятности ионизации P^+ :

$$P^+ = \exp \left[-\frac{2\Delta(z_0)}{\gamma V_{\perp}} \right] + \Gamma \left(\frac{E'_a(z^*)}{\gamma T_e} + 1 \right) \times \exp \left[-\frac{|E_a(z^*)|}{T_e} \right], \quad (7)$$

где $\Gamma(\xi)$ — гамма-функция, z^* вычисляется по формуле (6), $E'_a(z)$ — производная функции E_a по пространственной переменной z . Полученное выражение (7) не противоречит ни одной из рассмотренных выше моделей. Наоборот, в случае, когда $|E_a(z^*)|/T_e > 2\Delta(z_0)/\gamma V_{\perp}$, выражение (7) совпадает с результатом для модели электронного туннелирования. Если же $|E_a(z^*)|/T_e < 2\Delta(z_0)/\gamma V_{\perp}$ и при этом $|E'_a(z^*)|/\gamma T_e \ll 1$, то мы получаем предельный переход формулы (7) к выражению для P^+ в рамках модели термализации.

Таким образом, для ВИЭ можно выделить два механизма формирования зарядового состояния: ме-

ханизм туннелирования, который играет ключевую роль при больших скоростях отлета вторичных частиц, и механизм термализации (т. е. установление заселенности атомного уровня, отвечающей локальной электронной температуре в области развития каскада), преобладающий при малых значениях скорости отлета. Подобное объединение двух моделей (рис. 7) приводит к тому, что результирующее выражение (7) не только правильно описывает форму зависимости $P^+(1/V_{\perp})$, но и дает верные абсолютные значения вероятности ионизации P^+ и спектров вторичных ионов, совпадающие с экспериментальными данными (см. рис. 5 и работы [33, 34]).

Остановимся подробнее на роли электронной температуры в формировании энергетических спектров вторичных ионов.

3.2.4. Роль электронной температуры в теории вторичной ионной эмиссии

В рассмотренных моделях ВИЭ вероятность ионизации зависит от величины T_e — локальной электронной температурой в области каскада столкновений. Эта величина играет ключевую роль в объяснении ряда закономерностей для спектров вторичных ионов и связана с распределением электронов по энергиям, которое выражается следующей формулой статистики Ферми:

$$N_e(E) \sim \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{T_e}\right) + 1 \right\}^{-1}, \quad (8)$$

где E_F — уровень Ферми. Повышение температуры указывает на увеличение количества электронов с энергией, превышающей E_F , а понижение, наоборот, на уменьшение числа таких электронов. Важно подчеркнуть, что понятие температуры применимо только для равновесных или квазиравновесных процессов. Это значит, что характерное время установления локального равновесного распределения электронов должно быть значительно меньше, чем временной масштаб самого процесса. Для каскада столкновений при ВИЭ это выполняется.

При отсутствии возбуждающих воздействий значение T_e совпадает с температурой фононной подсистемы (т. е. температурой самого твердого тела). Если образец находится при комнатной температуре, то величина T_e очень мала, чтобы внести серьезный вклад в процессы перезарядки. Однако при наличии возмущений (например, при бомбардировке образца ионами) возможен довольно сильный локальный разогрев электронной подсистемы, в то время как

температура самого образца существенно не меняется. При сильном увеличении T_e в области каскада изменяется вид зависимости $P^+(1/V_{\perp})$. О том, что такой «скачок» электронной температуры имеет место при облучении образца ионным пучком, свидетельствуют эксперименты по лазерному облучению образцов [30, 31]. Они позволили определить, успели ли электроны прийти в равновесное состояние по прошествии времени задержки между двумя лазерными импульсами (т. е. соответствует ли спектр электронов распределению Ферми с некоторым значением температуры). Было установлено, что электронная подсистема успевает прийти в состояние равновесия за время, меньшее 100 фс [35]. Если принять во внимание, что характерное время развития каскада и формирования вторичных частиц составляет несколько сотен фемтосекунд (100–300 фс), то использование понятия электронной температуры в данном случае можно считать оправданным. Спектры фотоэлектронов, полученные в экспериментах [36, 37], соответствовали распределению Ферми с температурами 1000–5000 К, что указывает на реальность сильного локального разогрева электронной подсистемы. Хотя при бомбардировке образца ионным пучком сила и характер воздействия иные, чем при облучении лазерными импульсами, разогрев электронной подсистемы до температур, намного превышающих фононную, возможен, что должно влиять на формирование спектров вторичных ионов.

Что касается непосредственного наблюдения за поведением электронной температуры при развитии каскада столкновений в твердом теле при бомбардировке поверхности ионным пучком, то очевидны технические трудности постановки таких экспериментов, чем и обусловлено практическое отсутствие работ в этой области. Однако, поскольку в каскаде столкновений динамика электронной температуры тесно связана с характером ионизации эмитированных частиц, а следовательно, со спектрами вторичных ионов, в качестве косвенных экспериментальных данных для подтверждения механизма локального электронного разогрева можно использовать обширный материал, полученный по закономерностям ВИЭ. В то же время учет динамики электронной температуры помогает объяснить ряд непонятных ранее особенностей, наблюдающихся при ВИЭ.

Действительно, в работе [38] по перезарядке при ВИЭ обращалось внимание на то, что наличие даже слабого остывания электронной подсистемы (характерное время остывания около 1 пс) в области каскада столкновений может существенным образом вли-

ять на формирование энергетического спектра вторичных ионов, особенно при больших углах эмиссии.

Следует отметить, что переменное значение электронной температуры в выражениях (5) и (7) связывает вероятность ионизации с характерным временем нахождения вторичной частицы у поверхности образца, т. е. со значением перпендикулярной составляющей скорости, а следовательно, и с энергией этой частицы. Такая связь приводит к тому, что положение максимума энергетического спектра зависит от угла эмиссии. Эта зависимость, как упоминалось выше, была получена для спектров кремния экспериментально [11, 39, 40], но не объяснялась традиционными моделями ВИЭ.

Для адекватного описания поведения электронной подсистемы необходимо учесть многие факторы, влияющие на «разогрев» и «остывание» подсистемы (влияние первичных частиц, диффузию «горячих» электронов, взаимодействие с фононной подсистемой и т. д.). Часть этих факторов была учтена в работах [33, 38, 39], где были получены закономерности динамики электронной температуры в области каскада столкновений, выражающей ее зависимость от параметров каскада:

$$T_e = \sqrt{T_{ph}^2 + g \frac{V}{2D_e \alpha r_0(t)} \frac{\bar{A}^2 N_{int}^2}{2MV^2} \frac{N_{free}(t)}{N}}, \quad (9)$$

где N_{int} — среднее число актов взаимодействия одной свободной частицы, r_0 — размер каскадной области, V — среднее значение скорости частиц в каскаде, $N_{free}(t)$ — количество свободных частиц в каскаде, D_e — коэффициент диффузии электронов, α — константа, g — величина, отражающая зависимость передаваемой энергии системе от изменения ее температуры, \bar{A} — среднее значение энергии взаимодействия свободного атома с атомом решетки при их максимальном сближении, M — масса частиц решетки, N — их количество. Из выражения (9) следует, что зависимость электронной температуры от времени определяется динамикой параметров каскада, которые измерить экспериментально значительно проще, чем температуру электронной подсистемы. Оценки электронной температуры, которые можно сделать, пользуясь формулой (9), хорошо соответствуют экспериментальным данным [34, 37].

Как уже отмечалось, отлет вторичных частиц от поверхности сопровождается процессом перезарядки. Этот процесс является квантовым, что сильно усложняет строгий учет изменения электронной температуры, поскольку в квантовой статистике температура не является динамической переменной. Однако в работе [32] отмечалось, что для вероятности

заселения атомного уровня $\langle n_a(t) \rangle$ можно использовать следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{d\langle n_a(t) \rangle}{dt} = 2\Delta(z) [F_F(E_a(z), T_e(t)) - \langle n_a(t) \rangle], \quad (10)$$

где $F_F(E_a(z), T_e(t))$ — распределение Ферми с электронной температурой T_e , $\Delta(z)$ — полуширина уровня E_a . Для вероятности ионизации получается формула, идентичная выражению (7), в котором вместо $T_e = \text{const}$ следует брать значение $T_e(t^*)$, где $t^* = z^*/V_{\perp}$, а величину z^* вычислять по формуле (6). Таким образом, выражение (10) фактически позволяет определить зависимость локальной электронной температуры от нормальной компоненты скорости отлетающей частицы. Действительно, чем медленнее отлет частицы от поверхности, тем сильнее успевает остыть электронная подсистема. Для вторичных ионов в окрестности максимума энергетического спектра и обычно исследуемых углов эмиссии ($\theta = 0-70^\circ$) в формировании вторичных ионов преобладает механизм термализации. Поэтому с учетом изменения электронной температуры по объединенному механизму вероятность ионизации P^+ имеет вид

$$P^+ \approx \exp \left[-\frac{|E_a(z^*)|}{T_e(z^*/V_{\perp})} \right]. \quad (11)$$

При использовании этого соотношения можно рассчитать спектр вторичных ионов при различных предположениях (например, о динамике электронной температуры в каскаде соударений), вводя зависимость электронной температуры от обратной нормальной скорости распыленной частицы. Логика такого допущения связана с различным временем отлета частиц от поверхности и, как результат, с разной «эффективной» электронной температурой, которую «чувствуют» распыленные частицы.

Итак, проведенное рассмотрение показывает, что положение максимума спектра вторичных ионов является важной характеристикой ВИЭ. В отличие от положения максимума спектра нейтральных частиц, которое остается неизменным при различных углах эмиссии, положение максимума спектра вторичных ионов смещается в область больших энергий при увеличении угла эмиссии. Это объясняется тем, что при больших углах θ медленные эмитируемые частицы значительно дольше находятся у поверхности, электронная подсистема успевает сильнее остыть и частицы интенсивнее нейтрализуются, чем при перпендикулярном отлете. В результате в заряженном состоянии оказываются более быстрые частицы, что и ведет к сдвигу E_{max} в спектре в сторону больших энергий. Увеличение E_{max}

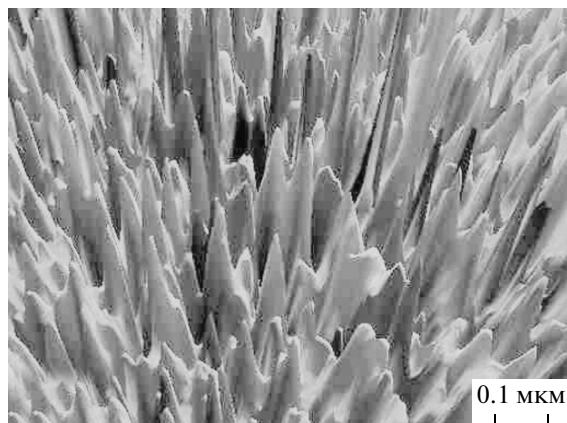


Рис. 8. АСМ-изображение рельефа грани (111) кремния после длительного ионного облучения во время измерений спектров вторичных ионов; Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 0$, доза $D \approx 10^{18}$ ион/см²

с ростом угла эмиссии было зафиксировано в ряде ранних экспериментов (например, [39]), но теоретические модели, в частности модель термализации, не могли объяснить этот факт. Лишь в работе [38] было продемонстрировано, что учет остывания электронной подсистемы приводит к смещению максимума спектра вторичных ионов, отвечающему экспериментальным результатам.

При различной динамике электронной температуры зависимость энергетического спектра вторичных ионов от угла эмиссии θ может быть разной — от значительного увеличения E_{max} с ростом θ до нулевого, и даже обратного хода, т. е. уменьшения E_{max} при увеличении угла θ , как наблюдалось в настоящей работе (см. рис. 5б и 6).

3.3. Влияние рельефа поверхности на энергетический спектр вторичных ионов

При изучении спектров вторичных ионов проводилось наблюдение рельефа, образующегося при ионном облучении грани монокристалла. Представляло интерес определить, влияет ли топография поверхности на вид энергетических распределений вторичных ионов. Рельеф поверхности кремния после длительного ионного облучения (доза $D \approx 10^{18}$ ион/см²) показан на рис. 8. На поверхности грани (111) выросли конусообразные фигуры, похожие на наблюдавшиеся ранее для монокристаллов металлов (см., например, [41]). Оказалось, что даже такая поверхность с хорошо ориентированными

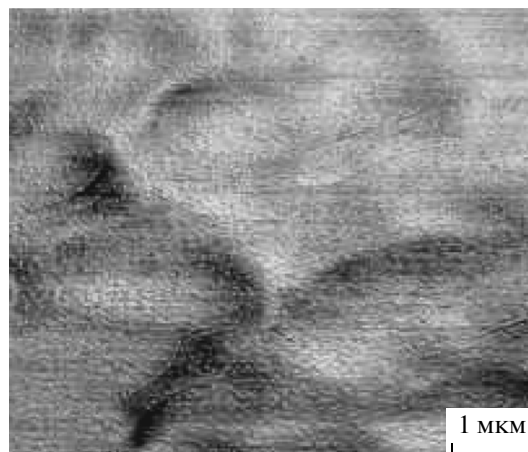


Рис. 9. АСМ-изображение рельефа грани (0001) слоистого графита после ионного облучения во время измерений спектров вторичных ионов; Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 0$, доза $D \approx 10^{17}$ ион/см²

образованиями не оказывает влияния на вид энергетических спектров вторичных ионов кремния.

Исследовалась также структура поверхности слоистого и нанопористого графита после продолжительного ионного облучения, проходившего при снятии энергетических распределений вторичных ионов. Полученный рельеф для слоистого графита представлен на рис. 9. Достаточно плоский рельеф поверхности, который наблюдается для грани (0001) слоистого графита, тем более не влияет на вид энергетических спектров вторичных ионов.

Характерная структура поверхности образца из нанопористого графита после продолжительного ионного облучения показана на рис. 10. Начальная поверхность этого образца [42, 43] состояла из наноразмерных кристаллитов графита толщиной 10–100 нм и с боковыми сторонами, представляющими собой грань (0001), размерами (по ширине и высоте) около 2–4 мкм. Кристаллиты были ориентированы базовой плоскостью (0001) перпендикулярно подложке, а в других направлениях они располагались произвольно. В результате ионной бомбардировки под углом $\alpha = 45^\circ$ относительно подложки произошло распыление многих произвольно ориентированных кристаллитов. Сохранились лишь те, грань (0001) которых лежала в плоскости падения ионов. В этом случае ионный пучок лишь слегка задевал грань (0001), и коэффициент ее распыления был минимальным. В результате возникла структура поверхности, показанная на рис. 10, где видны образования из близко расположенных друг к дру-

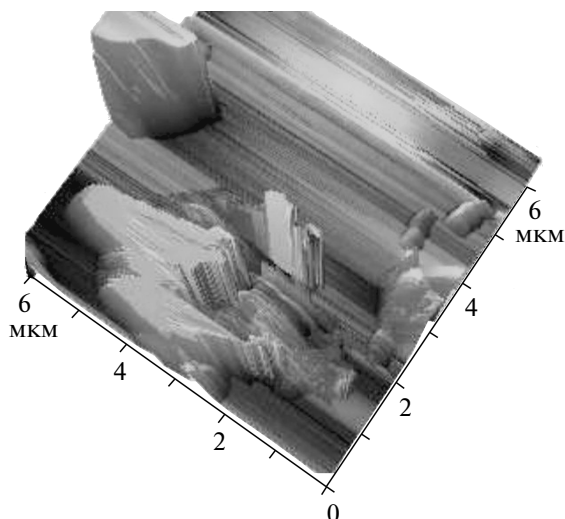


Рис. 10. АСМ-изображение рельефа грани (0001) нанопористого графита после длительного ионного облучения во время измерений спектров вторичных ионов; Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 45^\circ$, доза $D \approx 10^{17}$ ион/см²

гу граней (0001) кристаллитов. При дальнейшем распылении эти образования разбивались на более мелкие фигуры, и в ряде мест выростали конусы (см. рис. 1).

Несмотря на такую развитую структуру, не было замечено изменения вида энергетических распределений вторичных ионов углерода, выходящих из нанопористого графита. Представленные результаты говорят прежде всего о том, что вид спектров вторичных ионов практически не зависит от угла падения α облучающих ионов, который менялся в проведенных экспериментах от нормального к исследованной грани монокристалла до скользящего. Это заключение соответствует тому, которое приводилось выше при обсуждении данных, представленных на рис. 6.

3.4. Осцилляции энергетического распределения вторичных ионов углерода и кремния

Как упоминалось выше, в ряде работ наблюдались осцилляции энергетического распределения вторичных ионов углерода, появление которых не вытекало из существовавших теорий ВИЭ.

В настоящей работе наблюдались осцилляции спектров вторичных ионов Si^+ , эмитируемых с грани (111) монокристалла кремния, что видно на рис. 3: на спадающей части спектра присутствуют

небольшие пики при $E_1 \approx 35, 45, 50, 65$ эВ. На рис. 4 показан спектр вторичных ионов C^+ , полученный нами для ряда углов эмиссии при облучении граней (0001) слоистого графита ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ под углом $\alpha = 45^\circ$. Кроме основного максимума, смещающегося с ростом θ , видны небольшие пики при $E_1 \approx 20, 30, 70, 80, 100$ эВ.

Осцилляции спектров вторичных ионов углерода были впервые объяснены в работе [38]. При использовании функций Грина были рассчитаны равновесные начальные условия и получено выражение для вероятности ионизации P^+ отлетающей атомной частицы при эмиссии из равновесного состояния. Была рассмотрена ситуация, когда положение атомного уровня практически не меняется с расстоянием z до поверхности ($E_a(z) = \text{const} < 0$, отсчет от уровня Ферми).

Для случая нулевой температуры было получено асимптотическое выражение для вероятности ионизации P^+ , анализ которого позволяет понять результаты с физической точки зрения. Когда скорость отлетающего атома бесконечно мала, вероятность $P^+ > 0$ (так как $E_a(z) < 0$), т. е. на уровне E_a находится электрон. С увеличением скорости появляется возможность ионизации уровня E_a . Это может осуществляться по двум каналам.

Первый канал обусловлен тем, что эффективное время пребывания атома в области взаимодействия с поверхностью конечно, а значит, есть не равная нулю вероятность нерезонансного перехода электрона на вакантное место выше уровня Ферми. При этом начальное состояние особой роли не играет, так как при медленном отлете атома вероятность заселенности уровня E_a близка к единице; важно лишь, насколько неадиабатичным является отлет. Поэтому этот канал можно назвать «динамическим».

Второй канал связан с эффектами «памяти» системы. Наличие гибридизации приводит к тому, что электроны в некотором смысле являются «коллективизированными», т. е. принадлежащими в какой-то степени как зоне твердого тела, так и уровню E_a . Идет постоянный обмен электронами между уровнем и зоной, причем наиболее подвержены этому обмену электроны с энергиями в окрестности E_a . Поэтому при отлете атомной частицы вероятность ионизации определяется также интегральным вкладом от разности квазирезонансных электронных переходов с атома в зону и наоборот. Очевидно, что эта вероятность зависит как от начального состояния, так и от того, насколько быстро атомная частица удаляется от поверхности.

Если вклады в перезарядку обоих каналов срав-

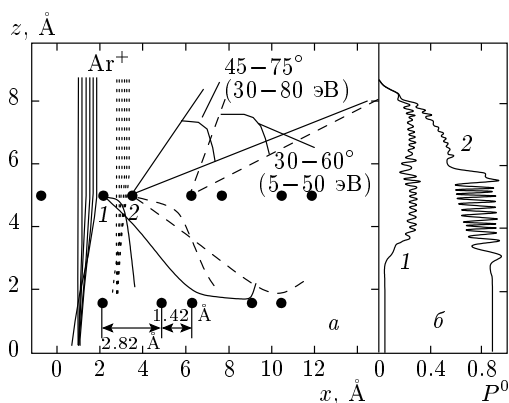


Рис. 11. Результаты моделирования траекторий частиц и перезарядки первичных ионов, облучающих грань (0001) графита; Ar^+ , $E_0 = 10$ кэВ, $\alpha = 0$: *a* — траектории атомов С (•) в плоскости (0110), вертикальные линии (горизонтальные черточки) — траектории ионов Ar^+ , взаимодействующих с атомом 1 (2); *б* — вероятности P^0 нейтрализации ионов Ar^+ на первом слое графитной сетки; кривые 1 и 2 относятся к взаимодействию соответственно с атомами 1 и 2 на рис. *a*

нимы, то они интерферируют, что приводит к слабомодулированной осциллирующей зависимости вероятности ионизации от скорости и к соответствующим осцилляциям спектров вторичных ионов, наблюдаемых в эксперименте.

В настоящей работе осциллирующее поведение вероятности ионизации вторичных частиц от их скорости получено также путем численного моделирования процессов распыления грани (0001) графита и перезарядки ионов аргона с ее первым слоем.

3.5. Моделирование процессов распыления и перезарядки

Проведено численное моделирование распыления грани (0001) графита ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ и процессов перезарядки движущихся частиц. Результат расчета представлен на рис. 11 для элементарного блока графита. Показано, что распыление атомов С из первого слоя графита может происходить только после последовательных столкновений $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{C}$ (рис. 11*a*). При этом возможны два варианта:

1) если атомы углерода находились на расстоянии 1.42 Å (длина связи), то они будут вылетать с углами θ от 45° до 75° (траектории отмечены сплошными линиями), а энергия E_1 вылетевших атомов С будет изменяться от 30 до 80 эВ;

2) если атомы углерода находились на расстоянии 2.82 Å, то вылетевшие атомы С будут попадать в угловой сектор по θ от 30° до 60° (траектории отмечены штрихами), а их энергия $E_1 = 5-50$ эВ.

На рис. 11*б* приведены расчетные зависимости вероятности P^0 нейтрализации ионов Ar^+ на первом слое графита, приводящей к перезарядке атомных частиц. Четко видны осцилляции, относящиеся к взаимодействию частиц при выходе из мишени и внутри нее. Кривая 1 соответствует ионам Ar^+ , пролетающим без отклонения в центре гексагональной ячейки графита. В этом случае электронный обмен между Ar^+ и первым слоем графита начинается на расстоянии 1.8 Å, а максимум $P^0 = 0.25$ достигается при пересечении ионами плоскости облучаемой поверхности. Когда ион Ar^+ находится между графитовыми плоскостями, электронный обмен прекращается и $P^0 \leq 5\%$. Кривая 2 относится к таким прицельным параметрам, при которых ион Ar^+ взаимодействует с атомом С первого слоя и передает ему свой заряд. Далее ион C^+ движется в глубь кристалла и передает соседнему атому заряд и энергию, достаточную для его распыления. В этом случае вероятность нейтрализации иона аргона $P^0 \approx 90\%$. При этом вероятность ионизации распыленного атома С зависит от относительных скоростей взаимодействующих частиц.

Таков же механизм возникновения осцилляций спектров вторичных ионов Si^+ (см. рис. 3). Для вторичных возбужденных ионов Si^{+*} , распыленных с грани (111) монокристалла кремния, тоже были обнаружены осцилляции спектров (с помощью метода совпадений) [44, 45], которые были объяснены квазирезонансной перезарядкой между *d*-уровнем Si^+ и уровнями поверхностных состояний кремния.

Заметим, что осцилляции спектров Si^+ и C^+ похожи на те, которые наблюдались в работе [46] (см. также [11, 27]) при ионном облучении кристаллов Au и Cu и были объяснены вкладами в распыление фокусированных столкновений, изотропных каскадов и первичных атомов отдачи. Эти же процессы должны влиять на вид энергетических спектров вторичных ионов, распыленных из графита и кремния.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы энергетические спектры вторичных ионов, выходящих с граней (0001) слоистого и нанопористого графита и с граней (111) кремния, облучаемых ионами аргона с энергией E_0 от 1 до 10 кэВ. Показано, что максимумы спектров сдвига-

ются в область больших энергий с увеличением угла эмиссии θ при $\theta \leq 50^\circ$ линейно, а далее — значительно быстрее.

Обнаружено, что сдвиг с ростом θ максимума спектров вторичных ионов зависит от температуры T монокристаллов кремния и графита. Для ненагретой мишени E_{max} растет с увеличением θ , а при $T > 600$ К наблюдается противоположная картина: E_{max} вначале не зависит от угла эмиссии, а затем, при большей T , уменьшается с увеличением θ . Этот результат согласуется с моделью остывания электронной подсистемы и подтверждает наличие локального разогрева в области каскада соударений в мишени.

Показано, что величина и сдвиг максимума энергетического спектра вторичных ионов углерода с ростом угла эмиссии практически не меняются при изменении энергии E_0 и угла падения α первичных ионов (в пределах исследованных значений E_0 и α).

Установлены осцилляции энергетического распределения вторичных ионов Si^+ , выходящих с грани (111) монокристалла кремния.

Изучены рельефы монокристаллов кремния и графита, образующиеся в процессе ионного облучения при измерении спектров. Для нанопористого графита вначале наблюдается направленное изменение топографии поверхности: сохраняются лишь те кристаллиты, грань (0001) которых лежит в плоскости падения ионного пучка. При длительном облучении графита и кремния продолжается разрушение первоначального рельефа и происходит рост конусообразных фигур.

Показано, что значительное изменение структуры поверхности кристаллов графита и кремния в результате длительного ионного облучения не оказывает заметного влияния на вид энергетических распределений вторичных ионов.

Рассмотрены существующие теории ВИЭ. На основе «объединенной модели» ВИЭ дано объяснение полученных результатов.

Проведено численное моделирование процесса ВИЭ с грани (0001) графита при ее облучении ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ. Показано, что наблюдаемые осцилляции спектров ионов C^+ можно объяснить перезарядкой взаимодействующих частиц аргона и углерода, как по выходе из мишени, так и внутри нее. Отмечено, что осцилляции спектров ионов C^+ и Si^+ могут быть связаны не только с процессами перезарядки, но и с вкладами в распыление фокусированных столкновений, изотропных каскадов и первичных атомов отдачи.

Авторы благодарят РФФИ (гранты №№ 10-02-00162а, 11-02-01500) за финансовую поддержку, Ю. В. Мартыненко и Ю. Т. Матулевича за полезное обсуждение, А. Н. Образцова за предоставления образца нанопористого графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Fano and W. Lichten, Phys. Rev. Lett. **14**, 627 (1965).
2. G. Blaise and M. Bernheim, Surf. Sci. **47**, 324 (1975).
3. R. L. Erickson and D. P. Smith, Phys. Rev. Lett. **34**, 297 (1975).
4. И. Ф. Уразгильдин, Изв. РАН, сер. физ. **60**, 48 (1976).
5. В. И. Векслер, *Вторичная ионная эмиссия металлов*, Наука, Москва (1978).
6. *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Series, Vol. 64, ed. by R. Behrisch and K. Wittmaack, Berlin, Heidelberg (1991).
7. Z. Sroubek and J. Fine, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **100**, 253 (1995).
8. A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York (1987).
9. М. А. Васильев, С. П. Ченакин, В. Т. Черепин, Изв. АН СССР, сер. физ. **40**, 2428 (1976).
10. В. Е. Юрасова, В. Т. Черепин, Ю. А. Рыжов, Поверхность № 5, 6 (2011).
11. Ю. Т. Матулевич, Дисс. . . канд. физ.-матем. наук, Физ. фак. МГУ, Москва (2000).
12. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., Nature **438**, 197 (2005).
13. Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and Ph. Avouris, Physica E **40**, 228 (2007).
14. V. V. Khvostov, V. G. Babaev, O. Y. Sokol et al., Surf. Sci. **418**, L20 (1998).
15. D. V. Klushin, M. Yu. Gusev, S. A. Lysenko, and I. F. Urazgildin, Phys. Rev. **54**, 7062 (1996).
16. P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
17. W. F. van der Weg and P. K. Rol, Nucl. Instr. Meth. **32**, 274 (1965).
18. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).

19. D. M. Newns, Phys. Rev. B **178**, 1123 (1969).
20. R. Brako and D. M. Newns, Surf. Sci. **108**, 253 (1981).
21. M. L. Yu and N. D. Lang, Phys. Rev. **50**, 127 (1983).
22. Z. Sroubek, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **194**, 533 (1982).
23. N. D. Lang, Phys. Rev. B **27**, 2019 (1983).
24. I. F. Urazgil'din, Phys. Rev. B **47**, 4139 (1993).
25. Z. Sroubek and G. Falcone, Surf. Sci. **197**, 528 (1988).
26. K. Wittmaack, Phys. Scr. **16**, 71 (1983).
27. G. Falcone, A. Oliva, and Z. Sroubek, Surf. Sci. **177**, 221 (1986).
28. Z. Sroubek, Phys. Rev. B **25**, 6046 (1982).
29. Z. Sroubek and J. Lorincik, Vacuum **56**, 263 (2000).
30. A. L. Krauss and D. M. Gruen, Surf. Sci. **92**, 14 (1980).
31. R. G. Hart and C. B. Cooper, Surf. Sci. **94**, 105 (1980).
32. T. R. Lundquist, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 684 (1978).
33. D. V. Klushin, M. Yu. Gusev, and I. F. Urazgil'din, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **100**, 316 (1995).
34. V. Makarenko, A. Popov, A. Shaporenko, and A. Shergin, Radiat. Effects and Defects in Solids **113**, 263 (1990).
35. J. R. Goldman and J. A. Prybyla, Phys. Rev. Lett. **72**, 1364 (1994).
36. W. S. Fann, R. Storz, H. V. K. Tom, and J. Borok, Phys. Rev. Lett. **68**, 2834 (1992).
37. X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y. S. Lee, and M. C. Downer, Phys. Rev. B **50**, 8016 (1994).
38. Д. В. Клушин, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, Физ. фак. МГУ, Москва (1996).
39. И. А. ДЕРЕБАС, С. А. Лысенко, Ю. Т. Матулевич, А. А. Промохов, Изв. РАН, сер. физ. **58**, 20 (1994).
40. Ю. Т. Матулевич, И. К. Хрустачев, К. Ф. Миннебаев и др., Изв. РАН, сер. физ. **64**, 665 (2000).
41. В. Е. Юрасова, *Взаимодействие ионов с поверхностью*, ПримаВ, Москва (1999).
42. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов, А. П. Волков, ЖЭТФ **124**, 1291 (2003).
43. A. N. Obraztsov, A. V. Tyurina, E. A. Obraztsova et al., Carbon **46**, 963 (2008).
44. В. А. Абраменко, Д. В. Ледянкин, И. Ф. Уразгильдин, В. Е. Юрасова, Письма в ЖЭТФ **44**, 398 (1986).
45. Д. В. Ледянкин, И. Ф. Уразгильдин, В. Е. Юрасова, ЖЭТФ **94**, 90 (1988).
46. M. W. Thompson, Phys. Rep. **69**, 335 (1981).