

О МЕХАНИЗМЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

*Технологический Университет Саханд, Тебриз, Иран

**Институт физики национальной Академии наук Азербайджана,
пр.Г. Джавида, 33, Баку, AZ1143, Азербайджан

Вторичная ионная эмиссия (ВИЭ) с поверхности твердого тела, возникающая при бомбардировке поверхности ускоренными частицами, заключается в том, что часть распыления атомов покидает поверхность в заряженном состоянии. Более 20 лет наблюдается повышенный интерес к исследованию физических процессов, происходящих при ВИЭ. Это обусловлено, с одной стороны, широким применением данного явления для изучения процессов на поверхности и в объеме твердого тела, с другой – информация об этих процессах дает возможность проводить послойный анализ твердого тела.

Однако следует отметить, что проблема осуществления количественного анализа с помощью ВИЭ не решена. Это в первую очередь объясняется отсутствием законченной теории процесса ионообразования при взаимодействии бомбардирующей частицы с поверхностью. Существует большое число работ, где предложены различные модели механизма ВИЭ. В ряде случаев они хорошо объясняют экспериментальные результаты и применяются для количественной интерпретации масс-спектрометрических измерений [1, 2].

В основе современных механизмов ВИЭ лежит теория катодного распыления [3], согласно которой частица покидает поверхность в результате каскада столкновений. Однако вероятность вылета частицы в нейтральном или заряженном состоянии зависит от большого числа факторов, среди которых главным является электронное взаимодействие распыляемого атома с электронной подсистемой мишени. В более ранних работах в методе масс-спектрометрии вторичных ионов предложено использовать модель образования ионов в плазме, находящейся в состоянии локального термодинамического равновесия [4]. С физической точки зрения ее логичнее применить для определения коэффициента относительной чувствительности, получаемой с плазменными источниками ионов.

Ввиду чрезвычайной сложности процессов, ответственных за образование вторичных ионов в [5] в качестве первого приближения предложена квазиравновесная модель, предполагающая, что процессы, ведущие к разрушению твердого тела и образованию ионов, равновесны. В соответствии с этой моделью количество ионов элемента x в массовом спектре многозарядных ионов определяют по суммарному аналитическому сигналу $\sum N_k^{+z}$, где N_k^{+z} – количество ионов с зарядом $+z$. Тогда количество нейтральных атомов и коэффициент относительного выхода ионов χ зависят только от удельной (в расчете на 1 атом) энергии атомизации этого элемента D_{0x} и внутреннего стандарта $D_{0вн.см}$

$$\ln \chi_x = -\frac{D_{0x} - D_{0вн.см}}{kT_a},$$

где T_a – модельная температура атомизации, k – постоянная Больцмана.

Если же относительное содержание ионов с зарядом $Z \geq 2$ в массовом спектре не превышает 30%, вводят параметр-температуру ионизации T_i , так что

$$\ln \chi_x = -\frac{D_{0x} - D_{0вн.см}}{kT_a} - \frac{\varphi_x - \varphi_{вн.см}}{kT_i}, \quad (1)$$

где φ_x и $\varphi_{вн.см}$ – первые потенциалы ионизации элемента x и внутреннего стандарта.

С точки зрения количественного анализа заслуживает внимание возможность термодинамического механизма вторичных ионов (ВИ). Впервые этот механизм предложен для эмиссии ВИ из непроводящих материалов. Предполагалось существование равновесного распределения энергии между

атомами в бомбардирующей области, а процесс ионизации представлен в виде реакции диссоциации $M \rightleftharpoons M^+ + e$. Степень ионизации в этом случае вычисляется по формуле Саха–Эггерта

$$\alpha^+ = \left(\frac{2\pi}{h^2} \frac{m_m + m_e}{m_m} kT \right)^{3/2} \frac{B_m + B_e}{B_m} e^{-v_i/kT}, \quad (2)$$

где B – функция распределения, V_u – потенциал ионизации изолированного атома.

Интересные, с практической точки зрения, квантомеханические модели предложены в [5–7]. Основная задача, которую ставят перед собой авторы этой модели в отличие от термодинамической, заключается в выводе формулы, позволяющей найти величину вероятности ионизации P^+ , степень ионизации α^+ и коэффициент эмиссии вторичных ионов. Согласно этому механизму атомы, покидающие поверхность, в результате распыления ионами инертных газов (например, Ag^+) возбуждаются или превращаются в ионы посредством квантомеханических переходов. Для их описания принимается адиабатическое приближение, то есть при движении частицы от поверхности время непрерывного изменения электронного состояния от зонной структуры металла до изолированного атома намного больше времени электронного перехода. Вероятность такого перехода представлена выражением

$$R = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle \psi_f(r,t) | \partial V / \partial t | \psi_i(r,t) \rangle}{\Delta E(t)} \exp \frac{i\Delta E(t)}{\hbar} dt \right|, \quad (3)$$

где ψ_f и ψ_u – конечная и начальная волновые функции; $\partial V / \partial t$ – скорость изменения потенциала; ΔE – разность энергий между начальными и конечными состояниями. В случае ионизации $\Delta E = B_u - \phi$.

Наиболее хорошо согласуется с экспериментом формула для вычисления коэффициента ВИЭ

$$K^+ = 0,231 \frac{SA^{5/2}}{aM^{1/2}(V_i - \phi)^3}, \quad (4)$$

где S – коэффициент распыления по Зигмунду, A – энергия связи поверхностного атома, a – расстояние от поверхности.

Расчеты по определению степени ионизации и вероятности выхода ВИ, проведенные для различных систем частица – мишень, показали, что ни один из предложенных выше механизмов не согласуется с экспериментальными результатами. При сопоставлении рассчитанных по [8–10] значениях степени ионизации и вероятности выхода ВИ с экспериментальными получены расхождения, соответствующие 5–12. Это дало нам основание предложить несколько другой подход к объяснению вторичной ионной эмиссии на основе предложенного в [11].

Согласно этому механизму первичный ион (атом), взаимодействуя с поверхностью мишени, вызывает каскад столкновений, которые, распространяясь по твердому телу, передают момент движения атомом кристаллической решетки. Часть атомов кристаллической решетки, получившая моменты движения с вектором, направленным в сторону поверхности, может преодолеть силы связи с ней и вылететь в вакуум [12], подобно ионным ядрам. В результате эффекта многих тел электроны металла экранируют поле заряда, который возникает вокруг ионного ядра. Согласно [11], экранирующее поле движется вместе с ионами, оторвавшимися из решетки, образуя псевдоатом. При пересечении границы металл–вакуум часть экранирующих электронов отражается благодаря существованию на границе потенциального барьера. В результате появляется определенная вероятность распыления некоторых атомов в заряженном состоянии. Рассчитаем эту вероятность, принимая потенциал в металле $B_u = -(\phi + E_f + |B_a|)$, а в вакууме $B_2 = 2B_u$, где E_f – уровень Ферми. В [12] это выражение дано в виде

$$R^+ = \left| \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right|, \text{ где } \beta = \left| \frac{2V_i - \phi}{E_f + |V_a|} \right|.$$

Для конкретных расчетов можно принимать $B_a = -2B_u \cdot \exp[\lambda r_0]$, где $\lambda^2 = 4\pi^2 H(E_f)$ [$H(E_f)$] – плотность состояний на уровне Ферми.

Расчеты значений P^+ для некоторых металлов представлены в таблице 1. Здесь же приведены экспериментальные данные относительных выходов вторичных ионов для этих же мишеней, бомбар-

дируемых ионами аргона с энергией 5 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см² при перпендикулярном падении первичного пучка. Значение относительного выхода определялось как отношение интенсивности вторичных ионов J^+ к первичным. Как видно из таблицы, довольно большое расхождение рассчитанных и экспериментальных значений относительных выходов ионов из металлов наблюдается для механизмов [8, 10, 11, 14].

Удовлетворительное совпадение с расчетным получено для металлов Mg, Ti, Fe, Ni, Cu, Ag и Ta. Наиболее сильное расхождение (более двух порядков) характерно для Al и Cu, которое обусловлено, по-видимому, большим коэффициентом распыления этих металлов.

В ряде работ (например, [13]) предлагается модель, именуемая кинетической эмиссией ВИ, основанной на образовании возбужденных состояний атомов при распылении. Такая картина может наблюдаться в результате сильных (около 10 кэВ) столкновений первичных ионов с атомами решетки. При этом часть смещенных атомов кристаллической решетки может терять один из своих электронов внутренних уровней энергии. Если эта вакансия сохраняется при выходе атома в вакуум, то избыток энергии может использоваться для Оже-ионизации в вакууме, в результате образуются ион и электрон с характеристической энергией. Здесь уместно отметить, что процесс ионизации распыляемых атомов определяется вероятностью образования возбуждения и временем жизни такого состояния, то есть вероятностью его выживания при выходе атома.

На наш взгляд, указанный механизм имеет место только для легких металлов (Al, Mg, Cu), у которых время вакансий электронов на уровне $2p$ достаточно велико, чтобы сохранить ее до выхода атома в вакуум.

Коэффициенты относительных выходов ВИ различных металлов

Металл	Экспериментальное значение	[1, 2]	[8]	[10]	[11,14]
Mg	$(5,71 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	$(0,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$(0,56 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(0,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
Al	$(2,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(0,72 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(0,63 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(0,95005) \cdot 10^{-3}$
Si	$(3,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(0,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(0,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(215 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ti	$(6,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(3,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(8,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(10,21 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(135 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Fe	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(9,62 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(863 \pm 003) \cdot 10^{-2}$	$(605 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ni	$(2,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(1,03 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(8,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(311 \pm 015) \cdot 10^{-3}$	$(357 \pm 004) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(4,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(335 \pm 005) \cdot 10^{-3}$	$(875 \pm 005) \cdot 10^{-3}$
Ag	$(21,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(2,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(5,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(8,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(335 \pm 004) \cdot 10^{-3}$
Ta	$(7,35 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(6,65 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(8,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(11,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(10,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$

Отметим, что для металлов, у которых электроны внешних уровней достаточно эффективно экранируют более глубокие уровни электронов с характеристической энергией, экспериментально не обнаруживаются в общем потоке вторично – ионно-электронной эмиссии. Для этих металлов применимы подходы, объясняющие образование возбужденного состояния, энергия которого достаточна для ионизации в вакууме. В этом случае обязательным условием является образование вакансий на d уровне. Поскольку скорость атома через границу металл–вакуум меньше скорости электронов проводимости металла, то атом при пересечении границы должен получить необходимое число электронов и нейтрализоваться.

Таким образом, на основе изложенного можно сделать вывод, что теория механизма ВИЭ не является завершённой, хотя и намечены ряд перспективных направлений решения проблемы [15, 16]. По-видимому, невозможно рассчитывать на эффективность одной модели для всех случаев взаимодействия ионов любого типа с мишенями различной природы. Одна из основных трудностей, с которой встречаются авторы механизмов, состоит в сложности проверки согласования теории с экспериментом. Это вызвано прежде всего отсутствием надежных экспериментальных данных по степени ионизации. Кроме того, существует неоднозначность в определении параметров, необходимых для описания процессов в системе металл–атом, как критическое расстояние a , скорость распыления атомов и ионов, энергия связи поверхностного атома и ряд характеристик электронной структуры поверхности металла. Поэтому основные направления исследований подобного рода должны иметь достаточно точек соприкосновения теории с экспериментом. Другими словами, экспериментаторы должны строго соблюдать условия теоретических предпосылок, а теоретики – учитывать условия эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барбашев С.В., Рамендик Ф.М., Тюрин Д.А. Влияние фазового состава матрицы и химической формы на коэффициенты относительной чувствительности при анализе диэлектриков методом МСВИ // Журн. аналит. хим. 1990. Т. 45. В. 10. С. 1922.
2. Файнберг В.С., Рамендик Г.А. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Там же. 1991. Т. 46. В. 2. С. 241.
3. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М., 1966.
4. Рамендик Г.И., Манзон И.Ю., Тюрин Д.А. Квазиравновесная модель образования вторичных ионов в лазерной масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. В. 6. С. 996.
5. Williams P. Secondary ionemission of allays in relation with their electronic structure // Apple. Surt. Sci 1982. V. 13. N 1. P. 241.
6. Ju M.L., Lang N.D. A quantum-mexanical model for be ionization and excitation of atoms during sputtering // Nucl. Inst. and Meth. Phys Res. 1986. V. 14. N 5. P. 403.
7. Ju M.L., Mann K. The theory of ionization probability for an atom crossing the interphase metal-vacuum.// Phys. Rev lett. 1986. V. 57. N 12. P. 1476.
8. Векслер В.И. Вторичная эмиссия атомных частиц при бомбардировке металлов положительными ионами малых и средних энергий. Ташкент, 1989.
9. Cini M.A. New theory of SIMS at metal Surfaces // Surface Sci. 1976. V. 54. P-71.
10. Schroeer J.M. Quantitive and lisis a and ion yield in the mass-spectrometer with ion probe // Vacuum 1974. V. 22. P. 603.
11. Литовченко В.Г. Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. N 3. С. 23.
12. Shimizu N., Hart S.R. Quantitave analysis with ion microanalyzer // Ann Earth Planet Sci. 1982. V. 10. P. 483.
13. Joyes P. Theoretical models in secondary ionic emussion // Radiat Effect. 1979. V. 19. P. 235.
14. Antal J. Onthe quantum theory the emission of secondary cons // Phys Lett. 1976. V. 55. P. 493.
15. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И. Универсальный подход к исследованию механизмов образования ионов в плазменных источниках масс-спектрометров // Журн. аналит. хим. 1996. Т. 51. Вып. 1. С. 92.
16. Рамендик Г.И., Севастьянов В.С., Фатюшина Е.В. Погрешности измерения изотопных отношений на лазерном масс-спектрометре с фоторегистрацией // Там же. 2000. Т. 55. № 1. С. 13.

Поступила 04.05.04

Summary

Results of analysis of conformity of experimental data concerning contribution of the secondary ions from the metals surface with various model mechanisms are given in the paper. It is shown, that due to extremely complication of the processes, responsible for formation of the secondary ions it is impressible to rely on effectiveness of one model for all cases of interaction of the initial particles of any type with targets of various physical – chemical properties.
