

Модуль 4. Теоретические основы методов ионной спектроскопии

- В основе методов ионной спектроскопии поверхности (спектроскопия рассеяния ионов низких энергий (РИНЭ), ионно-нейтрализационная спектроскопия (ИНС), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), ионно-фотонная спектрометрия (ИФС) и др.) лежат процессы, протекающие при взаимодействии ускоренных атомов и ионов с поверхностью и приповерхностными слоями твердого тела. Процессы эти столь разнообразны и сложны, что вряд ли может быть создана теория, которая с единых позиций опишет их в совокупности.
- К настоящему времени разработан ряд теорий, каждая из которых в той или иной мере описывает отдельный процесс или ограниченную группу процессов. В настоящем модуле рассматриваются основные положения и выводы некоторых общепризнанных теорий, без которых вообще не могли возникнуть методы ионной спектроскопии. Речь идет о:
 - теории атомных столкновений;
 - теории прохождения атомных частиц через вещество;
 - теории ионного распыления поверхности;
 - теории взаимодействия атомов с поверхностью;
 - теории возбуждения и ионизации вторичных атомных частиц.

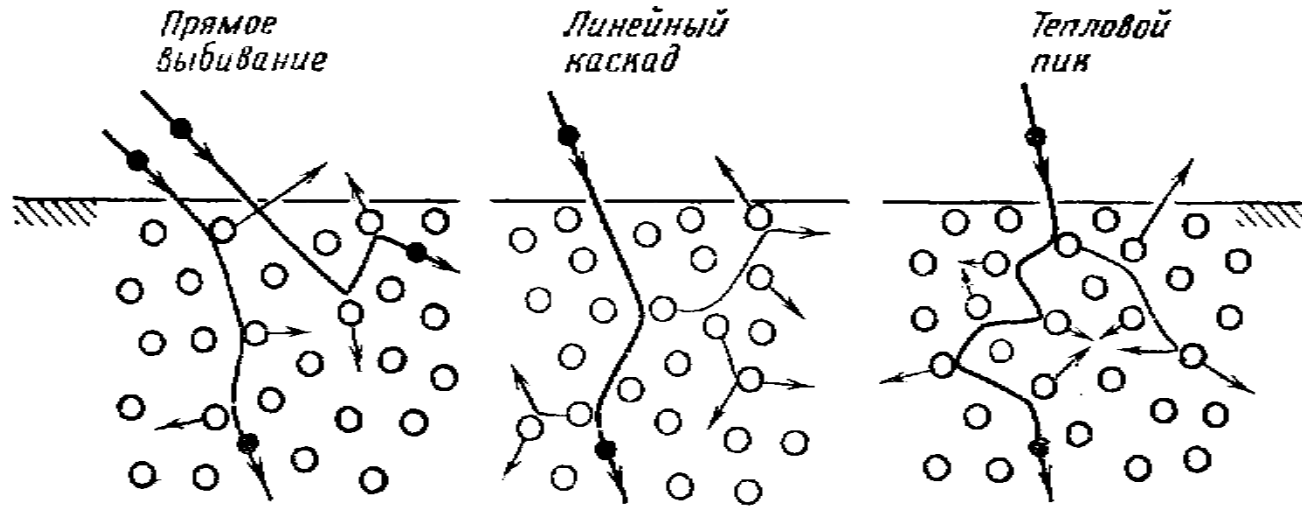
Модуль 4.

Раздел 1. Элементы теории ионного распыления поверхности

Тема 1. Классификация механизмов распыления

Все процессы ионного распыления принято разделять на **3 типа**:

1. Распыление за счет атомных столкновений, характерное главным образом для металлов.
2. Распыление за счет электронных процессов возбуждения мишени характерное, прежде всего, для диэлектриков.
3. Распыление за счет химических реакций.



Режимы распыления за счет атомных столкновений

Режим первичного прямого выбивания характеризуется таким соотношением масс ион – мишень и такой величиной энергии первичного иона, что возможно лишь **малое число столкновений** первично выбитого атома с атомами мишени, приводящих к его вылету за пределы мишени. То есть в этом случае атомы, выбитые из равновесных положений в результате ионно-атомных столкновений, получают энергию, достаточную для того, чтобы быть распыленными, но слишком малую для того, чтобы создать каскад выбитых атомов. Такой режим может реализоваться в одном из трех случаев: **1) при распылении любых мишеней любыми ионами с энергией вблизи порога распыления** (*порог распыления* – минимальная энергия $E_{0\text{мин}}$, при которой еще возможно распыление); **2) при распылении легкими ионами мишеней, состоящих из тяжелых элементов;** **3) при распылении любых мишеней легкими ионами с энергией ~ сотен эВ.**

- **Режим линейных каскадов** характеризуется тем, что первично выбитый атом получает энергию, достаточную для создания каскада выбитых атомов, при этом пространственная плотность движущихся атомов мала. Этот режим реализуется преимущественно в случае распыления мишеней из элементов средних масс любыми ионами, кроме самых тяжелых и молекулярных с энергиями 1-100 кэВ.
- **Режим тепловых пиков**, в отличие от режима линейных каскадов, характеризуется большой пространственной плотностью движущихся в результате упругих столкновений атомов. При этом плотность распределения атомов высока настолько, что большинство атомов внутри некоторого объема находятся в движении. **Тепловые пики** характерны для случая бомбардировки тяжелыми, больше 100 а.е.м., и молекулярными ионами с энергиями 1-100 кэВ любых мишеней. Термализация атомов внутри пика вследствие переноса энергии из области наибольшей плотности вложенной энергии в окружающие области мишени и через поверхность во внешнюю среду приводит к появлению на поверхности горячего пятна с линейными размерами порядка пробега первичного иона. Из области таких пятен и особенно из областей их перекрытия при достаточной плотности тока первичных ионов возможно испарение атомов мишени.

- Аналогично типу 1, в типе 2 также выделяют 3 режима распыления в зависимости от энергии первичных ионов:
 - *режим отдельных актов ионизации,*
 - *режим линейных каскадов ионизации и*
 - *режим плотных ионизационных пиков.*
- Для развития того или иного процесса (типа) распыления требуется совершенно определенный временной интервал, к тому же возможны ситуации, когда в одном акте распыления реализуются все описанные процессы.

Это послужило основанием для классификации распыления по времени. Эту классификацию можно представить в следующем виде.

Рассмотрим время от момента начала взаимодействия первичного иона с атомами мишени до момента релаксации возбуждения объема, "растревоженного" первичным ионом. Пусть взаимодействие начинается в момент $t=0$, тогда в зависимости от t могут протекать следующие процессы:

- 1) за время $10^{-15} < t < 10^{-14}$ с происходят *быстрые столкновительные процессы* распыления, включающие прямые и близкие к прямым ионно-атомные и атом-атомные взаимодействия, в результате которых часть атомов покидает мишень;
- 2) за время $10^{-14} < t < 10^{-12}$ с энергия первичного иона распределяется между атомами отдачи путем прямых столкновений, развивается *каскад столкновений*, возникает *поток смещенных атомов*; выход распыленных атомов и их энергетический спектр описывается линейной каскадной теорией;
- 3) к моменту времени $t \sim 10^{-12}$ с заканчивается протекание быстрых тепловых процессов. Энергия первичного иона и движущихся атомов отдачи становится меньше энергии смещения атомов из узлов решетки; в некотором ограниченном объеме, в котором произошел каскад столкновений, все атомы находятся в движении и постепенно термализуются. Возникает некая горячая область объема, называемая *тепловым* или *термическим пиком*, или *упруго-столкновительным пиком*, или *тепловым клином*. Время существования этой области по разным данным $10^{-12} - 10^{-10}$ с.

4) при $t > 10^{-10}$ с происходят **медленные тепловые процессы** или наступает **поздняя стадия**. В случае металлов эти процессы характеризуются тем, что тепловой пик, достигая поверхности мишени, нагревает ее до температуры плавления (тем самым на поверхности возникает **горячее пятно**), в результате чего происходит **испарение атомов**. В случае полупроводников через указанное время включаются процессы распыления **за счет электронного возбуждения**. Сюда же необходимо отнести и пока мало изученные процессы химического распыления, а также механизмы распыления типа **"кулоновского взрыва"** и **"ударной волны"**.

Модуль 4. Раздел 1.

Тема 2. Теория распыления путем каскадов атомных столкновений

- Наиболее развитый вариант теории распыления путем каскадов атомных столкновений представлен работами П. Зигмунда и др.
- Простейшим вариантом теории распыления путем каскадов атомных столкновений является теория распыления путем **линейных каскадов столкновений** или **линейная каскадная теория распыления (ЛКТР)**.
- ЛКТР органически связана с теорией прохождения частиц через вещество и её следствием – теорией радиационных повреждений; две последние базируются на теории атомных столкновений и теории переноса, в основе которой лежит **кинетическое уравнение Больцмана**. В ЛКТР, как и в теории прохождения частиц через вещество, уравнение Больцмана используется для описания движения атомов мишени, вызванного проникновением в мишень бомбардирующей частицы.
- Будем называть **актом распыления совокупность процессов**, протекающих за время от момента начала взаимодействия первичного иона с атомами мишени до момента релаксации объема мишени, возбужденного в результате прохождения первичного иона, **если эта совокупность привела к вылету за пределы мишени хотя бы одного атома мишени**.

- Основным, центральным процессом в акте распыления, в соответствии с ЛКТР, является каскад атомных столкновений. Можно сформулировать следующее *обобщенное понятие о каскаде*: падающий ион выбивает атомы из равновесных положений, тем самым формируются атомы отдачи – **первично выбитые атомы (ПВА)**, движущиеся в веществе мишени; эти атомы сталкиваются с другими атомами (**в режиме линейных каскадов только с неподвижными**) и, если энергия столкновения достаточно велика, выбивают их; так продолжается до тех пор, пока остается достаточно большой энергия последующих выбитых атомов; при определенных условиях часть выбитых атомов может покинуть мишень.
- Часто используется понятие о **поколениях каскада**: **первичные атомы отдачи, то есть созданные первичным ионом, называют нулевым поколением каскада; атомы отдачи, которые созданы атомами нулевого поколения каскада, называют первым поколением каскада и т.д.**
- Используется также *понятие о ветвях каскада*: это последовательности столкновений, составляющие отдельные цепочки; в случае монокристаллов ветви каскадов могут образовывать кроудионы и фокусоны (ветви, распространяющиеся в определенных кристаллографических направлениях).

Основные понятия теории столкновений и прохождения частиц через вещество

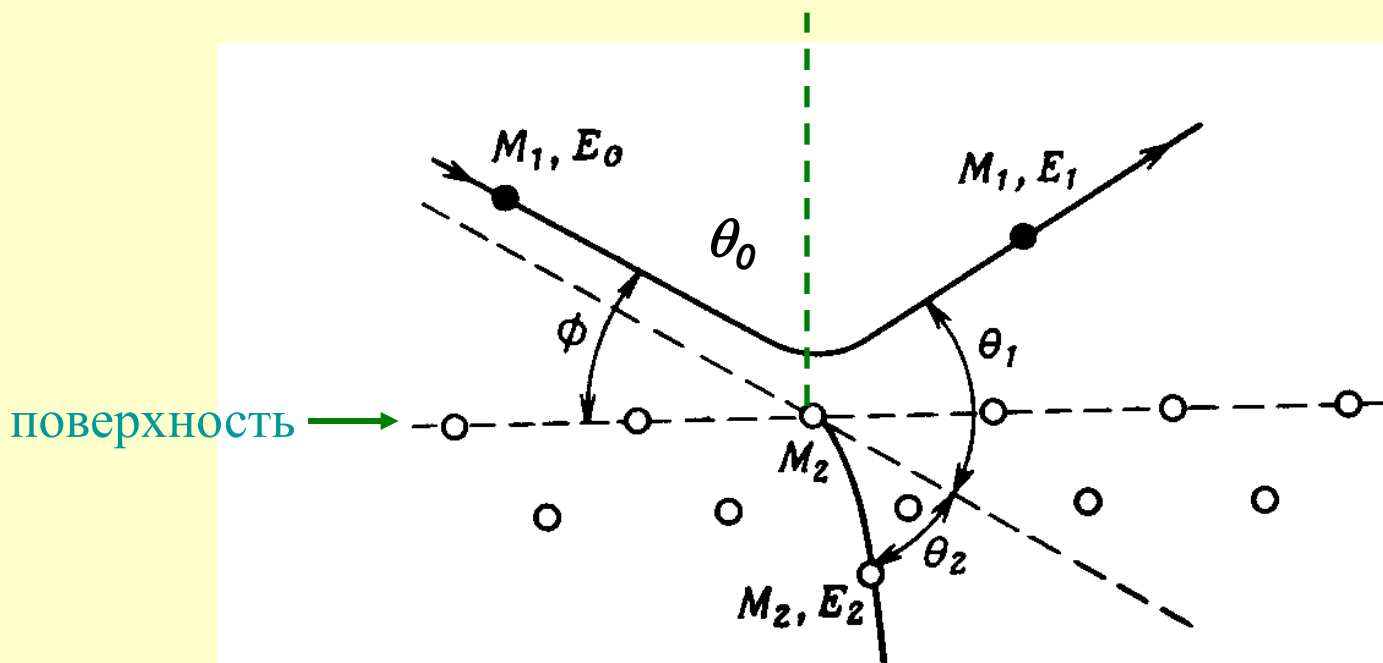


Схема процесса рассеяния частицы на рассеивающем центре, находящемся на поверхности твердого тела

M_1 , E_0 – масса и энергия налетающей частицы, E_1 – энергия налетающей частицы после рассеяния, M_2 – масса рассеивающего центра, θ_1 – угол рассеяния, θ_0 – угол падения частицы на поверхность.

Несмотря на то, что атомы в твердом теле связаны между собой, кинетика первичного столкновения иона с атомом поверхности достаточно точно описывается как простое двухчастичное соударение свободных атомов. Длительность соударения мала, энергия взаимодействия велика, а локальные связывающие силы малы. Поэтому легко показать просто на основе законов сохранения энергии и импульса, что если налетающий ион с энергией E_0 и массой M_1 соударяется с поверхностным атомом массой M_2 и при этом рассеивается на угол θ_1 (в лабораторной системе отсчета), то рассеянный ион имеет энергию E_1 , определяемую выражением

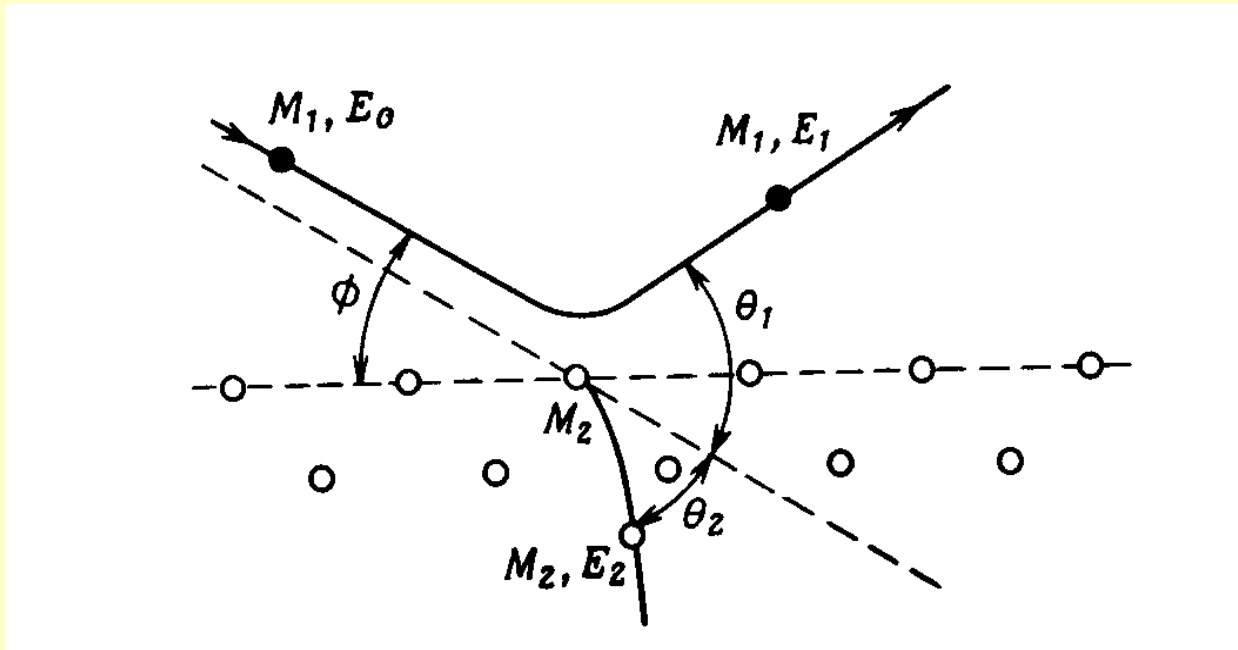
$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{(1+A)^2} \left[\cos \theta_1 \pm (A^2 - \sin^2 \theta_1)^{1/2} \right]^2,$$

где $A=M_2/M_1$ и знак «плюс» относится к $A>1$, а оба знака – к $A<1$. При этом атом поверхности приобретает энергию, и если вначале он покоился, то отскакивает с энергией E_2 под углом θ_2 по отношению к траектории падающего иона, так что:

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A}{(1+A)^2} \cos^2 \theta_2$$

Наибольшая энергия E_{2m} , которую может передать атом 1 с энергией E_0 атому 2, имевшему перед столкновением нулевую энергию **при центральном (синонимы: лобовом, с нулевым прицельным параметром) столкновении**, дается выражением

$$E_{2m} = \gamma E_0 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0$$



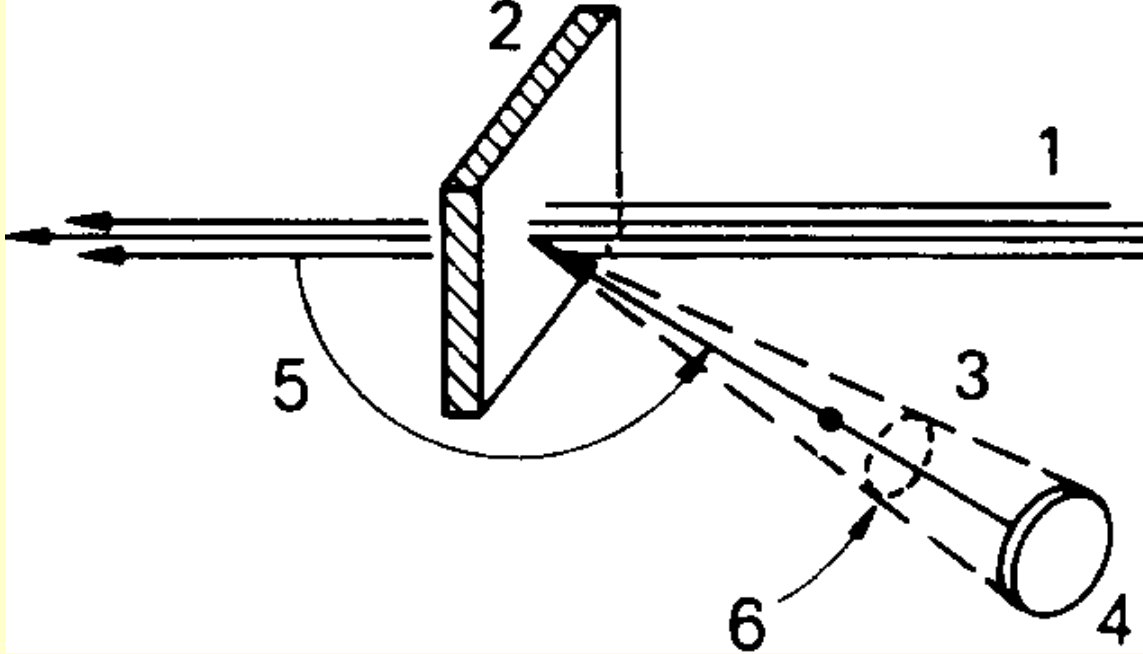


Иллюстрация понятия дифференциального сечения рассеяния.

Регистрируются только частицы, рассеянные в пределах телесного угла Ω , определяемого входным отверстием детектора: 1 – падающий пучок частиц; 2 – мишень, содержащая N_s атомов/см²; 3 – рассеянные частицы; 4 – детектор; 5 – угол рассеяния θ ; 6 – телесный угол Ω захвата детектора.

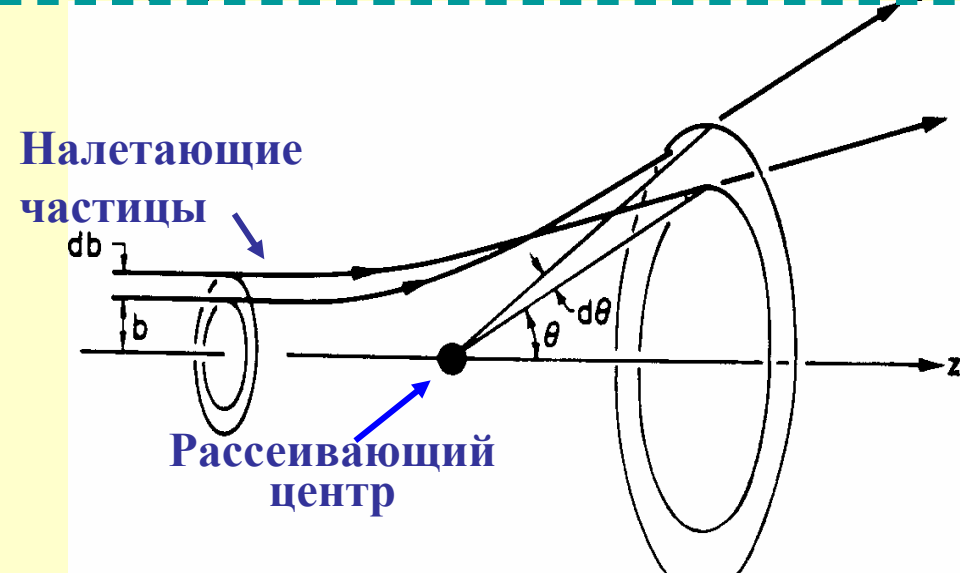
$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{Число частиц, рассеянных в } d\Omega}{\text{Полное число налетающих частиц}}$$

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega$$

В эксперименте с геометрией, изображенной на предыдущ. слайде, число N_s атомов мишени на 1 см^2 связано с выходом рассеяния Y или числом Q_D зарегистрированных частиц (в идеальном, со 100%-й эффективностью детекторе с телесным углом захвата Ω) соотношением

$$Y = Q_D = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_s$$

где Q — полное число налетающих частиц. Значение Q определяется интегрированием по времени потока заряженных частиц, падающих на мишень.



Прицельный параметр b — расстояние между траекторией налетающей частицы и параллельной ей прямой, проходящей через рассеивающий центр.

Иллюстрация понятия прицельного параметра: при рассеянии частицы с прицельными параметрами b до $b + db$ отклоняются в телесный угол $2\pi \sin\theta d\theta$

Для характеристики проникновения частиц в вещество вводят следующие параметры: v – начальная скорость иона, E – его энергия, θ – угол падения иона на поверхность мишени, R – длина пути в веществе, R_p – проективный пробег, x – глубина проникновения.

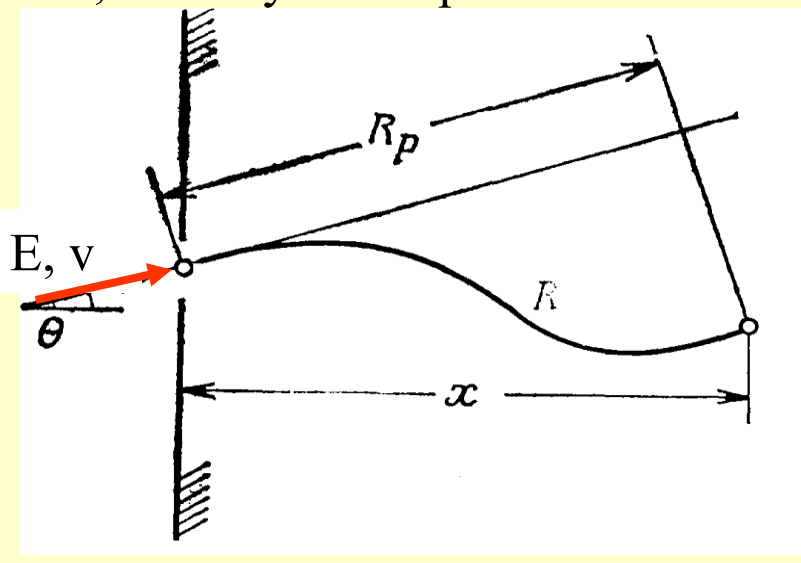


Иллюстрация определения параметров, характеризующих проникновение частиц в вещество. Средний проективный пробег $R_p(E)$ в общем случае меньше величины $R(E)$ из-за рассеяния падающей частицы в веществе.

Средняя энергия, теряемая на единице пути частицей, движущейся в однородном веществе, вычисляется по формуле

$$\frac{dE}{dx} = -NS_n(E),$$

$S_n(E)$ – Сечение ядерного торможения

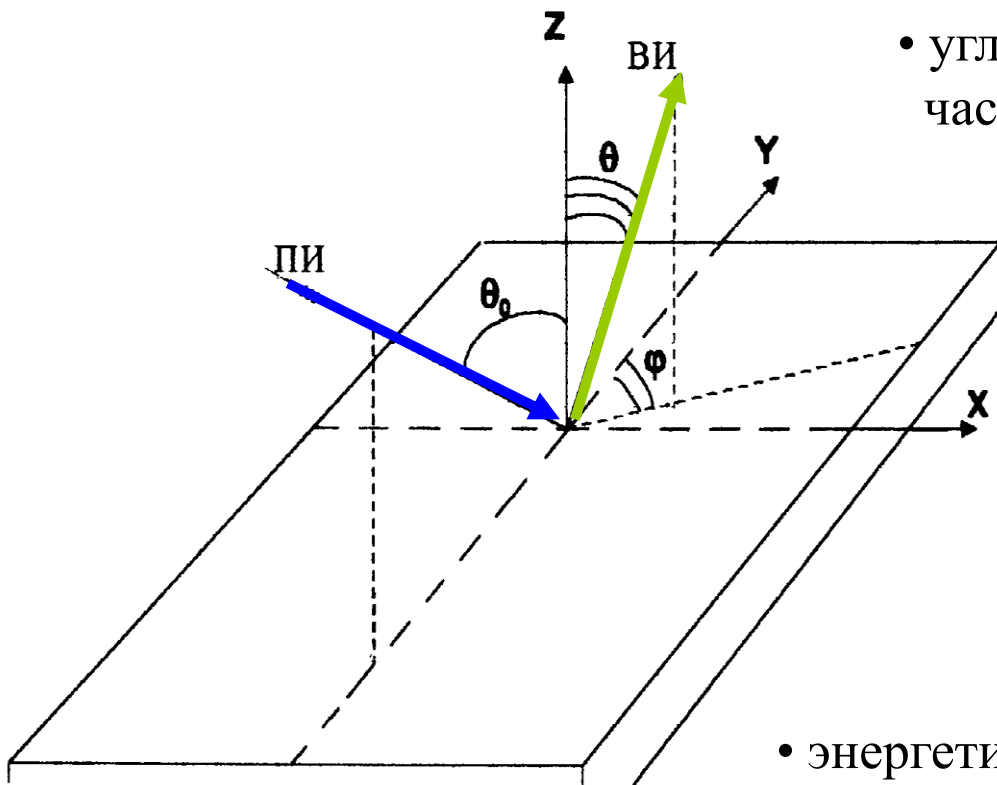
Средний пробег $R(E)$ частицы в веществе до ее остановки можно вычислить как

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')}$$

**Основы теории распыления за счёт каскадов
атомных столкновений П. Зигмунда**

**или линейной каскадной теории распыления
(ЛКТР)**

Характеристики рассчитываемые в ЛКТР



- коэффициент распыления (**S**),
- угловое распределение распыленных частиц:

$$W(\theta, \varphi) = \frac{d^2 S}{d\theta \cdot d\varphi} = \frac{d^2 S}{d^2 \Omega}$$

- энергетическое распределение распыленных атомов во всем пространстве над поверхностью мишени:

$$N(E) = \frac{dS}{dE}$$

- энергетическое распределение распыленных атомов в элементе телесного угла

$$W(E, \theta, \varphi) = \frac{d^3 S}{dE d\theta d\varphi} = \frac{d^3 S}{dE d\Omega}, (d\Omega = d\varphi d\cos\theta)$$

Основные допущения при расчете названных характеристик

- линейность каскадов;
- изотропность каскада;
- отсутствие влияния поверхности на процесс развития каскада;
- отсутствие влияния объемных сил связи на энергетику каскада;
- отсутствие ориентационных эффектов, связанных с наличием кристаллической структуры;
- пренебрежение ошибками вследствие приближений, применяемых для описания упругого и неупругого рассеяния атомов, в отношении сечений и потенциалов взаимодействия.

Коэффициент распыления

$$S = \Lambda \cdot F_D,$$

где $F_D = \left(\frac{dE_0}{dx}\right)_n \cdot \alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \theta_0, E_0\right) = \alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \theta_0, E_0\right) \cdot N \cdot S_n(E)$

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m) \cdot N \cdot C_m} \cdot \frac{1}{U_0^{1-2m}}$$

F_D – энергия первичного иона, поглощенная мишенью на единице глубины распыляемого слоя; $(dE_0/dx)_n$ – средняя энергия, теряемая первичным ионом на единице пути в мишени; α – безразмерная функция отношения массы атомов мишени (M_2) к массе первичной частицы (M_1), угла падения θ_0 и энергии первичного иона E_0 (существуют табулированные численные значения α); Λ – константа, зависящая от свойств материала; U_0 – поверхностный потенциальный барьер (энергия связи атома на поверхности); N – плотность атомов мишени; m и C_m – параметры сечения торможения, в случае кулоновского взаимодействия:

$$C_m = \frac{\pi}{2} \cdot \lambda_m \cdot a^2 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^m \cdot \left(\frac{2Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a}\right)^{2m}$$

m – показатель в выражении потенциала межатомного взаимодействия вида $V(r) \sim r^{-1/m}$ (r – расстояние между центрами сталкивающихся атомов); m – медленно изменяется от 1 при высоких энергиях сталкивающихся частиц до 0 при очень низких энергиях; λ_m – безразмерная функция параметра m ; Z_1e , Z_2e – заряды ядер сталкивающихся атомов, a – радиус экранирования,

$\Gamma_m = m / (\psi(1) - \psi(1 - m))$, $\psi(x) = d[\ln \Gamma(x)] / dx$, $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)NC_mU_0^{1-2m}} \quad S_n = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m}$$

$$\frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} = \frac{3}{4\pi^2}$$

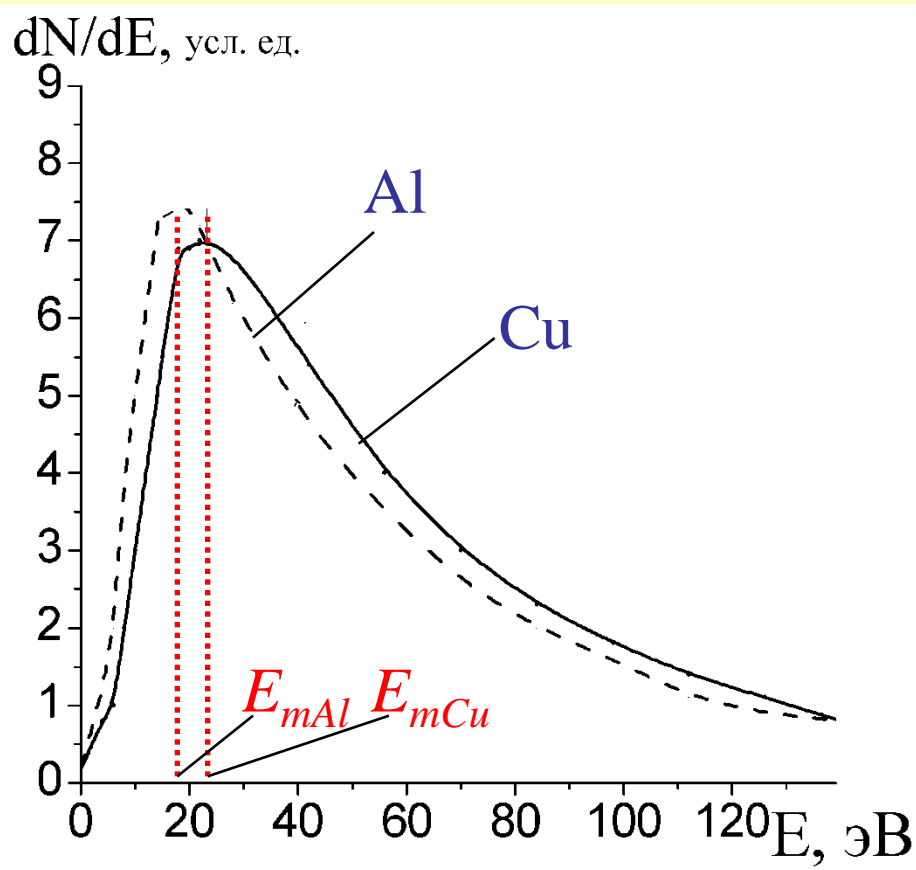
Энергетические и угловые распределения распыленных (вторичных) атомов в ЛКТР.

В ЛКТР получены следующие выражения для энергетических и угловых распределений вторичных атомов над поверхностью мишени:

$$S(E, E_0, \theta_0, \theta, \phi) = F_D(E_0, \theta_0, \theta) \cdot \frac{\Gamma_m}{4\pi} \cdot \frac{1-m}{N \cdot C_m} \cdot \frac{E}{(E + U_0)^{3-2m}} |\cos\theta| \quad *$$

где E – кинетическая энергия распыленных атомов над поверхностью мишени ($z=0$). Параметр m в данном случае является медленно меняющейся функцией энергии E , убывающей от $m \approx 0.2-0.3$ при $E = 1$ кэВ до $m = 0$ при $E \approx U_0$. Учет влияния объемной энергии связи атомов ($E_{св}$) на развитие каскада в процессе замедления атомов приводит к распределению вида * путем замены:

$$\frac{E}{(E + U_0)^{3-2m}} \rightarrow \frac{E}{(E + U_0 + E_{св})(E + U_0)^{2-2m}}$$



Наиболее вероятная энергия, получаемая решением задачи на экстремум функции * равна:

$$E_m = U_0/2(1-m).$$

Энергетические спектры атомарных вторичных ионов Al и Cu при распылении чистых алюминия и меди пучком ионов Ar^+ с энергией $E_0=8$ кэВ. Угол бомбардировки $\theta_0=0^\circ$, угол эмиссии $\theta=30^\circ$.

Модуль 4. Раздел 1.

Тема 3. Модели теплового пика

Условия возникновения теплового пика:

- При большой плотности энергии, выделяемой в мишени в результате торможения первичной частицы, диссипация этой энергии происходит не так, как в случае линейных каскадов столкновений, поскольку в движение приходят все атомы или большая их часть в ограниченном объеме мишени.
- Для тяжелых моноатомных и молекулярных ионов с энергией нескольких $kэВ$ величина средней энергии, переданной атомам мишени - нескольких $эВ/атом$.
- При таком значении средней энергии атомов кристаллическая структура мишени не сохраняется. Возникает так называемый *тепловой пик*

- Существующее в настоящее время множество концепций теплового пика можно условно разделить на две группы:
- *равновесные и*
- *неравновесные.*
- В соответствии с *равновесными концепциями*, при условии высокой плотности поглощенной энергии в ограниченном объеме мишени быстро достигается **термодинамическое равновесие**, характеризующееся максвелловским распределением атомов по скоростям.
- *Неравновесные концепции* основываются на рассмотрении **необратимого переноса** энергии из области с самой высокой плотностью энергии в окружающие области мишени и через поверхность в вакуум.

Неравновесные концепции теплового пика

Для описания переноса энергии используется уравнение теплопроводности вида:

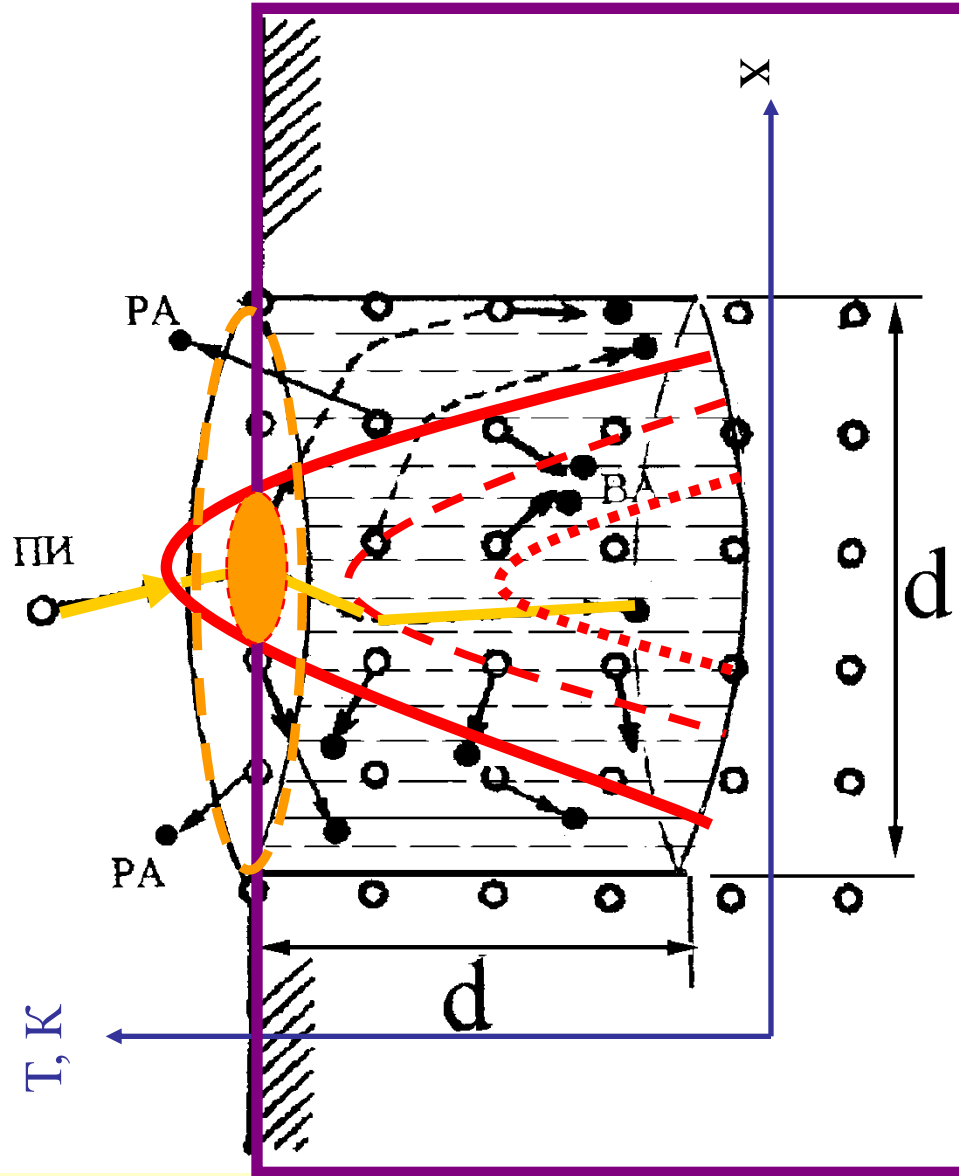
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\kappa \cdot \text{grad}T)$$

где T – температура в том смысле, который ей придается в термодинамике необратимых процессов, κ – коэффициент температуропроводности, в общем случае $\kappa = \kappa(T)$.

- В простейших моделях, полагают $\kappa = \text{Const}$ и используют известные значения κ для кристаллов соответствующих мишеней.
- Другое упрощение таких моделей – аппроксимация начального распределения температуры гауссианом с параметрами, выбранными на основе выводов ЛКТР.

- На основе всех упрощений, касающихся вида уравнения теплопроводности **определяется поверхностный профиль температуры пика** (точнее, **профиль температуры в горячем пятне**, которое создано пиком на поверхности),
- на основе этого профиля путем интегрирования скорости испарения по площади и времени рассчитывают термический коэффициент распыления **$S_{\text{терм}}$** ,
- для определения скорости испарения полагают, как правило, что процесс испарения аналогичен такому, при котором твердое тело находится в равновесии со своим паром

Концепция термического пика цилиндрической формы



- Поверхность мишени пересекает цилиндрический пик перпендикулярно его оси.
- Агрегатное состояние вещества мишени в объеме пика – плотный идеальный газ. На основании этого используется известная из кинетической теории газов зависимость $\kappa = \kappa(T)$.
- Решения уравнения теплопроводности для данной геометрии получены Л.Д. Ландау и П.Л. Капицей.
- В обоих случаях решение получено в виде зависимости $T = T(\rho, \kappa, F_D', t)$, ρ – радиус пика, t – время, F_D' – энергетический вклад в пик на единицу длины траектории первичной частицы.

Расчет коэффициента термического испарения

Зная профиль температуры по радиусу пика во времени, легко рассчитать $S_{терм}$, исходя из соотношения

$$S_{терм} = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \left[\Phi((T_a + T)) - \Phi(T_a) \right]$$

где

- $\Phi(T)$ – закон испарения;
- T_a – температура окружающего пик вещества;
- T - температура, индуцированная первичной частицей, зависящая от ρ и t в соответствии с решением уравнения теплопроводности $T = T(\rho, \kappa, F'D, t)$.
- Первое слагаемое в квадратных скобках описывает испарение из пика, второе – испарение в отсутствии пика при температуре T_a .
- В этом соотношении от интегрирования по ρ и t можно перейти к интегрированию по T в соответствии с законом $T = T(\rho, \kappa, F'D, t)$. При использовании этого закона в форме П.Л. Капицы можно получить:

$$S_{\text{терм}} = \frac{F'_D}{8\pi\Lambda' C_V} \int_0^{T_0} \frac{dT}{T} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \left[\Phi(T_a + T) - \Phi(T_a) \right] \quad *$$

где

- $\Lambda' = \kappa \cdot C_V$ – коэффициент теплопроводности мишени;
- C_V – теплоемкость;
- $T_0 = T(\rho=0, t=0)$ – начальная температура в ядре пика:

$$kT_0 = \frac{F'_D}{2\pi N \langle \rho_0^2 \rangle^{1/2}}$$

где k – постоянная Больцмана, $\langle \rho_0^2 \rangle^{1/2}$ – начальная ширина пика.

Подробное рассмотрение четырех интегралов, на которые легко разбивается * приводит к выделению *двух стадий* испарения из пика):

- *раннюю (высокотемпературную)* при температуре испарения, близкой к T_0 и
- *позднюю (низкотемпературную)* при температуре испарения, близкой к T_a .

Энергетические распределения вторичных атомов (ЭРВА) в режиме тепловых пиков

Если задать закона испарения в форме Максвелла-Больцмана:

$$\Phi(T) = N \left(kT / 2\pi M_2 \right)^{1/2} \cdot \exp(-U_0 / kT)$$

и учесть плоский потенциальный барьер U_0 для выхода атома за пределы тв. тела, то для ЭРВА можно получить выражение:

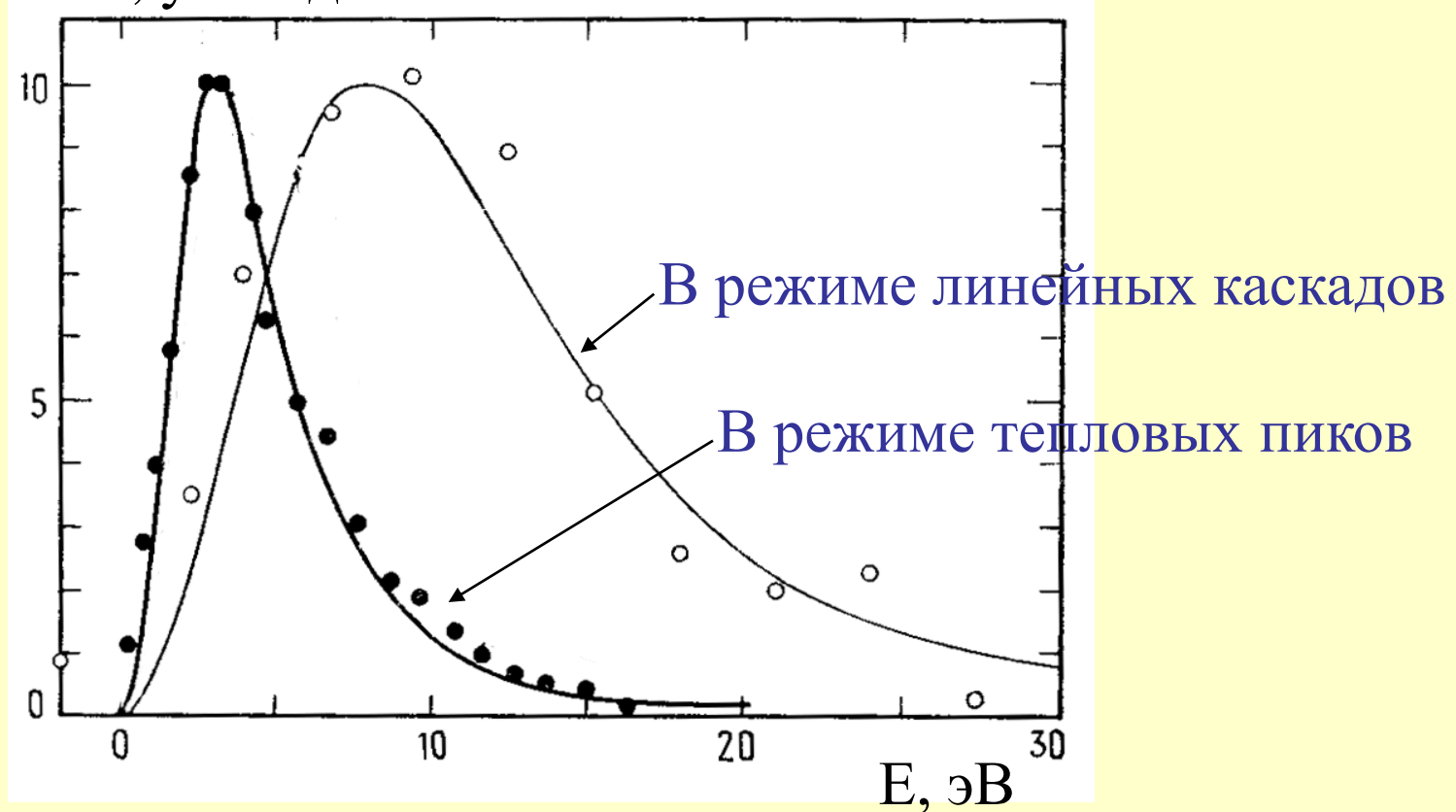
$$W(E, \theta) dE d^2\Omega = 0,0688 \lambda_0 a^2 F_D'^2 \frac{EdE}{(E + U_0)} \cdot f\left(\frac{E + U_0}{kT_0}\right) \cdot \text{Cos}\theta' d^2\Omega'$$

где $f(\xi) = \left(1 + \xi + \frac{1}{2} \xi^2 \right) \cdot \exp(-\xi)$ – табулированная функция,

θ' – угол раствора конуса телесного угла Ω' ; $\lambda_0 = 24$, $a = 0.219 \text{ \AA}$ – константы Борна-Мейера, взятые из ЛКТР.

При других законах испарения $\Phi = \Phi(T)$, получены выражения мало отличающиеся от этого

dN/dE , усл. ед.



**Нормированные энергетические спектры
вторичных атомов в разных режимах
распыления**

Модуль 4.

Раздел 2. Теории ионизации и возбуждения атомов в ионной спектроскопии

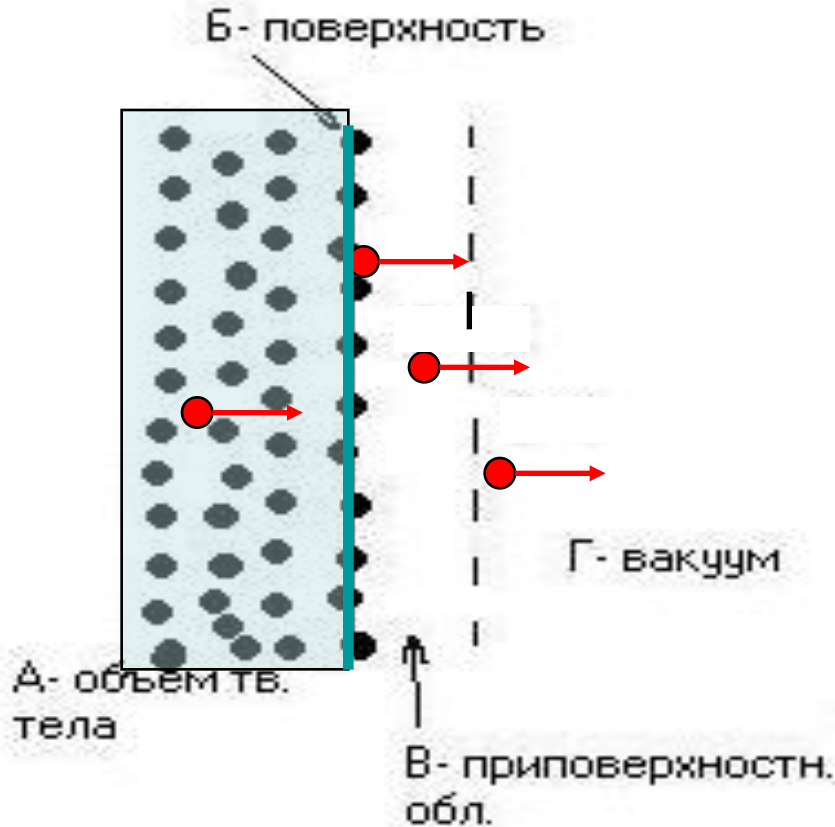
Тема 1. Классификация процессов ионообразования

ТЕРМИНЫ

- Возбуждение – процесс перехода атома (молекулы, кластера и т.д.) в энергетическое состояние, отличное от основного, в том числе состояния ионизации.
- С т.з. теории "возбуждение" и "ионизация" – синонимы.
- "Ионизация" и "ионообразование" – не одно и то же.
- Ионообразование – совокупность процессов возбуждения (ионизации) и релаксации возбуждения (нейтрализации), приводящих к регистрации в эксперименте атомных частиц в ионизованном состоянии.
- Термины "девозбуждение", "релаксация возбуждения", "нейтрализация" следует понимать как синонимы.

Микропроцессы, ответственные за ионообразование

Типы возможных взаимодействий в каждой из областей



- **А**: неупругие атом-атомные и электрон-атомные взаимодействия в каскаде;
- **Б**: заканчивается каскад столкновений, возможно последнее парное столкновение;
- **В**: электронное взаимодействие между поверхностью и отлетающей частицей;
- **Г**: атом ни с чем не взаимодействует, однако возможна спонтанная релаксация возбужденных состояний атомов и многоатомных ионов, а также развал кластеров и молекул с образованием возбужденных и ионизованных атомов.

Схема характерных областей протекания процессов ионообразования.

Модуль 4.

Раздел 2.

Тема 2. Микропроцессы ионообразования

Микропроцессы возбуждения атомов в области А (внутри твердого тела вблизи поверхности).

- **A1.** Столкновения в каскаде приводят к образованию дырок на **внутренних электронных** оболочках атомов. Атом с дыркой на **внутренней оболочке** может выйти за пределы твердого тела вместе с электроном проводимости, нейтрализующим его. После чего в области Г развивается **Оже – процесс**: выделяющаяся при релаксации дырки с электроном проводимости энергия может быть передана другому электрону атома, в результате чего происходит ионизация атома вне металла.
- **A2.** Процессы возбуждения **внешних оболочек атомов** в каскадах столкновений в результате **неупругих атом - атомных и электрон - атомных взаимодействий в каскаде**. Аргументов против возможности вклада таких процессов в возбуждение вторичных атомов:

- а) радиус возбужденного атома слишком велик, чтобы соответствовать внутрирешеточному радиусу;
- б) возбуждения быстро релаксируют в результате Оже - процесса.

Оба эти аргумента становятся несостоятельными если принять во внимание так называемую эстафетную передачу возбуждений от первых поколений каскада (где в силу большей относительной энергии сталкивающихся атомов вероятность возбуждения выше, чем в последующих поколениях) к конечному столкновению. Такой эстафетный перенос может осуществляться через цепочку квазимолекулярных состояний, возникающую в результате последовательности столкновений в отдельной ветви каскада.

Микропроцессы в области Б (на поверхности).

Эта группа процессов обусловлена последовательностью бинарных или тройными столкновениями между атомами поверхности, первичными ионами и атомами каскада столкновений в приповерхностной области.

Б1. В неупругом бинарном столкновении атома каскада с атомом поверхности последний получает импульс от атома каскада в направлении поверхность → вакуум, в результате чего вылетает за пределы твердого тела в возбужденном состоянии. Описывается такой процесс исходя из результатов рассмотрения вероятности возбуждения при неупругих столкновениях в газовой фазе. При этом исходят из посылки, что изменение внутреннего состояния сталкивающихся частиц является следствием электронного обмена между ними в процессе столкновения.

Б2. Процесс, в котором импульс атома каскада передается одновременно двум соседним поверхностным атомам так, что они вылетают в вакуум в связанном состоянии. К настоящему времени данный процесс изучен недостаточно в плане образования в дальнейшем возбужденных и ионизованных атомов, хотя ясно, что описан он может быть, например, в приближении молекулярных орбиталей (как развал квазимолекулы в вакууме) либо в приближении парных столкновений в газовой фазе.

Б3. Процесс, при котором первично выбитый атом вылетает в вакуум, рассеиваясь на одном из соседних атомов мишени. Возбуждение этого атома возможно как в процессе взаимодействия с первичным ионом, так и в процессе рассеяния. В последнем случае описание аналогично Б1

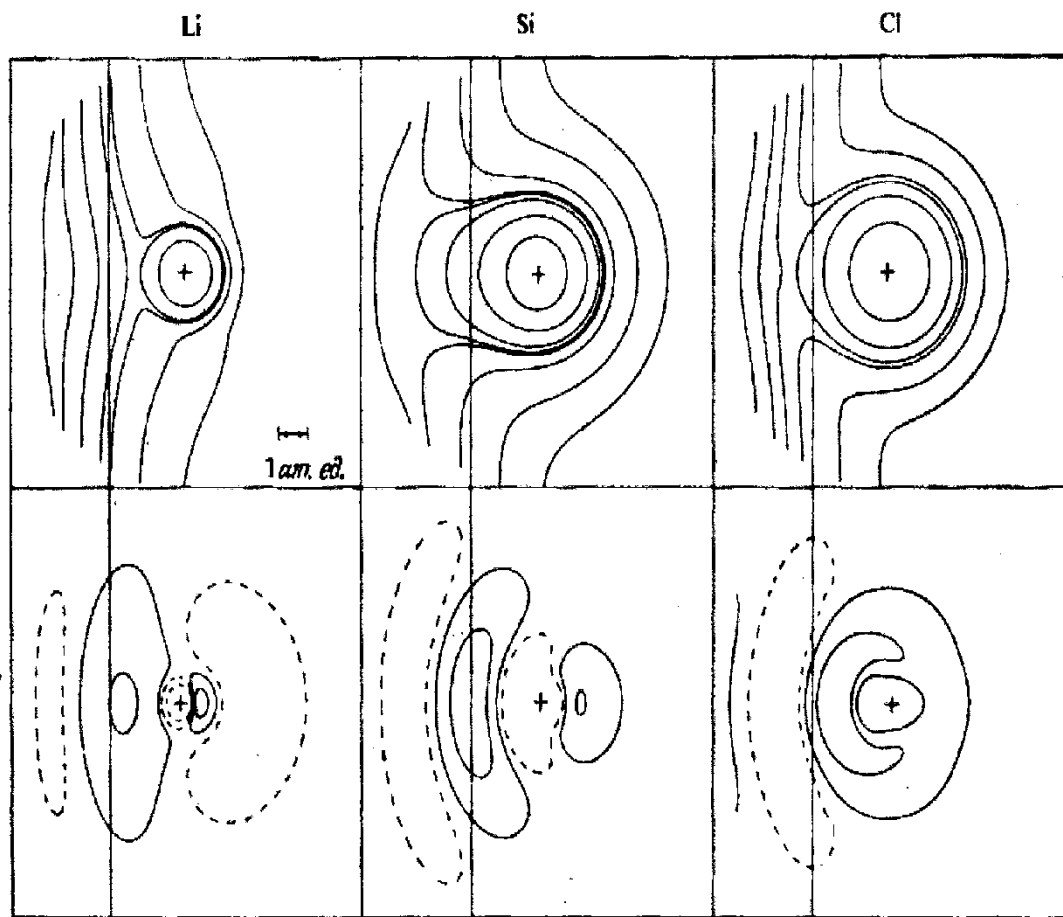
Взаимодействие атома с поверхностью и микропроцессы в области В (приповерхностная область вакуума)

- Атом каскада, вылетающий в вакуум из внутренних или поверхностного слоя твердого тела, при пересечении поверхности попадает в область, которая характеризуется совершенно особой конфигурацией электромагнитных полей. За конкретную конфигурацию полей ответственны силы взаимодействия между атомом (или ионом) и поверхностью, к ним относятся:

а) силы зеркального изображения;

б) силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные);

в) силы, обусловленные обменным и корреляционным взаимодействием электронов на таких расстояниях между ядром атома и поверхностью, когда еще не произошло полного разделения сложной системы "электроны атома + электроны поверхности" на две системы (атом и поверхность).



Линии постоянной зарядовой плотности при адсорбции атомов Cl, Si и Li на желе: *a* – полный заряд; *б* – наведенный заряд. Сплошными (штриховыми) линиями обозначен избыток (недостаток) электронов.

- Результаты расчетов методом функционала плотности, используемом в теории неомогенных электронных систем.
- Уравнения состояния системы, включающие как электростатические, так и обменные и корреляционные силы решаются самосогласованно.
- Литий, обладающий малой электроотрицательностью, "натягивает" на себя электроны, вследствие чего эквипотенциали электронов металла прогибаются в сторону металла.
- С хлором все наоборот.
- В случае кремния характерно значительное по сравнению с литием и хлором проникновение эквипотенциалей, связанных с атомом, внутрь металла.

- Приведенные иллюстрации делают очевидным, что детали микропроцессов электронного обмена между атомом и поверхностью должны существенно зависеть от конкретной комбинации "твердое тело – вторичный атом", что, в свою очередь, определяет детали теоретического описания процесса ионообразования (выражающиеся в пренебрежении одними микропроцессами по сравнению с другими).
- Среди микропроцессов электронного обмена особо выделяют нерадиационные Оже- и резонансные процессы. Эти процессы классифицированы в работах Хагструма. Предполагается, что интенсивность этих процессов в первом приближении не зависит от скорости атома (v). Поэтому при их рассмотрении обычно считают, что атом покоится на некотором расстоянии l от поверхности. Если ε_0 – основное состояние атома, ε_f – энергия Ферми металла, ε_i – энергия возбужденного состояния, то при условии $\varepsilon_0 < \varepsilon_f < \varepsilon_i$ возможны следующие процессы:

- V1. Резонансная ионизация (RI) атома путем туннелирования электрона с возбужденного уровня ε_i частицы на вакантный уровень зоны проводимости металла.
- V2. Резонансная нейтрализация (RN) иона – туннелирование электрона с заполненного уровня металла на уровень ε_0 основного-го состояния атома.
- V3. Оже-нейтрализация (AN) иона – переход электрона зоны проводимости металла на уровень ε_0 атома с передачей выделившейся энергии другому электрону.
- V4. Оже-релаксация возбуждения атома (AD) с обменом – переход электрона зоны проводимости металла на уровень ε_0 атома с передачей выделившейся энергии электрону, находящемуся на возбужденном уровне ε_i .
- V5. Оже-релаксация возбуждения атома без обмена – безызлучательный переход атома с ε_i на ε_0 и передача избытка энергии электрону зоны проводимости металла.
- Для ионно-фотонной эмиссии могут быть также существенными следующие микропроцессы, протекающие на конечных расстояниях между атомом с поверхностью.
- V6. Переход электрона из зоны проводимости металла на возбужденный уровень атома.
- V7. Переход электрона из основного состояния атома в возбужденное.

Микропроцессы в области Г

- После прекращения электронного взаимодействия между атомом и поверхностью, то есть после перехода атома из области В в область Г, возможно протекание спонтанных процессов релаксации возбужденных состояний вторичных частиц, сопровождающееся электронной и фотонной эмиссией, развалом молекулярных и кластерных комплексов. Выделим здесь лишь микропроцессы, которые могут приводить к образованию ионизованных атомов:

Г1. Оже-релаксация перевозбужденного атома;

Г2. Ионная диссоциация диатомных и более сложных молекул и кластеров.

Модуль 4.

Раздел 2.

Тема 3. Ионизации вторичных атомов в условиях распыления за счет каскадов атомных столкновений

- Тема посвящена способам построения моделей, которые призваны описать ионообразование при отлете атомов от поверхности **за счет электронного обмена**.
- Такие модели объясняют многие хорошо исследованные закономерности ВИЭ металлов и полупроводников, в частности, **зависимости вероятности ионообразования от работы выхода электрона из металла (ϕ), от скорости v (энергии E) и угла эмиссии атома θ** .
- Проблема вероятности ионообразования в таких моделях рассматривается в двух аспектах: **во-первых**, необходимо описать процесс зарядового обмена между атомом и поверхностью; **во-вторых**, необходимо учесть влияние возбуждения поверхности первичными ионами на вероятность ионообразования.

- Наиболее общим для металлов и полупроводников подходом к описанию вероятности ионообразования в системе «отлетающий атом–поверхность» развивается в рамках **моделей электронного обмена (МЭО)**.

- Основными предположениями при построении МЭО (без учета эффектов возбуждения поверхности первичными ионами) являются следующие:

1. В отношении поверхности:

- предполагается гладкой без поперечных неоднородностей;
- электронный газ характеризуется уровнем Ферми ε_f (для металлов) или значением энергии уровня, соответствующего дну зоны проводимости (для полупроводников);
- работа выхода Φ определяется как разность между ε_f и вакуумным уровнем;
- все электронные возбуждения поверхности (плазмоны, экситоны и пр.) генерируемые первичными ионами, предполагаются быстро диссипирующими так, что электронная температура равна нулю.

2. В отношении распыляемого атома

- атом предполагается **одноуровневым**, с энергией уровня ε_a , который является ионизационным (или валентным) уровнем для положительного иона или уровнем электронного сродства для отрицательного иона;
- из-за **сил электрического изображения** уровень ε_a смещен относительно своего положения в свободном атоме вверх или вниз в зависимости от электроотрицательности атома **и уширен**.

3. В отношении взаимодействия атома с поверхностью

- используется электронный гамильтониан не учитывающий обменных и корреляционных сил. Отсутствие учета этих сил является слабым местом теории и не преодоленной в настоящее время трудностью. В представлении вторичного квантования электронный гамильтониан системы в простейшем случае можно записать в виде:

**Р. Лоудон. Квантовая теория света.
Москва, Мир, 1976, 488 с.**

$$H(t) = \sum_k \varepsilon_k n_k + \varepsilon_a(t) n_a + \sum_k \left[V_{ak}(t) c_a^+ c_k + \text{к.с.} \right]$$

где первое и второе слагаемое представляют собой соответственно **собственные энергии** электронов в твердом теле и атоме, третье слагаемое – **энергия взаимодействия между электронами атома и электронами поверхности**. Индексы k и a соответствуют уровням $|k\rangle$ и $|a\rangle$, $n_k = c_k^+ c_k$, $n_a = c_a^+ c_a$ – операторы числа электронов на уровнях $|k\rangle$ и $|a\rangle$, **к.с.** – комплексное сопряжение.

- **Вероятность формирования положительного иона (α^+)** рассчитывается как единица минус вероятность заполнения **уровня** (то есть уровня ионизации) за время взаимодействия между атомом и поверхностью. Вероятность формирования отрицательного иона (α^-) рассчитывается как вероятность заполнения уровня электронного сродства атома за время взаимодействия.

4. Расчет вероятности перехода электрона

- Электрон может переходить с уровня $|k\rangle$ в твердом теле на уровень $|a\rangle$ в атоме с вероятностью, определяемой величиной матричного элемента

$$V_{ak}(z) = \langle k|V|a\rangle$$

z – расстояние между атомом и поверхностью, V – потенциал взаимодействия. Величина уширения уровня определяется временем жизни (τ) электрона на этом уровне.

- В соответствии с принципом неопределенности полуширина уровня может быть определена как

$$\Delta(z) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(E_k - E_a(z))$$

Хорошим приближением для $\Delta(z)$ является зависимость

$$\Delta(z) = \Delta_0 e^{-(\gamma \pm)z}$$

поскольку волновая функция $|k\rangle$ -состояния уменьшается экспоненциально с расстоянием. Здесь γ постоянная, характеризующая длину взаимодействия между атомом и поверхностью при формировании положительного (+) и отрицательного (-) ионов, порядок величины $\gamma \sim 10^{-10}$ м., $\Delta_0 \sim 1$ эВ – ширина уровня в десорбированном состоянии атома.

- Вероятность перехода $|k\rangle \rightarrow |a\rangle$ является величиной обратной времени $\tau(z)$ и рассчитывается следующим образом

$$w(z) = 1/\tau(z) = 2\Delta(z)/\hbar ,$$

5. Переход от траектории атома вблизи поверхности к времени взаимодействия

В расчетах используется траекторный подход к рассмотрению движения атома вблизи поверхности. Однако введение вместо параметра z параметра t существенно облегчает расчеты. Переход от z к t осуществляется с помощью соотношения

$$z(t) = v_{\perp} t,$$

где v_{\perp} - компонента скорости атома, перпендикулярная поверхности. Это соотношение не учитывает влияния на траекторию атома реального отталкивающего потенциала поверхности. Учет этого потенциала приводит к следующей зависимости:

$$z(t) = vt + \frac{1}{\gamma^{-}} \ln \frac{[1 - k' \exp(-\gamma^{-} vt)]^2}{D}$$

где

$$D = \frac{2k' m v^2}{\Phi - A + \varepsilon_a(0)}$$

$$k' = 1 - \frac{v(\sqrt{m^2 v^2 + 2m(\Phi - A + \varepsilon_a(0))} - mv)}{\Phi - A - \varepsilon_a(0)}$$

где A – энергия сродства к электрону для данного атома,
 Φ – работа выхода электрона из поверхности.

Зависимость потенциала взаимодействия между атомом и поверхностью от расстояния между ними представляется временной зависимостью, как правило, вида

$$\begin{aligned} V(t) &= VU(t) & \text{при } t \geq 0 \\ V(t) &= V & \text{при } t < 0. \end{aligned}$$

В случае использования в расчетах траектории $z(t) = v_{\perp} t$, $U(t)$ представляют экспонентой:

$$U(t) = \exp[-\gamma^{\pm} \cdot z(t)] = \exp(-\gamma^{\pm} v_{\perp} t)$$

6. Смещение энергии уровня в зависимости от расстояния атома до поверхности задается при рассмотрении формирования положительных ионов в виде линейной функции:

$$\varepsilon_a(z) = \varepsilon_F + b(z - z_c)$$

либо в виде

$$\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a(\infty) + [\varepsilon_a(0) - \varepsilon_a(\infty)] \exp(-2\gamma + vt),$$

где b – константа, определяющая наклон траектории атома к оси z ; z_c – координата z точки пересечения уровня атома с уровнем Ферми металла.

- Если параметры Φ , I , A , ε_F определены по отношению к вакуумному уровню, то в обобщенном виде вероятность приобретения заряда атомом в конечном итоге могут быть записаны в следующем виде:

$$\alpha^+ = \exp [-(I-\Phi)/\varepsilon_0],$$

$$\alpha^- = \exp [-(\Phi-A)/\varepsilon_0],$$

где

$$\varepsilon_0 \sim v(z_c) \cdot \cos \theta,$$

z_c — координата z точки пересечения уровня атома с уровнем Ферми металла.

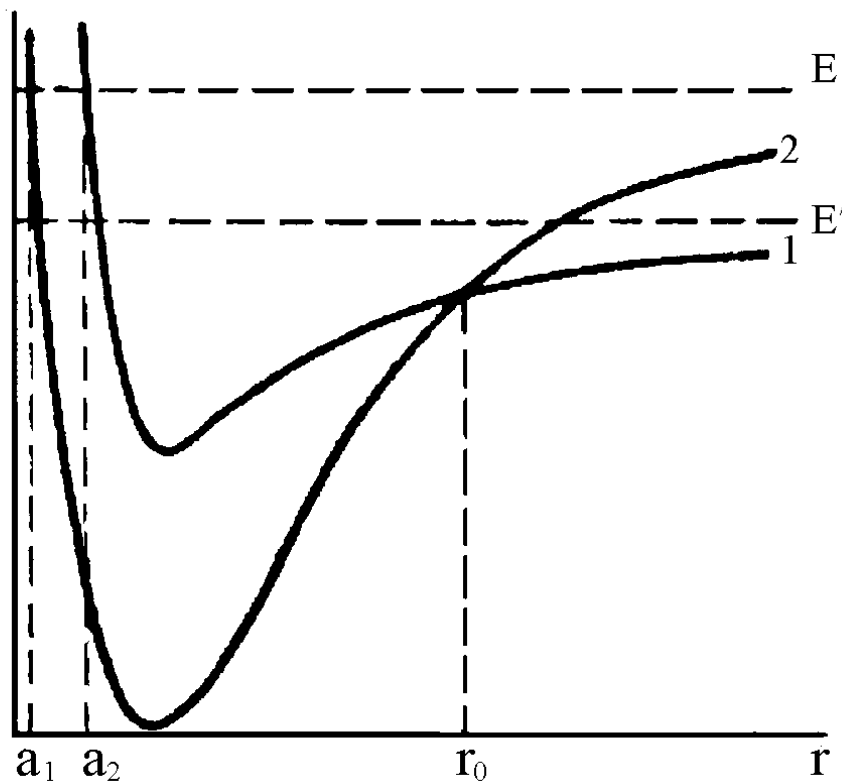
Модуль 4.

Раздел 2.

Тема 4. Образование вторичных ионов при разрыве связей (Модель разрыва связей)

- Для описания ионообразования в случае распыления соединений с преимущественно ионным типом связей (NaCl, GaAs и т.д.) в середине 1960-х годов была предложена модель, основанная на представлениях о разрыве связи между распыляемым атомом металла и его партнером по связи – электроотрицательным атомом, который расположен на поверхности таких соединений. Данная модель получила название "модель разрыва связей" (MPC).

- Описание механизма разрыва связи основывается на предложенной в начале 1930-х годов Л.Д. Ландау и модифицированной для случая связей "поверхность – атом", "поверхность – ион" техника, основанная на анализе переходов между состояниями двухатомной молекулы.
- Суть этой техники состоит в вычислении вероятности перехода между состояниями молекулы, в том числе между связанным и несвязанным состояниями (то есть вероятность диссоциации молекулы).
- (Подробно с данной техникой можно ознакомиться по фундаментальному кусу: Л.Д. Ландау, Е.М.Лифшиц //Квантовая механика. - М.: Наука, 1974, 752 с., гл. XI)

$U_j(r)$ 

Вероятность перехода из состояния, характеризующегося одной из указанных кривых, в состояние, характеризующееся другой кривой вычисляется в точке пересечения этих кривых (если таковая имеется) методами теории возмущений. Общая формула для данной вероятности дается как

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_2^* \cdot V(r) \cdot \chi_1 dr \right|^2$$

Кривые потенциальной энергии для двух электронных термов молекулы. Для случая "атом-поверхность" 1 – соответствует потенциальной энергии системы "нейтральный атом – поверхность", 2 – системе "ион-поверхность".

где $\chi = r \chi_{яд}$ ($\chi_{яд}$ – волновая функция радиального движения ядер); χ_1, χ_2 зависят от скорости радиального относительного движения ядер атомов в молекуле в точке пересечения $r=r_0$, термов 1 и 2; $V(r)$ – возмущающая энергия.

- Таким образом, ионизацию распыленного атома можно описать как переход системы "атом-поверхность" из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$ под воздействием некоторого возмущения, которому исходя из результатов теории возмущений может быть сопоставлен матричный элемент перехода H_{12} такой, что вероятность указанного перехода (то есть вероятность ионизации распыленного атома) можно вычислить как:

$$\alpha^+ = \exp(-2\pi H_{12}^2 / v |\xi|)$$

- где v – скорость распыленного атома в точке r_0 ; $|\xi|$ – разность первых производных $dU(r)/dr$ в точке r_0 . Дальнейший путь вычислений многовариантен, но как правило вычисления приводит к следующему выражению

$$\alpha^+ = G \exp\left(\frac{-2\pi H_{12}^2}{v |\xi|}\right)_{r_0}$$

где $G \approx g_+ / g_0$; g_+ , g_0 – степени вырождения состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$.

Модуль 4.

Раздел 2.

Тема 5. Термодинамическое описание процессов ионизации и возбуждения.

- Существует 4 направления термодинамического подхода (ТДП) к проблематике вторичной ионной и ионно-фотонной эмиссии

Подход 1

- На основании твердо установленной экспериментальной зависимости степени ионизации вторичных атомов (α^+) от их потенциала ионизации (I), имеющей вид

$$\alpha^+ \sim \exp(-I/K)$$

(K - константа), для описания выхода вторичных ионов и возбужденных атомов используется уравнение Саха, описывающее ионное равновесие в горячей плазме:

$$\frac{N^+ N_e}{N_0} = \left(\frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \frac{M^+ M_e}{M_0} kT \right)^{3/2} \frac{B^+ B_e}{B_0} \exp\left(-\frac{I}{kT} \right) \quad \otimes$$

или уравнение Саха-Эгерта, отличающееся от Саха заменой $I \rightarrow I + \Delta I$ (ΔI – нормировка Дебая-Хюнкеля, призванная учесть влияние окружающей среды на величину I).

В \otimes :

N^+ , M^+ , N_e , M_e , N_0 , M_0 – концентрации и массы, соответственно, ионов, электронов и нейтральных атомов в плазме; h , k – постоянные Планка и Больцмана;

V^+ , V_e , V_0 – статистические суммы по состояниям ионов, электронов и нейтралей, T – температура плазмы.

- Использование \otimes для объяснения величин α^+ и ряда закономерностей их изменения повлекло необходимость использовать представление о формировании в процессе взаимодействия первичного иона с поверхностью плазмopodobного локального равновесного состояния в ограниченной приповерхностной области. При этом N_e и T оказалось необходимым рассматривать, как подгоночные параметры, причем их величины оказались такими, что плазма эта должна быть плотной ($N_e \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) и горячей ($T \sim 10^4 \text{ К}$).

Установленный еще в 1950-х годах факт зависимости α^+ от работы выхода электрона из поверхности (φ) в виде $\alpha^+ \sim \exp(\varphi/K_1)$ (K_1 - константа) дал толчок к использованию вместо формулы \otimes , формулу Саха-Ленгмюра, описывающей процесс поверхностной ионизации:

$$\alpha^+ = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(\frac{\varphi - I}{kT_e}\right) \otimes \otimes$$

где g_i и g_a - полные статистические суммы по состояниям иона и атома. Иногда в $\otimes \otimes$ также делается замена $I \rightarrow I + \Delta I$, при этом ΔI придают смысл поправки величины I на величину энергии сил изображения. Формула $\otimes \otimes$, в отличие от \otimes , не влечет необходимости представлений о горячей плазме, зато требует термодинамического равновесия между электронами удаляющегося атома, электронным газом твердого тела и ионным остовом твердого тела.