

## СПЕКТРЫ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© А.А.Дорожкин, А.В.Филлимонов, С.И.Андреев, Н.Н.Петров

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 октября 1994 г.)

В окончательной редакции 25 сентября 1995 г.)

Показано, что форма оже-спектров при электронном и ионном облучении существенно различается, в последнем случае наблюдаются более сложная структура основного пика с его раздвоением, богатый набор спутников, а также широкие нехарактеристические полосы в высокоэнергетической области. Предложена модель, учитывающая, что при ионном возбуждении излучение оже-электрона производится движущимся в твердом теле атомом и соответствующие спектры отражают электронную структуру такой частицы, отличную от неподвижного атома. Изменение структуры материала приводит к изменению начального состояния электронной системы атома, приводящему к изменению состояния и выбитой, и движущейся частицы. Появление широких полос в спектрах обусловлено быстрыми оже-переходами, протекающими до того, как сталкивающиеся частицы успеют разойтись (квазимолекулярные переходы).

Известно, что эмиссия оже-электронов происходит не только при электронном или рентгеновском облучении материалов, но и при бомбардировке твердых тел ионами средних (порядка keV) энергий [1]. В этом случае для явления характерен ряд специфических особенностей: избирательность возбуждения оже-электронов, отличная от других видов возбуждения структура пиков оже-электронов. Отметим, что до сих пор основные исследования этого явления проведены с использованием в качестве мишеней алюминия и кремния [2].

Значительный прогресс в понимании возбуждения оже-электронов при ион-атомных взаимодействиях достигнут в физике атомных столкновений [3], но измерения на твердотельных мишенях обладают рядом преимуществ. Прежде всего благодаря большой интенсивности оже-электронов открывается возможность значительно более прецизионного измерения структуры их энергетических спектров. Целью данной работы и явилось изучение именно структуры оже-спектров при ионном возбуждении и ее зависимости от различных параметров эксперимента.

Измерения проводились на двух экспериментальных установках. Лабораторная установка типа «Электронно-ионный оже-спектрометр» с энергоанализатором «плоское зеркало» ( $E/\Delta E = 300$ ,  $\Omega = 2^\circ$ ) позволяла измерять энергетические спектры вторичных электронов (или

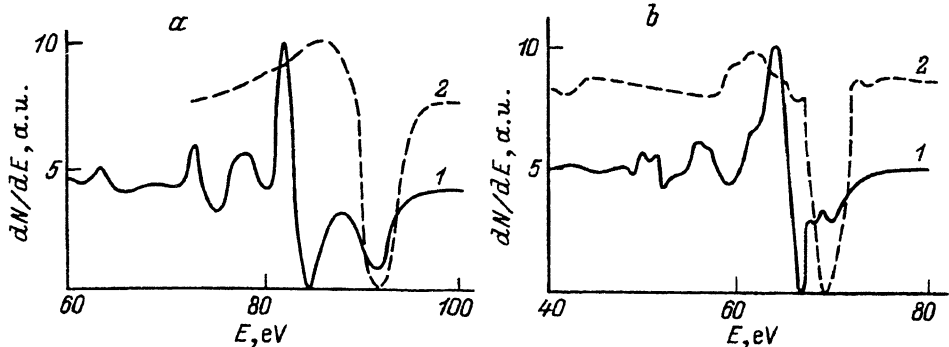


Рис. 1. Энергетический спектр оже-электронов для Si (a) и Al (b).

1 — при возбуждении ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $E = 5 \text{ keV}$ , 2 — при возбуждении электронами с энергией  $E = 3 \text{ keV}$ . Здесь и далее шкалы  $dN/dE$  даны в относительных единицах, выбранных для удобства сравнения формы спектров таким образом, чтобы амплитуды пиков были одинаковы.

производные от них) при облучении образцов электронами ( $E_0 = 3-5 \text{ keV}$ ) и газовыми ионами ( $E_0 = 2-15 \text{ keV}$ ) при изменении температуры образцов от 300 К до температур плавления. Вторая установка — промышленный растровый оже-спектрометр РН1-660 с энергоанализатором «цилиндрическое зеркало» ( $E/\Delta E = 200-1000$ ). В качестве источника первичных ионов использовалась ионная пушка, предназначенная для очистки или послойного анализа ( $E_0 = 3-5 \text{ keV}$ ). В этой установке регистрировались непосредственно энергетические спектры, а вся остальная обработка (дифференцирование, сглаживание и т.д.) осуществлялась с помощью ЭВМ. Прогрев мишени не предусмотрен. Давление остаточных газов не превышало  $10^{-8} \text{ Торр}$ , предварительная очистка образцов осуществлялась ионным распылением (на первой установке также высокотемпературным прогревом).

В качестве исследуемых образцов использовались Be, Mg, B, Al, Si, P, Ga, Cu, Ge, La, Y, LaB<sub>6</sub>, C, InP, GaP, причем элементы изучались как в виде монокристаллических образцов, так и в виде соединений. Во всех случаях проводились сравнительные измерения оже-спектров при электронном возбуждении.

Для ряда элементов (Be, B, Mg, Al, Si, P, Ga, Ge, La) в спектрах наблюдались четко выраженные характеристические оже-пики (результаты, полученные на разных установках для одних и тех же образцов, с точностью до масштабного множителя совпадали). Характерные примеры приведены на рис. 1. Структура оже-пиков при ионном облучении существенно отличается от электронного. Вместо одного пика наблюдаются два, причем их положение на оси энергий отлично от электронного (2-3 eV). Форма одного из них (более высокоэнергетичного) практически совпадает с электронным, другой пик более узкий (для бериллия эти пики накладываются один на другой, поэтому наблюдается как бы уширение пика). Кроме того, в спектрах наблюдаются низкоэнергетические пики-спутники, форма которых воспроизводит структуру основного пика (каждый — двойной). Для Al, Si, P таких пиков два (рис. 1), для Be — один, причем смещение первого из них по отношению к основному строго равно смещению второго по отношению к первому. Так, для Si оно составляет 10.5 eV, для Al — 7.5 eV, для Be — 5.7 eV.

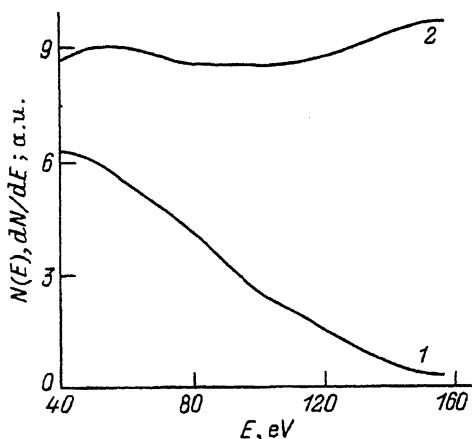


Рис. 2. Энергетический спектр оже-электронов для Cu при возбуждении ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $E = 5 \text{ keV}$ .  
1 — интегральная, 2 — дифференциальная форма спектра.

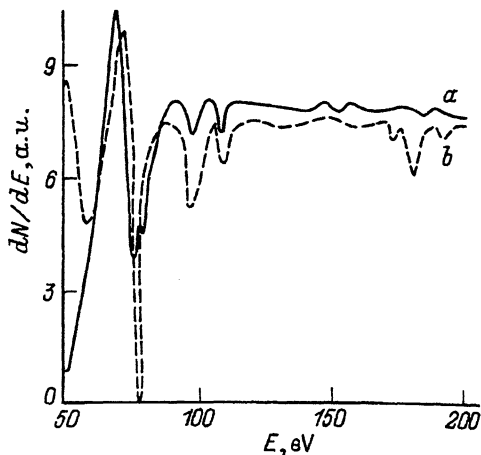


Рис. 3. Энергетический спектр оже-электронов для La при возбуждении ионами  $\text{Ar}^+$  ( $E = 5 \text{ keV}$ ) (a) при возбуждении электронами с энергией  $E = 3 \text{ keV}$  (b).

Для ряда элементов характеристических оже-пики нет, а в высокоэнергетической части спектра наблюдаются широкие полосы. Такой спектр для меди показан на рис. 2 (протяженная полоса от нуля практически до  $200 \text{ eV}$ ). Для ряда элементов (Ga, Ge, Ti, Y, La) наблюдаются одновременно два выделенных типа спектров (рис. 3), накладывающихся друг на друга.

Далее нами было предпринято исследование влияния изменений в структуре твердого тела на форму оже-спектров при электронном и ионном возбуждении. Остановимся на результатах, полученных при аморфизации монокристаллического Si. На рис. 4 приведены оже-спектры, полученные для двух разных граней ((111), (110)) при  $t = 1000^\circ \text{C}$  (и ионов  $\text{Ar}^+(16 \text{ keV})$ )<sup>1</sup> и для тех же образцов без нагрева (аморфизация) [4]. В последнем случае спектры для двух образцов практически совпали. Характерно, что спектры для разных граней монокристалла Si заметно различаются, причем положение всех пиков на оси энергий практически не меняется, изменяются их относительные величины. Общее правило здесь следующее: для более прозрачных граней и при аморфизации растет относительная амплитуда более узкого, характерного только для ионной бомбардировки, пика. При электронном возбуждении выход оже-электронов изменялся, но форма пика строго сохранялась.

Полагая, что наблюдаемые изменения обусловлены изменением межатомных расстояний, мы предприняли попытку провести подобные измерения для поликристаллического алюминия, но изменение межатомных расстояний вводилось путем создания пластических деформаций. Часть мишени (алюминиевая лента толщиной  $1.5 \text{ mm}$ ) сжималась на гидравлическом прессе при давлении  $7.5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ , и затем измерялись оже-спектры из деформированной и недеформированной

<sup>1</sup> Известно, что в этих условиях кристаллическая структура приповерхностного слоя при ионной бомбардировке сохраняется.

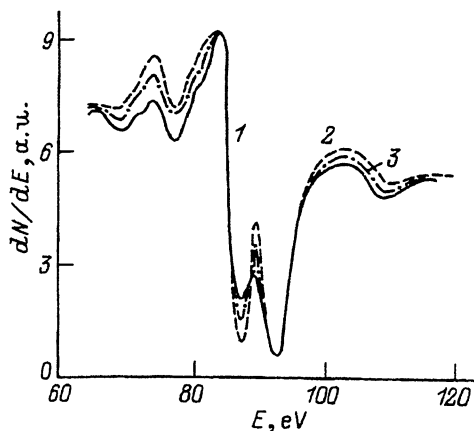


Рис. 4. Энергетический спектр оже-электронов монокристаллического Si при возбуждении ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $E = 16 \text{ keV}$ , при различных температурах мишени.

1 — Si(111),  $T = 1000^\circ \text{C}$ ; 2 — Si(111),  $T = 20^\circ \text{C}$ ; 3 — Si(110),  $T = 1000^\circ \text{C}$ . Результаты получены на лабораторной установке.

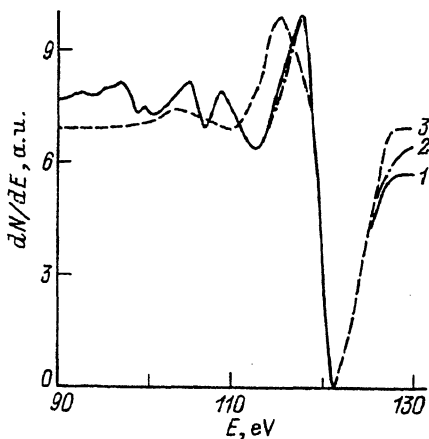


Рис. 5. Энергетический спектр оже-электронов P при бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $E = 5 \text{ keV}$ , соединений InP (1) и GaP (2), при возбуждении электронами с энергией  $E = 3 \text{ keV}$  GaP (3).

областей. Как при электронном, так и при ионном возбуждении структура спектров для этих участков оказалась одинаковой.

И наконец, были проведены измерения спектров при облучении ионами  $\text{Ag}^+$  GaP и InP. Регистрировались оже-пики фосфора  $L_{23} \text{VV}$ . Здесь также выделяются (рис. 5) основной пик и два (может быть, три) сателлита. Их смещение по отношению к основному пику составляет для GaP 7.2, 9.7 и 14.8 eV (для электронов — 13.6 eV), а для InP — 7, 9.4 и 14.4 eV (для электронов — 11.8 eV). Форма основных пиков практически одинакова, разрешить же второй пик не удалось (как и для Be, он перекрывается с основным максимумом). Примечательной особенностью этих спектров является то, что для двух различных материалов структура оже-пиков в пределах погрешности измерений совпадает, тогда как при электронном возбуждении наблюдаются отчетливые различия.

Кратко суммируя результаты измерений, можно отметить следующее. Форма оже-спектров при электронном и ионном облучении существенно различается, для последнего случая характерна более сложная структура с раздвоением пика, более богатый набор сателлитов, существование в высокоэнергетической области широких нехарактеристических полос. Форма спектров при ионном возбуждении зависит от структуры облучаемых материалов. Эти специфические особенности естественно объяснить следующим образом. При ионизации внутренней оболочки атома мишени первичным ионом (или атомом отдачи) частице одновременно вследствие значительной энергии первичной частицы и малого по сравнению с атомным размером сечения ионизации передается значительная энергия поступательного движения. Время торможения такого атома составляет  $10^{-11}$ – $10^{-12} \text{ s}$  [5], т.е. существенно выше характерных времен оже-переходов. Следовательно, излучение оже-электрона производится движущимся в твердом теле

атомом, и соответствующие спектры отражают электронную структуру такой частицы, которая, естественно, отлична от таковой для неподвижного атома. С этих позиций раздвоение оже-пика обусловлено тем, что вакансия в возбужденном движущемся атоме может с определенной вероятностью заполняться как электронами зоны твердого тела (пик, подобный электронному возбуждению), так и электронами внешних оболочек, которые атом увлекает с собой. Соответствующий оже-пик, как и должно быть, оказывается более узким и смещен в сторону меньших энергий.

Более сложно объяснить появление необычных пиков-сателлитов. Подобие по форме основному пику и эквидистантность на оси энергий дают основание предполагать, что эти пики обусловлены оже-электронами, претерпевшими некие характеристические потери энергии при выходе из твердого тела. Однако отсутствие подобных пиков в спектрах при электронном возбуждении и невозможность связать положение этих пиков с какими-либо характеристиками твердого тела противоречат такому объяснению. Можно предположить, что здесь проявляется специфика ионного облучения. Электроны выходят из области каскада атомных столкновений, где энергия плазменных колебаний может быть отличной от ее стационарного значения. Однако с этим не согласуются результаты измерений для InP и GaP, согласно которым для различных материалов для фосфора наблюдались одинаковые сателлиты. Поэтому возникает предположение, что эти пики обусловлены оже-переходами в атомах, находящихся в каких-либо возбужденных состояниях, возможно ионизованных. Пока здесь однозначная интерпретация отсутствует.

Влияние структуры материала на форму пика в рамках выдвинутой модели можно объяснить следующим образом. При выбивании атома из первоначального положения формируется состояние его электронной системы, которое зависит от его начального состояния. Изменение структуры материала приводит к изменению этого состояния, что и находит отражение в спектрах. При этом положение пиков определяется свойствами только атома и не изменяется, а меняются только их амплитуды.

Наконец, появление широких полос в спектрах обусловлено быстрыми оже-переходами, протекающими до того, как сталкивающиеся частицы успеют разойтись (квазимолекулярные переходы) [6].

Таким образом, экспериментально показано, что форма оже-пиков и ее зависимость от структуры материала при ионном возбуждении принципиально отличны от таковых при электронном, и дано качественное объяснение наблюдающимся особенностям.

### Список литературы

- [1] Дорожкин А.А., Петров Н.Н. Итоги науки и техники. Электроника 14 (1983).
- [2] Mischler J., Benazeth N. Scanning Elect. Microsc. II (1986).
- [3] Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М. (1979).
- [4] Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М. (1979).
- [5] Benninghoven A., Rudenauer F.G., Werner W. Secondary ion massspectrometry. J. Wiley A.S. (1987).
- [6] Dorozhkin A.A. Vacuum 44, 9 (1993).