

Усовершенствованная „статистическая“ модель образования вторичных ионов

© Ю. Кудрявцев, Р. Азомоза

Отделение твердотельной электроники,
Центр исследований и передового обучения Национального политехнического института,
07360 Мехико, Мексика
e-mail: yuriyuk@cinvestav.mx

(Поступило в Редакцию 18 августа 2008 г. В окончательной редакции 12 февраля 2009 г.)

Рассмотрена модель образования вторичных ионов при распылении мишени ионным пучком. В основу модели положена так называемая „статистическая модель“ образования вторичных ионов на некотором критическом расстоянии от поверхности, предложенная ранее. Введенное нами в предыдущих работах понятие динамической температуры для каскада столкновений, инициированных первичным ионом, а также новое рассмотрение взаимодействия образовавшегося иона с поверхностным зарядом противоположного знака позволило нам получить аналитическое выражение для вероятности ионообразования. Сравнение расчетных данных с экспериментальными значениями показывает хорошее соответствие между ними, что свидетельствует в пользу предложенной нами модели.

PACS: 34.50.Bw, 79.20.Ap, 79.20.Rf, 82.80.Ms

Введение

Взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью твердого тела в числе прочих эффектов приводит к распылению поверхностных частиц. Это явление имеет большое практическое значение, так как изучение распыленных частиц по массам дает возможность проводить элементный анализ материала с очень высокой чувствительностью: до 10^{12} ат/см³. В связи с техническими проблемами постионизации вторичных атомов такой анализ проводится для вторичных ионов — метод „вторично-ионная масс-спектрометрия“ (ВИМС). С момента появления первых работ в 1960-х годах и до сих пор внимание специалистов ВИМС сосредоточено на расчете вероятности ионизации распыленной частицы (α^\pm). Существует большое количество моделей вторичной ионизации, но, к сожалению, лучшие из них дают возможность только оценить порядок величины α^\pm , что, конечно, не годится для практической спектрометрии. В результате метод ВИМС остается качественным; количественный анализ проводится лишь в случае достаточно чистых материалов (например, полупроводников) с использованием специально приготовленных (имплантированных) стандартов.

Среди прочих предложенных моделей статистическая модель (СМ) ионизации Добрецова [1] активно обсуждалась в 1960–1979 гг. Добрецов рассматривал процесс ионизации в квазиadiaбатическом приближении: движение отлетающего атома слишком медленно по сравнению со скоростью электронных переходов, поэтому электронная подсистема твердого тела и отлетающего атома быстро перестраивается, и процесс ионообразования происходит для системы, находящейся в динамическом равновесии. Электроны отлетающего атома образуют с электронами твердого тела единую много-

электронную систему, подчиняющуюся закону распределения Ферми–Дирака.

Ситуация радикально изменяется, когда отлетающий атом, точнее квазиатом (так как зарядовое состояние отлетающей частицы не определено), достигает некоего критического расстояния от поверхности (x_c), на котором вероятность электронного обмена между уровнями энергий атома и поверхности становится пренебрежимо малой. Таким образом, заряд отлетающего атома определяется вероятностью заполнения электронных уровней энергии этого атома именно на критическом расстоянии. Отношение вероятности заполнения состояний для отлетающей частицы к вероятности образования вакансий непосредственно перед достижением x_c определяет вероятность ионизации. На основе статистики Ферми–Дирака в случае металлической поверхности Добрецов получил следующие соотношения для положительных и отрицательных ионов соответственно [1]:

$$P_x^+ = \frac{\rho_+}{\rho_0} \exp\left(-\frac{I_x^* - \Phi}{kT_c}\right), \quad P_x^- = \frac{\rho_-}{\rho_0} \left(-\frac{\Phi - A_x^*}{kT_c}\right). \quad (1)$$

Здесь Φ — работа выхода анализируемой поверхности, ρ — статистический вес заряженного (+ или –) или нейтрального (0) состояния частицы, I^* и A^* — потенциал ионизации и сродство к электрону анализируемого элемента на критическом расстоянии, k — постоянная Больцмана, T_c — температура эмитирующей поверхности. Для потенциала ионизации и сродства к электрону Добрецов предположил соотношения, учитывающие взаимодействие образовавшегося иона со своим изображением на критическом расстоянии:

$$I^* = I - \frac{e^2}{4x_c} \quad \text{и} \quad A^* = A + \frac{e^2}{4x_c}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, I и A — потенциал ионизации и сродство к электрону анализируемого элемента на бесконечном удалении от поверхности.

Для температуры бомбардируемой поверхности никаких оценок ни Добрецовым, ни его последователями сделано не было, несмотря на критический характер этого параметра для проверки модели в целом. Таким образом, температура использовалась как некий подгоночный параметр для сравнения модели с экспериментальными данными. Такие сравнения давали оценки температуры в диапазоне 2000–8000 К, что не подтвердилось прямыми измерениями температуры мишени.

Теоретический анализ

Нами критически рассмотрена СМ и предложен ряд важных модификаций. Полученные в настоящей работе соотношения использовались для оценок вероятности ионизации различных элементов, распыленных из кремния ионами кислорода и цезия, опубликованные в литературе.

1. Температура каскада

В первую очередь, рассмотрена возможность локального повышения температуры в области каскада столкновений, инициированных первичным ионом. Размер каскада ограничен примерно 50 межатомными расстояниями для первичных энергий. В этой области энергия первичного иона после ряда парных квазиупругих столкновений между ионом и атомами твердого тела передается последним в течение приблизительно 10^{-12} с. Важно отметить, что несмотря на короткое время жизни каскада в нем устанавливается некое динамически равновесное распределение атомов отдачи по энергиям. Кроме того, в области каскада столкновений происходят интенсивные электронные переходы, о чем свидетельствуют, в частности, эмиссия вторичных электронов и электромагнитного излучения. Очевидно, что часть энергии первичного иона передается электронной подсистеме твердого тела, причем преимущественно в области каскада столкновения, т. е. с учетом вышесказанного можно предположить, что и для электронной подсистемы существует некое динамически равновесное распределение по уровням энергии. Неравновесные электроны и дырки ответственны за ионизацию отлетающих частиц.

В нашей предыдущей работе предложено определение „динамической температуры“, характеризующей очень быстрые процессы к которым и относится образование каскадов столкновений в твердых телах. Существующие модели ионного распыления предсказывают, что атомы внутри каскада столкновений имеют строго определенное энергораспределение, описываемое потенциальной функцией $\sim E^2$ [2]. Экспериментально было показано, что энергораспределение атомов действительно спадает, как квадрат энергии [3]. Из этого факта нами сделан вывод, что в течение $< 10^{-12}$ с в области каскада существует некое динамическое равновесие атомов, которое охарактеризовано „динамической температурой“ (T_d). Как и „обычная“ температура для других многоатомных квазиизолированных систем, динамическая температура

нами определена как средняя кинетическая энергия системы в расчете на один атом. Из энергораспределения вида $\sim E^2$ для динамической температуры было получено следующее соотношение [4]:

$$kT_d \equiv \langle E_c \rangle \cong kT \ln[\gamma E_0 / (kT)], \quad (3)$$

где T — температура мишени; E_0 — энергия первичных ионов; γ — кинематический фактор, определяемый как:

$$\gamma = (4M_1 M_2) / (M_1 + M_2)^2, \quad (4)$$

здесь M_1 — масса иона и M_2 — масса атома мишени.

Аналогичное определение температуры может быть применено и к другим квазиизолированным короткоживущим системам частиц, для которых можно определить энергораспределение. Важно заметить, что время „измерения“ динамической температуры ограничено временем жизни такого равновесного состояния с определенным распределением частиц по энергиями, более того, оно должно быть значительно меньше, чем это динамически равновесное состояние. Так как время вылета вторичного атома составляет 10^{-13} – 10^{-14} в зависимости от массы и энергии атома, что в 10–100 раз меньше времени жизни каскада, динамическая температура каскада может быть „измерена“ при помощи распыленных атомов (по их энергораспределению). Эта особенность и составляет основное отличие между „динамической“ температурой и „термодинамической“, например, температурой образца.

Таким образом, в качестве температуры эмитирующей поверхности в уравнении (1) использована динамическая температура (3) как величина, характеризующая энергетику каскада.

2. Положение уровня ионизации и сродства к электрону на критическом расстоянии

Квантовомеханический расчет положения уровней ионизации и сродства к электрону в отлетающем атоме на критическом расстоянии от поверхности представляет собой сложную задачу, не решенную до сих пор. Необходимую информацию, на наш взгляд, можно получить из изучения хим- и физадсорбированных частиц на поверхности, например методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Этот метод позволяет экспериментально определять сдвиги валентных уровней для адсорбированных частиц. На базе большого набора экспериментальных данных было получено следующее полужемпирическое соотношение для такого химсдвига [5]:

$$\Delta E_{ch} \approx \frac{e^2}{4d} + \frac{q}{2d} - q \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle, \quad (5)$$

здесь q — заряд адатома, e — заряд электрона, d — эффективная дипольная длина и r — характерный радиус валентных орбиталей для адсорбированного атома. В первом приближении можно принять $r \approx d$.

Нами рассматривается отлетающая частица на расстоянии, существенно большем, нежели равновесное расстояние между химадсорбированным атомом и ближай-

шим атомом твердого тела (точнее, между ядрами двух этих атомов). Степень перекрытия электронных облаков такой отлетающей частицы и ближайшего поверхностного атома, а значит и локальное перераспределение зарядов, определяющее q , экспоненциально падает с ростом расстояния между ними. Следовательно, можно предположить, что на расстоянии x_c значение q много меньше, чем e , и соотношение (5) упрощается:

$$\Delta E_{\text{ch}} \approx \frac{e^2}{4x_c}. \quad (6)$$

Таким образом, получено то же соотношение для потенциала ионизации и сродства к электрону на критическом расстоянии, что и предложенное Добрецовым (уравнения (2)).

3. Статистический вес состояния

В формулу вероятности ионизации (1) входит соотношение статистических весов зарядового и нейтрального состояния. Статистический вес состояния может быть посчитан как возможное число комбинаций данного состояния. Например, в случае щелочных металлов имеется один электрон на внешней электронной оболочке.

С учетом двух возможных ориентаций спина электрона можно говорить о двух возможных статистических состояниях нейтрального атома. Для положительного иона щелочного металла разрешенные энергетические уровни на предыдущих электронных оболочках полностью заполнены, т.е. ионное состояние может быть задано только одним способом. В итоге соотношение статистических весов для этих элементов равно 0.5. Детальный анализ электронной структуры для других элементов периодической таблицы Менделеева показывает, что величина 0.5 справедлива почти для всех элементов. Исключение составляют Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Pd, Cd, Ba, Hg. Для этих элементов соотношение статистических весов равно двум. Ровно такое же соотношение справедливо для отрицательных ионов тех же элементов: 2 для перечисленных выше и 0.5 — для всех остальных.

4. Вероятность вылета вторичного иона

Формула Добрецова была выведена первоначально для случая ионизации быстрых частиц в процессе их рассеяния на раскаленной поверхности. Предполагалось, что все частицы покидают поверхность (заряженные или нейтральные) за счет собственной кинетической энергии. В случае распыленных частиц, как было показано в [6], часть образовавшихся вторичных ионов с энергией, меньшей кулоновского притяжения между этим ионом и зарядом противоположного знака, образовавшимся на поверхности в результате электронного перехода, не могут покинуть поверхность. Соотношение вероятности вылета распыленных атомов и ионов, которое должно входить дополнительным коэффициентом в уравнение Добрецова, может быть найдено из энергораспределения

распыленных атомов $f(\varepsilon)$:

$$W = \frac{\int_{E_q}^{E_{\text{max}}} f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{E_{\text{max}}} f(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad (7)$$

где E_q — энергия кулоновского взаимодействия двух зарядов на критическом расстоянии ионизации распыленных атомов; E_{max} — максимальная энергия распыленных атомов. При сравнении с экспериментальными данными максимальная энергия соответствует полосе пропускания энергоанализатора масс-спектрометра (130 eV для магнитных и 15–25 eV для квадрупольных). В случае магнитного масс-спектрометра оценки по формуле (7) дают значения W в диапазоне 0.8–0.9, поэтому в первом приближении этот коэффициент может быть опущен.

С учетом вышеизложенного окончательное выражение для вероятности ионизации может быть записано как

$$P_x^+ = 0.5 * W \exp \left\{ -\frac{I - \frac{e^2}{4x_c} - E_v^+}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\} \quad (8a)$$

для положительных ионов и

$$P_x^- = 0.5 * W \exp \left\{ -\frac{E_c^- - (A - \frac{e^2}{4x_c})}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\} \quad (8b)$$

для отрицательных ионов. В данных уравнениях звездочка * напоминает об элементах „исключениях“, для которых соотношение статистических весов равно 2; E_c и E_v представляют собой уровень Ферми (E_f) для металлов, при этом $E_c = E_v = E_f$; и дно зоны проводимости, и потолок валентной зоны с учетом сдвига, вызванного ионной бомбардировкой, для отрицательных и положительных ионов соответственно, в случае полупроводников [7].

Сравнение предложенной модели с экспериментом

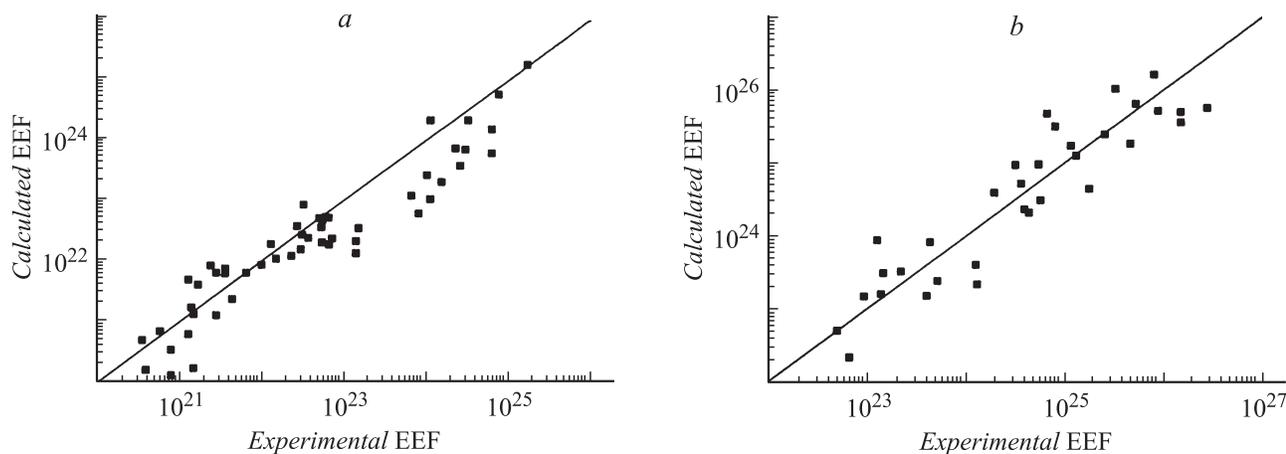
Полученные выражения использовались для оценок вероятности ионизации различных элементов, распыленных из кремния ионами кислорода и цезия. Расчетные значения сравнивались с экспериментальными данными. Для этого были рассчитаны так называемые факторы относительной чувствительности (EEF), определяемые как:

$$EEF = C_X \left(\frac{I_M}{I_X} \right), \quad (9)$$

где C_X — концентрация интересующего элемента X , а I_i — интенсивность ионов этого элемента (X) и ионов матрицы (M) (в нашем случае — кремния). Интенсивность вторичных ионов данного сорта пропорциональна вероятности ионизации и концентрации данного элемента в мишени:

$$I_X^\pm = j_0 Y_{\text{tot}} C_X P_X^\pm Tr_X^\pm, \quad (10)$$

здесь j_0 — ток первичных ионов, Y_{tot} — выход распыления, Tr — коэффициент трансмиссии прибора для



Сравнение расчетных и экспериментальных значений EEF для положительных (а) и отрицательных (б) ионов разных элементов, распыленных кислородом (а) и цезием (б) из кремния.

данного элемента. Отношение этих трех множителей в формуле (9) было принято равным единице, а концентрация для всех элементов — равной атомной плотности кремния. После тривиальных преобразований нами получены для EEF следующие выражения

$$EEF_X^+ = 5 \cdot 10^{22} \exp \left\{ -\frac{I_M - I_X}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\} \times \exp \left\{ \frac{\frac{e^2}{4x_c^M} - \frac{e^2}{4x_c^X}}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\}, \quad (11a)$$

$$EEF_X^- = 5 \cdot 10^{22} \exp \left\{ \frac{A_M - A_X}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\} \times \exp \left\{ \frac{\frac{e^2}{4x_c^M} - \frac{e^2}{4x_c^X}}{kT \ln(\gamma E_0/kT)} \right\}, \quad (11b)$$

здесь индексы M и X обозначают соответственно значения для матрицы и для интересующего элемента.

На рисунке демонстрируется сравнение расчетных и экспериментальных [8] значений ФОЧ для положительных (а) и отрицательных (б) ионов разных элементов, распыленных кислородом (а) и цезием (б) из кремния. На рисунке приведены экспериментальные данные для всех элементов, представленных в [8] в табл. Е9, Приложение Е. Линии на рисунке демонстрируют равные значения для ФОЧ. В случае положительных ионов расчетные значения для галогенов сильно отличаются от экспериментальных данных, что, возможно, объясняется существованием дополнительного механизма ионизации именно этих элементов. В случае отрицательных ионов вероятность ионизации элементов со сродством к электрону, большим, чем 1.6 eV, равна 1 [7], поэтому нами исключены эти элементы из сравнения. В качестве динамической температуры использовались значения, полученные в [4] для аналогичных режимов: 0.657 eV в случае распыления кислородом и 0.187 eV — в случае распыления цезием.

Экспериментальные значения в [8] представляют собой усредненные значения ФОЧ для большого числа измерений, выполненных на разных приборах и в различ-

ных лабораториях, поэтому экспериментальная ошибка достигает $\pm 50\%$. С учетом этого факта, а также того, что значение коэффициента трансмиссии прибора может сильно отличаться для разных элементов, что не учитывалось в расчетных формулах (11), представленные на рисунке результаты позволяют заключить хорошее соответствие расчетных данных с экспериментом.

Заключение

Таким образом, образование вторичных ионов при ионном распылении мишени описывается теоретически как квазиadiaбатический процесс, при этом статистика распределения электронов в отлетающем атоме подчиняется закону Ферми–Дирака вплоть до критического расстояния ионизации, а температура в области каскада столкновений первичного иона с поверхностью определяется средней кинетической энергией атомов отдачи. Полученные выражения для вероятности ионообразования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке CONACYT (Мексика), грант № 48454.

Список литературы

- [1] Добрецов Л.Н. // Тр. ФТИ АН УэССР. 1950. Т. 3. С. 39.
- [2] Sigmund P. Sputtering by particle bombardment I / Ed. by R. Behrisch. Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 35
- [3] Thompson M.W. // Philos. Mag. 1968. Vol. 18. P. 377.
- [4] Kudriavtsev Yu., Asomoza R. // Nucl. Instr. Meth. B. 2008 (in press).
- [5] Gomer R. // Solid State Physics. 1975. Vol. 30. P. 93–225.
- [6] Kudriavtsev Y., Villegas A., Gallardo S., Ramirez G., Asomoza R. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. N 13. P. 3801–3807.
- [7] Kudriavtsev Y., Villegas A., Gallardo S., Asomoza R. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. N 7. P. 2059–2066.
- [8] Wilson R.G., Stevie F.A., Magee C.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. A. practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis. NY: Wiley, 1989. 384 p.