

13.2

Взаимодействие молекулярных ионов кислорода с поверхностью меди: особенности энергетических спектров распыленных и обратнорассеянных ионов

© А.Б. Толстогузов¹⁻³, С.И. Гусев¹, D.J. Fu³¹ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань, Россия² Centre for Physics and Technological Research, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal³ Key Laboratory of Artificial Micro- and Nanostructures of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Nuclear Solid Physics, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan, China

E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

Поступило в Редакцию 22 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 2 февраля 2022 г.

Принято к публикации 2 февраля 2022 г.

Проведено экспериментальное исследование энергетических спектров ионов, эмитированных с поверхности поликристаллической медной мишени при ее облучении молекулярными ионами O_2^+ с энергией 2 keV. Среди положительно заряженных вторичных ионов преобладали распыленные атомные ионы Cu^+ и O^+ , а среди отрицательных ионов помимо распыленных ионов Cu^- , CuO_2^- , O^- и O_2^- были зарегистрированы довольно интенсивные упруго и неупруго обратнорассеянные ионы O^- , образованные при перезарядке бомбардирующих ионов O_2^+ .

Ключевые слова: энергетические спектры, ионное распыление, обратнорассеянные ионы, перезарядка.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.07.52294.19088

Взаимодействие низкоэнергетических ионов и атомов кислорода с поверхностью твердых тел сопровождается рядом процессов, среди которых можно выделить распыление (травление) бомбардируемой мишени и рассеяние ионов кислорода. Распыление ионами O_2^+ успешно используется в методе масс-спектрометрии вторичных ионов (secondary ion mass spectrometry, SIMS [1]) для повышения чувствительности метода за счет увеличения ионного выхода электроположительных примесей. Что касается низкоэнергетического ионного рассеяния (low-energy ion scattering, LEIS [2,3]), то здесь преимущество отдается ионам инертных газов (He^+ , Ne^+), обеспечивающим уникальную чувствительность к составу и структуре самого верхнего слоя, а также ионам щелочных металлов (Na^+ , Cs^+), позволяющим провести количественный элементный анализ поверхности. Рассеяние атомных и ионных пучков кислорода от поверхности металлов Mg, Al и Ag [4], полупроводниковых кристаллов Si [5], а также ионных кристаллов LiF [6] интенсивно изучалось в конце 90-х годов. В основном это были теоретические исследования, направленные на выяснение механизмов образования отрицательных ионов кислорода (перезарядки), а эксперименты проводились при скользящих углах падения и малых углах рассеяния, не превышающих 40° , что увеличивало время взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами поверхности. Теоретический и практический интерес к процессам образования отрицательных ионов кислорода, стимулированный перспективами создания эффективных источников отрицательных ионов, по-прежнему существует (см., например, работу [7] и ссылки в ней).

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании особенностей энергетических спектров распыленных и рассеянных ионов, сформированных при бомбардировке поверхности поликристаллической медной мишени молекулярными ионами $^{16}O_2^+$ с энергией 2 keV (1 keV/atom). При этом практически одновременно измерялись спектры как положительных, так и отрицательных распыленных и обратнорассеянных ионов в направлении, перпендикулярном поверхности мишени.

В качестве мишени использовались полированные образцы высокочистой поликристаллической меди, а экспериментальные исследования проводились в Istituto per l'Energetica e le Interfasi (CNR-IENI, Padua, Italy) на высоковакуумной многофункциональной установке, оснащенной квадрупольным масс-энергетическим анализатором Hiden EQS 1000 и дуоплазмотронным источником ионов DP50B (VG Fison). Детальное описание установки можно найти в [8], а геометрия эксперимента схематично представлена на рис. 1. Основная особенность установки — это возможность измерения масс-спектров (по отношению массы ионов к заряду M/q при фиксированной энергии) и энергетических спектров (при фиксированном значении M/q) для ионов обеих полярностей в узком телесном угле $\Delta \sim 10^{-4}$ sr при отсутствии электрического поля в пространстве между поверхностью мишени и входным электродом масс-энергетического анализатора. Источник ионов был оснащен масс-фильтром Вина, и сфокусированный ионный пучок $^{16}O_2^+$ с плотностью тока менее $100 \mu A/cm^2$ разворачивался на поверхности образца в растр размером $200 \times 200 \mu m$. Угол падения зондирующих ионов относительно поверхности образ-

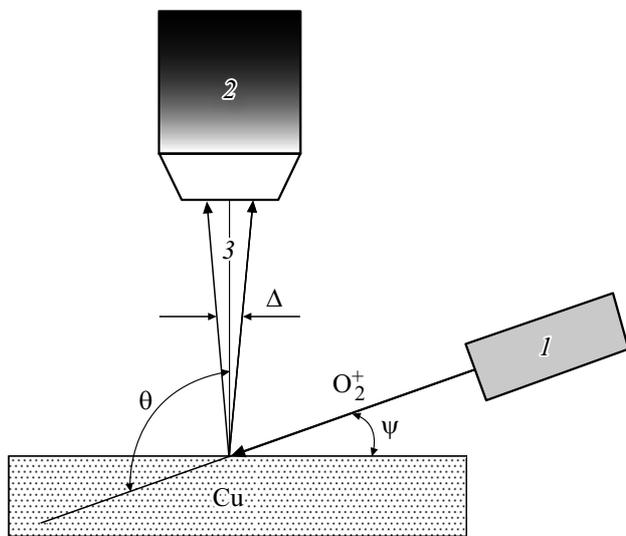


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии эксперимента. 1 — источник зондирующих ионов, 2 — масс-энергетический анализатор, 3 — пучок анализируемых ионов. Угол падения зондирующего пучка $\psi = 30^\circ$, угол рассеяния $\theta = 120^\circ$, угол входа ионов в масс-энергетический анализатор $\Delta \sim 10^{-4}$ sr.

ца ψ был равен 30° , а угол рассеяния θ , т.е. угол между направлением движения бомбардирующих ионов и осью масс-энергетического анализатора, составлял 120° (рис. 1). Измерения проводились в стационарных (steady-state) условиях, когда интенсивность энергетических спектров не зависела от времени бомбардировки (дозы бомбардирующих ионов). Вакуум в аналитической камере в процессе измерений был не хуже 10^{-7} Pa.

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе представлены энергетические спектры наиболее интенсивных положительных и отрицательных вторичных ионов, содержащих медь и кислород. Отметим, что шкала интенсивности на рис. 2 не корректировалась на разную эффективность детектирования положительных и отрицательных ионов вторично-электронным умножителем. Максимумы всех спектров на рис. 2, а были расположены в диапазоне $1\text{--}3\text{ eV}$, но из-за большой интенсивности для ионов $^{63}\text{Cu}^+$ наблюдались насыщение и перегрузка детектора, что приводило к провалу пика этого спектра. Спектр положительно заряженных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ — это (квази)классический спектр распыленных частиц, который может быть описан формулой Томпсона [9] в рамках модели линейных каскадов упругих и неупругих соударений, инициированных бомбардирующими ионами в приповерхностной области мишени. Не вдаваясь в детали процессов ионизации распыленных частиц (см., например, работу [10] и ссылки в ней), можно предположить, что протяженный „хвост“ этого спектра был сформирован за счет передачи энергии распыленным частицам меди от быстрых обратнорассеянных (backscattering) атомов/ионов кислорода и атомов/ионов отдачи (direct-recoil) меди. Спектры отрица-

тельных атомных ($^{63}\text{Cu}^-$) и молекулярных ($^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}_2^-$) ионов, представленные на том же рисунке, отличаются от спектра положительных ионов меди. Они более узкие, и их интенсивность спадает до уровня шумового сигнала вторично-электронного умножителя при энергиях выше 20 eV . Вероятнее всего, формирование отрицательных ионов происходит за счет процессов электронного обмена в очень тонком слое оксидов меди, который постоянно образуется (возобновляется) на поверхности мишени и распыляется бомбардирующими ионами кислорода. Согласно данным SRIM-2008 [11], глубина внедрения (projected range) для ионов $1\text{ keV }^{16}\text{O}$, т.е. глубина, при которой концентрация имплантированных ионов кислорода в меди достигает максимума, составляет примерно 1 nm при данной геометрии эксперимента. С учетом того, что электронное сродство для меди имеет отрицательное значение (-1.9 eV [12]), процесс образования отрицательных ионов меди при отсутствии на поверхности медной мишени электроположительных элементов типа Cs, которые могут понизить работу выхода мишени, должен быть эндотермическим, т.е. идти с поглощением энергии.

На рис. 2, б представлены энергетические спектры атомных и молекулярных ионов кислорода обеих полярностей. Спектр $^{16}\text{O}^+$ по форме напоминает спектр $^{63}\text{Cu}^-$ с той лишь разницей, что его максимум сдвинут в сторону больших энергий ($\sim 8\text{--}10\text{ eV}$) и он является более протяженным (простирается вплоть до энергий порядка $80\text{--}100\text{ eV}$). Примерно также выглядит спектр отрицательных молекулярных ионов кислорода $^{16}\text{O}_2^-$, представленный на том же рисунке. Можно предположить, что формирование положительных атомных и отрицательных молекулярных ионов кислорода происходит в поверхностном слое оксидов меди так же, как и отрицательных ионов меди и диоксида меди, рассмотренных выше.

Следует обратить внимание на существенную разницу в спектрах положительных и отрицательных атомных ионов кислорода (рис. 2, б). По нашему мнению, энергетический спектр $^{16}\text{O}^-$ представляет собой суперпозицию двух спектров, а именно спектра распыленных ионов кислорода с максимумом при энергиях около 10 eV и спектра упруго и неупруго обратнорассеянных ионов кислорода с максимумом в диапазоне энергий $450\text{--}460\text{ eV}$. Положение этого максимума можно оценить в рамках модели упругих парных соударений [2]:

$$E_1 = \left(\frac{\cos \theta + \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \alpha} \right)^2 E_0 = KE_0, \quad (1)$$

где E_0 и E_1 — энергии бомбардирующих и обратнорассеянных ионов соответственно, $\alpha = M_1/M_0$ — отношение масс атома поверхности (Cu) и первичного иона (^{16}O), K — кинетический фактор. В условиях нашего эксперимента ($\theta = 120^\circ$, $\alpha = 3.97$) кинетический фактор равен ~ 0.46 , что примерно соответствует на шкале энергий максимуму энергетического спектра ионов $^{16}\text{O}^-$.

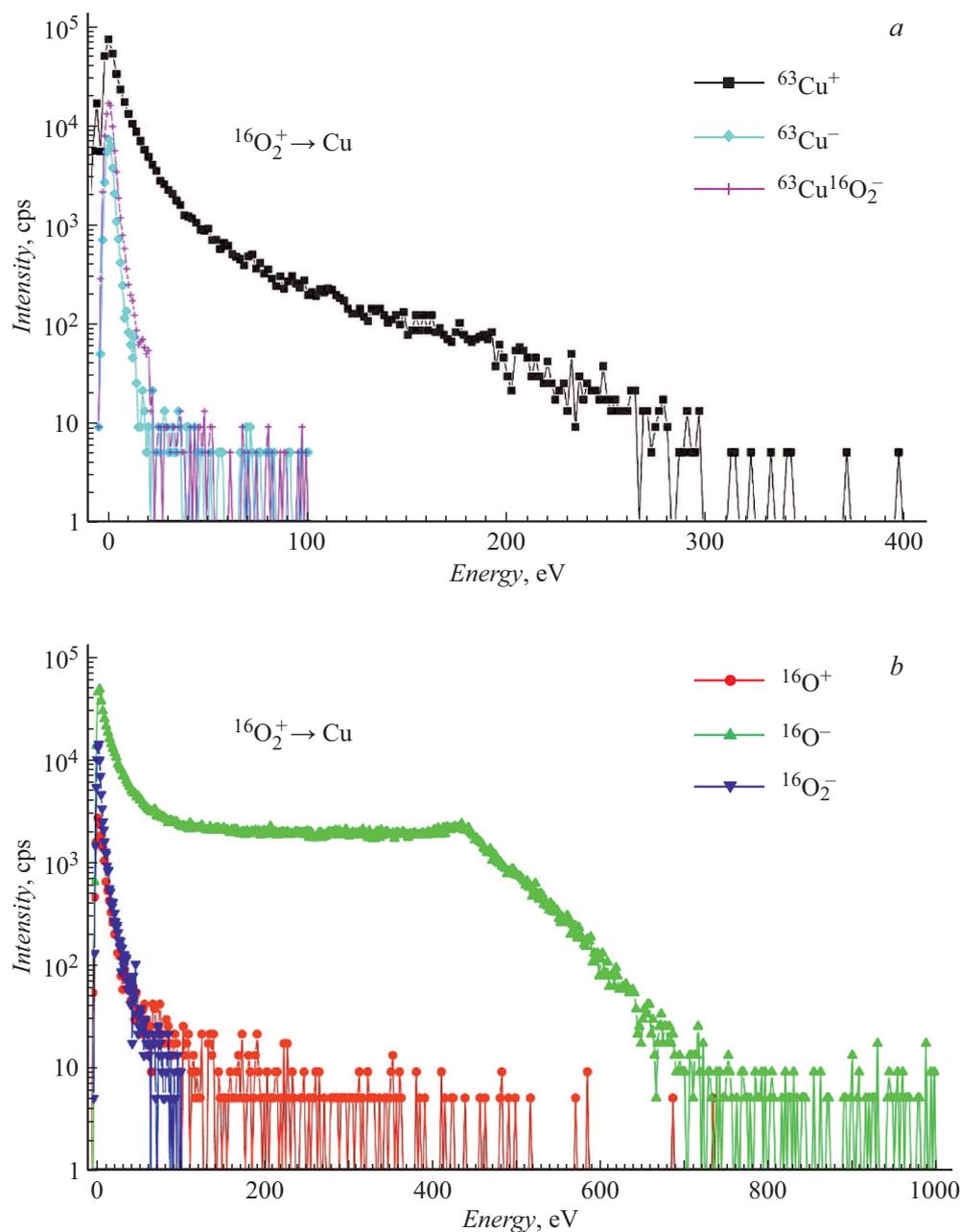


Рис. 2. Энергетические спектры: *a* — распыленных ионов, содержащих медь; *b* — распыленных ($^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{O}^-$ и $^{16}\text{O}_2^-$) и рассеянных ($^{16}\text{O}^-$) ионов кислорода.

Таким образом, при бомбардировке поверхности меди положительно заряженными молекулярными ионами кислорода происходит одновременно несколько взаимосвязанных процессов: 1) распыление материала мишени, сопровождаемое эмиссией положительно и отрицательно заряженных ионов меди; 2) распыление из поверхностного ионно-индуцированного слоя оксидов меди кислородсодержащих атомов и молекул, сопровождаемое образованием ионов обеих полярностей; 3) интенсивное упругое и неупругое рассеяние бомбардирующих ионов кислорода, сопровождаемое процессами перезарядки, т. е. образованием отрицательных атомных ионов

кислорода за счет возможности многоканального захвата электронов из валентной зоны и зоны проводимости меди. Важно отметить, что рассеяние положительно заряженных ионов кислорода на уровне чувствительности нашей аппаратуры не наблюдалось.

Благодарности

Один из авторов (А.Б. Толстогузов) выражает благодарность С. Pagura (CNR-IENI, Padua, Italy) за возможность проведения экспериментальных исследований в его лаборатории.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends* (Wiley, N.Y., 1987).
- [2] Е.С. Машкова, В.А. Молчанов, *Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел* (Энергоатомиздат, М., 1995).
- [3] H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, *Surf. Sci. Rep.*, **62** (3), 63 (2007). DOI: 10.1016/j.surfrep.2006.12.002
- [4] M. Maazouz, L. Guillemot, T. Schlatholter, S. Ustaze, V.A. Esaulov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **125** (1-4), 283 (1997). DOI: 10.1016/S0168-583X(96)00807-5
- [5] M. Maazouz, L. Guillemot, V.A. Esaulov, D.J. O'Connor, *Surf. Sci.*, **398** (1-2), 49 (1998). DOI: 10.1016/S0039-6028(98)80010-1
- [6] C. Auth, A.G. Borisov, H. Winter, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (12), 2292 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.2292
- [7] Z. Zong, H. Zhou, B. Jin, X. Zhang, G. Wang, L. Zhou, X. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **124** (33), 18054 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04040
- [8] A. Tolstogousov, S. Daolio, C. Pagura, C.L. Greenwood, *Int. J. Mass Spectrom.*, **214** (3), 327 (2002). DOI: 10.1016/S1387-3806(02)00523-7
- [9] M.W. Thompson, *Phil. Mag.*, **18** (152), 377 (1968). DOI: 10.1080/14786436808227358
- [10] *Sputtering by particles bombardment. Issue III. Characterization of sputtered particles, technical applications*, ed. by R. Behrisch, K. Wittmaack (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [11] <http://www.srim.org/> (дата обращения 20.11.2021).
- [12] <https://www.nuclear-power.com/copper-affinity-electronegativity-ionization/> (дата обращения 20.11.2021).