

用能化电子效应考察二次离子的发射机理

朱昂如 吴西林

(复旦大学现代物理研究所)

1983年12月19日收到

提 要

用能化电子改变样品的表面势,测量多种二次离子产额的能谱,发现在通常条件下,特别当存在氧增强发射时,离子的存活几率不为共振电子隧道效应所影响. 动力学参量的数据表明,决定离子产额的表面势是高度局域的. 并可推论电子束照射对二次离子质谱的定量分析可起有益的效用.

一、引 言

二次离子质谱(SIMS)在表面研究中占有独特的地位,然而作定量分析时长期存在困难. 实践中即使采用经验方法,标准试样的标定仍是较大的问题. 因此有必要进一步了解二次离子的发射机理,这对离子溅射技术的应用也会有帮助.

目前主要存在两种有争议的机理,一是原子碰撞的电子激发过程^[1],一是原子-表面的共振电子隧道过程^[2,3]. 最近报道了共振电子隧道效应的直接证明^[4],该实验利用淀积原子的不同覆盖度以控制功函数的变化. 本实验为了避免附加原子与衬底原子间的复杂效应,采用新的途径实现功函数的改变. 通过能化电子照射样品,从而改变样品表面的电荷密度,最终导致表面势的变化. 入射电子能量足够高时,与原子的相互作用相应减弱,从而在相当深度内,具有自由电子的性质,因此可排除复杂的作用. 鉴于功函数定义往往含有平均场的意义,尽管局域密度泛函理论可得出功函数的空间分布,但实验得出的仍是平均值. 为此采用表面势函数这一名称代替常用的功函数. 为了全面考察二次离子发射随表面势的变化,测量了产额的能量谱,以便作积分产额的比较. 能谱还用来研究碰撞激发机理. 根据简单的碰撞级联模型^[5,6],二次离子的能量分布可表示为

$$I/E \propto (E + E_b)^{-(n+1)},$$

其中 I 是具有能量为 E 的二次离子的计数, E_b 为离子逸出表面时需克服的表面势垒.

二、实 验

实验在多功能表面分析系统(VG公司的ESCALAB 5)上进行. 普通的 Ar^+ 枪在SIMS常规分析的范围内使用,束斑直径约为3mm. 完全散焦的俄歇电子枪用作入射电子源. 一般质量的四极质谱计用作质量分析. 能量分析通过加装的样品偏压设置来实现. 背景真空度优于 1×10^{-9} Pa. 对 $\text{Al}(111)$ 和 $\text{p-Si}(111)$ 面的多种二次离子品种作

了产额谱测定。由于能谱的主要信息在低能端,所以仅测量了 20eV 范围内的离子产额。由于质谱计存在抽取场,较低能量的产额受到较多的放大。由表面势的变化导致抽取场的相应变化,完全被样品偏压所补偿,从而避免了产额谱的相应畸变。

三、结果与讨论

二次离子发射在没有电子照射与有电子照射时的典型能谱如图 1 所示。电子照射对能谱的最明显的效应是谱的位移。这种位移直接反映表面势的变化。对同一样品中不同元素或化合物的能谱位移量与入射电子的束流强度有线性关系。只在低电子束流时,欧

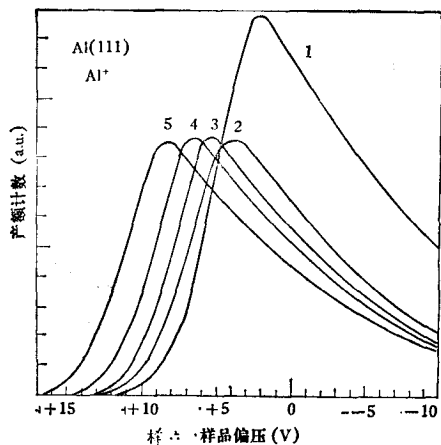


图 1 Al(111) 面发射的 Al^+ 的能谱 初级 Ar^+ 离子能量 $E_{Ar^+} = 3.5keV$, 初级 Ar^+ 离子流 $I_{Ar^+} = 50nA$; 电子束能量 $E_e = 4.1keV$, 电子流 $I_e(\mu A)$ 各为 1=0; 2=0.22; 3=6.20; 4=19.85; 5=38.60

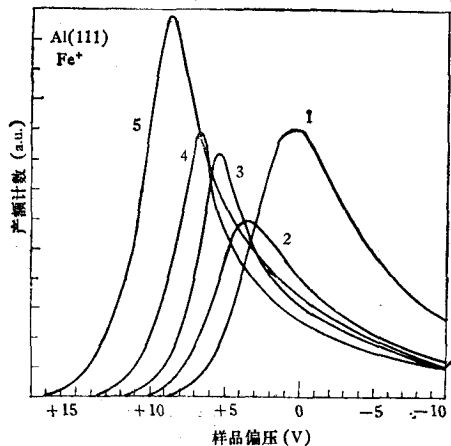


图 2 Fe^+ 的能谱 $E_{Ar^+} = 2.5keV$, $I_{Ar^+} = 50nA$; $E_e = 4.1keV$, $I_e(\mu A)$ 各为 1=0; 2=0.50; 3=6.55; 4=25.23; 5=44.37

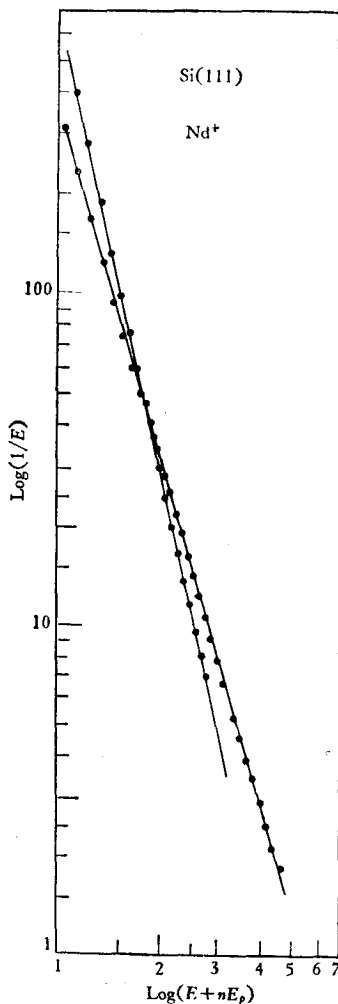


图 3 二次离子发射的动力学曲线 1 为无电子辐照, 得出 $E_p = 3.0eV$, $n = 2.5$; 2 为有电子辐照, 得出 $E_p = 2.5eV$, $n = 3.4$

姆定律被破坏。

Al(111) 面发射的 Al^+ 能谱表明, 不论是能量分辨的还是能量积分的产额都不随表面势的改变而有实质性的变化。这一结果可解释为在我们的实验条件下, 功函数总是大于电离电位, 所以共振电子隧道效应已不再影响离子的存活几率, 从而产额保持不变。出现表观的产额减少是由于照射电子造成的直接中和效应。确实测到中性 Al 粒子的产额有相应的增加。

对样品中存在的少数(杂质)元素, 例如 Na^+ , Mg^+ 或 Fe^+ , 测得的能谱变化完全不同于基体元素 Al^+ 或 Al_2^+ 等的结果。 Fe^+ 的能谱示于图 2 中。谱峰高度随表面势作明显变化, 谱形也有相应的改变, 但积分产额的变化却小得多。

上述结果在定量上和定性上都不能用电子隧道作用加以解释。它们清晰地表明二次离子的产额与发射粒子所处的局域势有关, 可以认为高度局域的表面势是以原子尺度变化着的。除非有某种途径能知道局域势, 否则我们无法确定电子隧道效应在二次离子发射中究竟有多大作用。本实验也揭示 SIMS 中著名的基体效应或化学效应的物理本质。

为了考察电子照射对离子发射在动力学方面的效应, 利用测得的能谱来确定动力学参量 E_p (能谱的峰值能量 = E_b/n) 和 n 值。测得的能谱虽有质谱计抽取场的放大效应, 但在满足 $\log I/E$ 和 $\log(E + E_b)$ 的严格线性关系时, 可唯一地定出 E_p 和 n 值, 而且这些参量对发射离子的环境作出灵敏的反应。典型曲线示于图 3。

由 Al(111) 面发射的 Al^+ 在不同电子束流强度照射下, 得出的动力学参量列于表 1 中。

表 1 Al^+ 的有关数据 ($E_{A_1^+} = 2.5\text{keV}$, $I_{A_1^+} = 50\text{nA}$, $E_e = 4.1\text{keV}$)

实 验	序 号	1	2	3	4	5
电子束流	$I_e(\mu\text{A})$	0	18.2	26.1	36.9	44.3
表面势变化	$\Delta V(\text{eV})$	0	2.6	2.8	4.6	5.0
谱峰能量	$E_p(\text{eV})$	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	n	3.0	2.1	2.0	2.0	2.0
	$E_b(\text{eV})$	7.4	5.4	5.0	5.2	5.0
积分产额	$Y_i(\text{a. u.})$	1.39	0.56	0.53	0.58	0.46
产额比值	Y_i/Y_1	1	0.40	0.38	0.42	0.33

表 2 p-Si(111) 发射的各种离子的动力学参量

离 子 品 种		Si^+	Si_2^+	Na^+	K^+	O^-	Cl^-	F^-
无电子照射	$E_p(\text{eV})$	2.0	2.0	3.0	6.0	1.6	2.0	2.2
	n	3.1	4.5	2.5	3.4	1.4	2.9	2.8
	$E_b(\text{eV})$	6.2	9.0	7.5	20	2.2	5.8	6.2
有电子照射	$E_p(\text{eV})$	2.0	2.0	2.5	5.5	2.0	2.5	1.7
	n	3.0	2.9	3.4	6.2	1.5	3.5	1.2
	$E_b(\text{eV})$	6.0	5.8	8.5	34	3.0	8.8	2.0
表面势变化	$\Delta V(\text{eV})$	6.0	7.6	5.7	5.6	5.7	5.5	5.6
照射电子束流	$I_e(\mu\text{A})$	45.6	51.3	48.0	41.8	55.3	48.8	49.8

上述数据表明动力学参量虽然得自质朴的离子发射模型,它们仍可灵敏地反映发射过程的差异。

对于 *p* 型半导体 Si(111) 面的二次离子发射也有与 Al(111) 相似的结果。不同的正负离子得出的结果列于表 2。

其中 K^+ 的结果暗示这一品种的离子可能是碳氢分子的离子。

——上述数据虽只有相对的意义,由于在相同条件下,不同离子品种的 Eb 有很大差异,足以表明单一的体系功函数不能反映发射粒子的原子环境,并决定其发射产额。

四、结 语

本实验用能化电子改变体系的表面电荷密度以控制表面势函数的变化,从而避免用附加原子改变功函数时可能招致的复杂效应(基体效应或化学效应等),从所得结果可得出下述认识:

(1) 影响二次离子发射的表面势函数不同于作为平均场的功函数。特别是独立测定的功函数无法反映离子发射过程中的局域表面势函数。原则上,表面势函数受到初级离子的扰动而有相应的变化。

(2) 与离子发射有关的表面势函数是高度局域的,它由原子尺度的短程相互作用所决定,但不是简单的双原子分子型的势函数。

(3) 原则上在离子发射过程中,电子隧道效应对产额有一定作用。从我们的实验可知,在通常条件下,特别存在氧增强发射时,电子隧道效应不会降低离子的存活几率。

(4) 由于电子束照射能有效地消除初级离子引起表面势函数的变化,可以推想它对低浓度成份的 SIMS 定量分析能提高其正确性。这不仅对绝缘体样品分析是必要的,也有益于半导体和金属样品的分析。但这类补偿必须是适度的。

(5) 电子束照射对二次离子发射还有其它有趣的现象,它们不同于组份分析的信息,有待进一步研究。

本工作得到王迅同志的热情支持和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Z. Šroubek, K. Žďanský and J. Zavadil, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 580.
- [2] A. Blandin, A. Nourtier and D. W. Hone, *J. Phys. (Paris)*, **37**(1976), 369.
- [3] J. K. Nørskov and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 5661.
- [4] Ming L. Yu and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 127.
- [5] M. W. Thompson, *Phil. Mag.*, **18**(1968), 377.
- [6] P. Sigmund, "Sputtering by Bombardment Particle I" R. Behrisch *et al.* eds., Springer, Heidelberg (1981), p. 9.

THE MECHANISM OF THE SECONDARY ION EMISSION INVESTIGATED BY THE EFFECT OF ENERGETIC ELECTRONS

ZHU ANG-RU WU XI-LIN

(Modern Physics Institute, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The surface potential of the sample was changed by the irradiation of energetic electrons. The energy spectra of varieties of sputtered ion species were measured with different surface potential. It was found that under conventional condition, particularly when there was oxygen enhanced emission, the resonant electron tunneling would not reduce the survival probability of sputtered ions. The energy spectra were also used to investigate the dynamic aspect of the ion emission. The dynamic parameters indicated that the surface potential which the ion yield depended on was highly localized. In addition, the electron irradiation could be helpful in improving the quantitative analysis of the SIMS even for metals.