

低速分子离子在固体电子气中的 散射与能量损失*

王友年 马腾才

大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116023

1993年6月2日收到

利用量子力学中的电子-分子散射理论,研究了低速双原子分子离子在固体电子气中的散射与能量损失,重点讨论了两离子之间的干扰效应对能量损失的影响.根据原子的independent particle-model (IPM) 势和变相法,确定了单原子离子的散射相移和阻止本领,并与非线性密度泛函理论的结果进行了比较.

PACC: 6180M;3480B

一、引言

研究分子离子与固体材料的相互作用过程对离子束材料表面改性技术的应用有着重要的意义.在等离子体源离子注入技术中^[1],注入到工作表面上的离子大部分是分子离子,如 N_2^+ .对原子离子与固体表面的相互作用过程,如能量损失和射程分布,已经做过详细的研究^[2,3],但对大离子团与固体表面的相互作用过程研究较少.离子团在固体中的能量损失主要用于激发固体中的价电子气.由于离子团中各离子产生的电激发相互干扰,使得离子团的能量损失明显地不同于各个独立离子的能量损失之和,这种差别被称为“vicinage”效应.

Brandt 等人最早从理论和实验上研究了氢离子团 H_n^+ 和 H_2^+ 在固体中的能量损失^[4].Arista 等人亦都做过类似的研究^[5].Ray 等人^[6]测量了大的氢离子团 H_n^+ ($n = 2-25$)的能量损失.对于氢离子团,可以被看作为一系列的点电荷的集合.而在离子束材料表面改性技术中,所涉及到的是一些重原子组成的分子离子,如 N_2^+ , CO^+ 和 BF_2^+ 等.这时离子团中的重离子可以捕获固体中的价电子,具有一定的电荷空间分布.最近我们在线性介电响应理论框架内研究了重原子组成的分子离子在固体中的能量损失^[7].结果表明:对于高速分子离子,理论结果与 Steur 等人的实验结果^[8]符合得较好.

本文将采用量子力学中的电子-分子散射理论,研究低速分子离子在固体电子气中的散射过程及能量损失中的 vicinage 效应.

* “863”高技术青年基金及中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室资助的课题.

二、理论模型

考虑一个双原子离子团以速度 v 在密度为 n_0 的均匀固体价电子气中运动, 离子团中两个离子的原子序数相同 (设为 z_1), 且相距为 R , 如果离子团的速度 v 远小于电子气的 Fermi 速度 v_F , 则那些位于 Fermi 面上的电子将被离子势场所散射, 从而对离子团的运动产生阻力. 电子气对离子团的阻止本领为^[9]

$$\frac{dE}{dx} = n_0 m_e v_F v \int_0^\pi (1 - \cos \theta) d\sigma(\theta, k_F), \quad (1)$$

其中 m_e 是电子的质量, k_F 是 Fermi 波数, $d\sigma(\theta, k_F)$ 是微分截面.

根据量子力学中的电子-分子散射理论^[10], 对于一个随机取向的双原子离子团, 其微分截面为

$$d\sigma(\theta, k_F) = 2|f(\theta)|^2 \left(1 + \frac{\sin kR}{kR}\right) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (2)$$

其中 $f(\theta)$ 是单个离子的散射幅值, $k = 2k_F \sin \frac{\theta}{2}$ 是动量传输. 在分波展开中, 散射幅值可以表示为

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik_F} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1)(e^{i\delta_L} - 1)P_L(\cos \theta), \quad (3)$$

其中 δ_L 是 Fermi 面上的相移, $P_L(\cos \theta)$ 是 Legendre 级数. 利用如下公式^[11]:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi (1 - \cos \theta) |f(\theta)|^2 2\pi \sin \theta d\theta \\ &= \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\delta_L - \delta_{L+1}), \end{aligned} \quad (4)$$

并将(2)式代入(1)式, 可得下式:

$$\frac{dE}{dx} = 2S_e [1 + g(R)], \quad (5)$$

其中

$$S_e = n_0 m_e v_F v \cdot \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\delta_L - \delta_{L+1}) \quad (6)$$

是单个离子的阻止本领, 而

$$g(R) = \frac{1}{W} \int_{-1}^1 (1-t) H(t) \frac{\sin[\sqrt{2(1-t)}k_F R]}{\sqrt{2(1-t)}k_F R} dt \quad (7)$$

是 vicinage 函数, 它反映了离子团中两个离子产生的电激发相互干扰对阻止本领的影响. 在(7)式中, W 和 $H(t)$ 的表示式分别为

$$W = 8 \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\delta_L - \delta_{L+1}), \quad (8)$$

$$H(\epsilon) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (2L+1)(2n+1)B(\delta_L, \delta_n)P_L(\epsilon)P_n(\epsilon), \quad (9)$$

其中

$$B(\delta_L, \delta_n) = 1 - \cos(2\delta_L) - \cos(2\delta_n) + \cos[2(\delta_L - \delta_n)]. \quad (10)$$

由(7)式可以看出,当团中两个离子相距较远时,即 R 趋于 ∞ ,有 $g(R)$ 趋于零,它表示两个离子产生的干扰消失,(5)式成为两个独立运动离子的阻止本领之和:

$$\frac{dE}{dx} = 2S_e. \quad (11)$$

另外在 s 分波($L=0$)近似下,有 $W = 8 \sin^2 \delta_0$ 和 $H(\epsilon) = 2(1 - \cos 2\delta_0)$ 。(7)式变为

$$\begin{aligned} g(R) &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (1-t) \frac{\sin[\sqrt{2(1-t)}k_F R]}{[\sqrt{2(1-t)}k_F R]} dt \\ &= j_0(k_F R) - j_1(k_F R), \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $j_0(k_F R)$ 和 $j_1(k_F R)$ 分别是零阶和一阶球 Bessel 函数。(12)式即为 Nagy 等人的结果^[12]。

三、数值结果

计算分子离子的电子阻止本领,关键是确定原子离子的散射相移 δ_L 。Echenique 等人^[11,13]采用自洽的非线性密度泛函理论(简称 DFT)研究了原子离子在固体电子气中的散射过程与能量损失。DFT 给出的相移较精确地满足 Friedel 求和规则^[14]:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{L=0}^{\infty} (2\delta_L + 1) = Z_1, \quad (13)$$

但计算过程极为复杂。

本文借助 Green 等人^[15]提出的 IPM 势,可以较简单地计算出原子离子在电子气中的散射相移。原子的 IPM 势的形式为

$$V(r) = -\frac{Z_1 e^2}{r} \left(\frac{1}{1+HT} \right), \quad (14)$$

其中 $H = (Z_1 - 1)^{0.4}$, $T = \exp(r/da_0 - 1)$, $a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{cm}$ 是 Bohr 半径, d 是一个参数,由 Hartree-Fock-Slater 本征函数和本征值确定^[15]。

在先前的工作中^[16,17],我们曾采用 Calogero 的变相法^[18]确定相移。在该方法中,引入相移函数 $\delta_L(r)$,并定义

$$\delta_L = \delta_L(r)|_{r \rightarrow \infty}, \quad (15)$$

则 $\delta_L(r)$ 满足如下—阶非线性微分方程:

$$\frac{d\delta_L(r)}{dr} = -\frac{2m_e}{\hbar} \frac{V(r)}{k_F} (k_F r)^2 [\cos \delta_L(r) j_L(k_F r) - \sin \delta_L(r) n_L(k_F r)]^2, \quad (16)$$

其中 $j_L(k_F r)$ 和 $n_L(k_F r)$ 分别是球 Bessel 函数和诺伊曼 Bessel 函数, \hbar 是 Planck 常数。方程(16)的边界条件是 $\delta_L(0) = 0$ 。

引入描述电子气密度 n_0 的无量纲参量,

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi n_0 a_0^3} \right]^{1/3}, \quad (17)$$

则 Fermi 波数和 Fermi 速度可表示成

$$k_F = \frac{1.92}{r_s a_0}, \quad v_F = \frac{1.92 v_0}{r_s},$$

其中 $v_0 = 2.18 \times 10^8 \text{cm/s}$ 是 Bohr 速度。对于金属和半导体材料, r_s 的取值范围是 1.48(Au)—5.8(Cs)。单个原子离子的阻止本领(6)式可以写成

$$S_e = 51.4 \left(\frac{v}{v_0} \right) Q (\text{eV}/\text{\AA}), \quad (18)$$

其中

$$Q = \frac{1.563}{r_s^3} \sum_{L=0}^{\infty} (L+1) \sin^2(\delta_L - \delta_{L+1}) \quad (19)$$

是无量纲的阻止截面。

图 1 示出不同的原子离子 ($Z_1 = 4-18$) 在电子气 ($r_s = 2$) 中的阻止截面 Q , 其中实线是本文的结果, 虚线是 Puska 和 Nieminen 采用 DFT 计算的结果^[1]。可以看出, 两种方法得到的结果符合得较好。此外, 阻止截面 Q 随 Z_1 的变化呈明显的振荡性, 这种“ Z_1 振荡”行为是与入射离子的壳层结果有关。图 2 示出阻止截面 Q 随电子气密度参数 r_s 的变化行为。

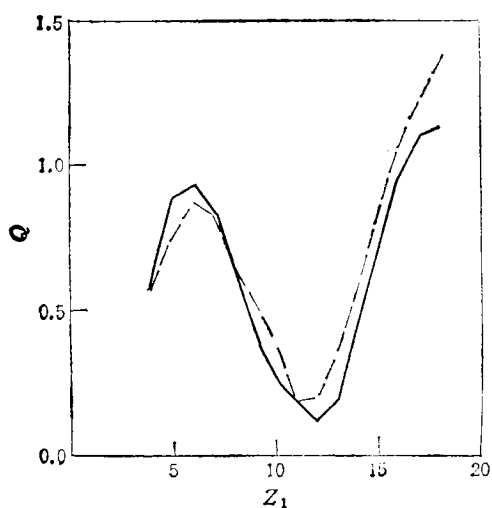


图 1 无量纲阻止截面 Q 的值随原子序数 Z_1 的变化 $r_s = 2$; 实线是本文的结果; 虚线是 DFT 的结果^[1]

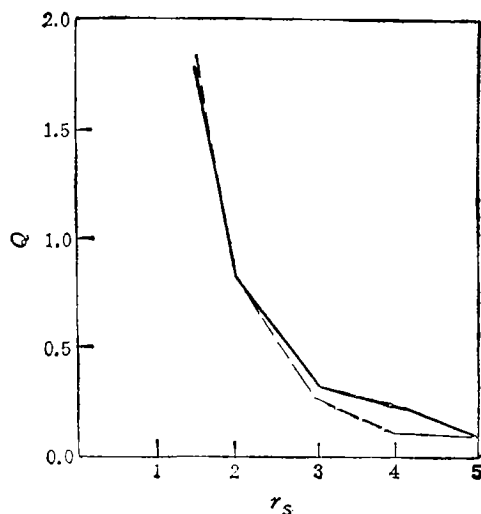


图 2 无量纲阻止截面 Q 的值随电子气密度参数 r_s 的变化 $Z_1 = 7$; 其它说明同图 1

图 3 示出在不同密度参数 r_s 下, 氮分子离子 N_2^+ 的 vicinage 函数 $g(R)$ 随分离距离 R 的变化。图 3 中的计算结果是在 $R > 2a_0$ 的情况下得到的(键长 R_0 是 $2.109a_0$)。由图 3 可看出, 两离子之间的干扰效应在较小的 R 值处比较强, 而且 r_s 的值越大, 干扰效

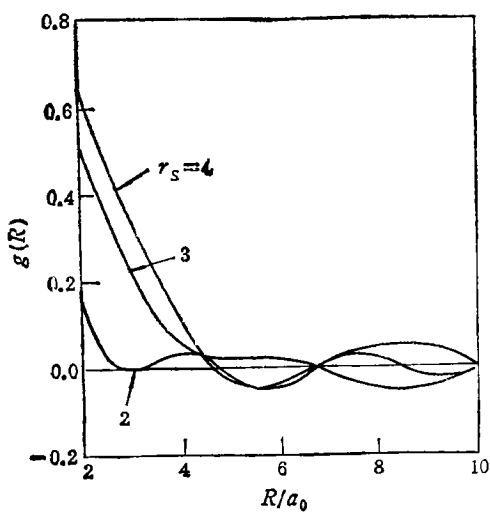


图3 对于不同的 r_s 值,氮分子离子的 vicinage 函数 $g(R)$ 随分离距离 R 的变化 $Z_1 = 7$

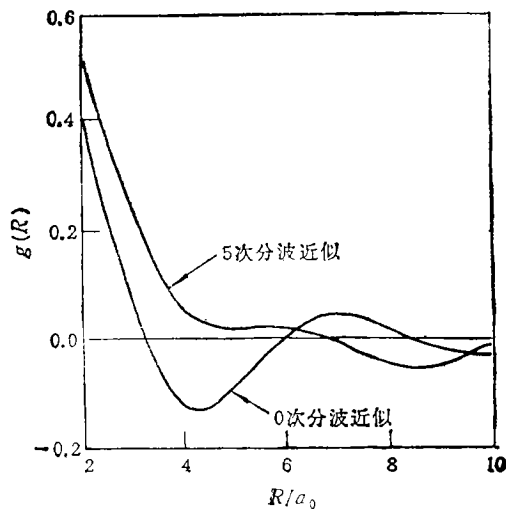


图4 不同的分波近似对 N_2^+ 的 vicinage 函数的影响 $r_s = 3; Z_1 = 7$

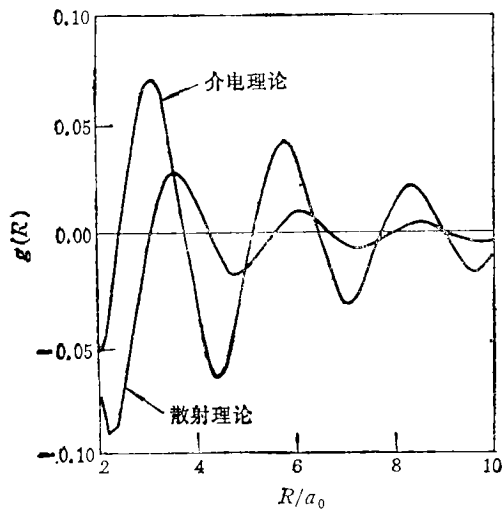


图5 对于低速 N_2^+ 的 vicinage 函数 $g(R)$, 散射理论同介电理论比较 $Z_1 = 7; r_s = 1.5$

应越强。

我们还考查了不同的分波近似对 vicinage 函数的影响。图4 示出在零次分波 ($L = 0$) 和五次分波 ($L = 0-5$) 近似下 N_2^+ 的 vicinage 函数, 与 Nagy 等人^[12]采用 s 分波近似计算结果有明显的差异。

我们曾在线性介电响应理论框架内研究了重原子组成的双原子分子离子的阻止本领^[1], 并在低速情况下 ($v \leq v_F$) 得到了 vicinage 函数的解析表示式。其主要缺点是反映不出阻止本领随 Z_1 变化的振荡行为。经过数值计算可以发现: 对于较大的 r_s 值, 本文的方法与线性介电理论给出的 vicinage 函数 $g(R)$ 的值几乎没有差别, 但对较小的 r_s 值, 却有一定的差别, 见图5。

以上处理没有考虑多重散射效应对离子团能量损失的影响,因此仅适用于键长 R_0 大于原子势屏蔽长度的情况。此外,尚未见到有关低速($v \leq v_F$)重原子分子离子的阻止本领的实验数据,因此本文的结果有待于实验结果的验证。

- [1] J. R. Cornad, S. Baumann, R. Fleming and G. P. Meeker, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 1707.
- [2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ion in Solids*, Pergamon, New York, (1985).
- [3] 王友年,马腾才,科学通报,**37**(1992),2130.
- [4] W. Brandt, A. Ratkowski and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1325.
- [5] N. R. Arista, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 1.
- [6] E. Ray, R. Kirsch, H. H. Mikkelsen, J. C. Poizat and J. Remilieux, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B69**(1992), 133.
- [7] Y. N. Wang and T. C. Ma, *Phys. Lett.*, **A178**(1993), 209.
- [8] M. F. Steuer, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, E. A. Johnson and B. J. Zabransky, *Nucl. Instrum. and Methods*, **194**(1982), 227.
- [9] 汤家镛,张祖华,离子在固体中的阻止本领、射程和沟道效应,原子能出版社,北京,(1988),第82至96页.
- [10] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, McGraw, Singapore, (1965), p. 194—209.
- [11] P. M. Echenique, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B27**(1987), 256.
- [12] I. Nagy, A. Arnau and P. M. Echenique, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B48**(1990), 54.
- [13] P. M. Echenique, R. M. Nieminen, J. C. Ashley and R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, **A33**(1986), 897.
- [14] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, New York, (1963).
- [15] A. E. S. Green, D. L. Sellin and A. S. Zachor, *Phys. Rev.*, **184**(1969), 1.
- [16] Y. N. Wang, T. C. Ma and Y. Gong, *Phys. Lett.*, **A167**(1992), 287.
- [17] 王友年,马腾才,宫野,大连理工大学学报,**33**(1993),105.
- [18] F. Calogero, *Variable Phase Approach to Potential Scattering*, Academic Press, New York,(1967).
- [19] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6121.

SCATTERING AND ENERGY LOSS FOR SLOW MOLECULAR IONS IN ELECTRON GASES IN SOLIDS

WANG YOU-NIAN MA TENG-CAI

Key National Laboratory of Material Modification by Beam Three,
Dalian University of Technology, Dalian 116023

(Received 2 June 1993)

ABSTRACT

With the theory of electron-molecule scattering, we have investigated the scattering and energy loss for slow diatomic molecular ions in electron gases in solids and discussed the influence of the coherence effects between two ions to the energy loss. The scattering phase shifts are calculated using atomic IPM potential and the variable phase method. The stopping powers for atomic ions are compared with the results given by the nonlinear density-functional theory.

PACC: 6180M; 3480B