

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Диагностика поверхности методом спектроскопии
обратно рассеянных ионов низких энергий

А.Б. Толстогузов, П.Ю. Бабенко, А.Н. Зиновьев

Представлен обзор физических процессов, лежащих в основе метода обратно рассеянных ионов инертных газов (LEIS/СОРИНЭ) в диапазоне низких энергий (0,5–5 кэВ), и аппаратной реализации этого метода. Обсуждаются особенности диагностики поверхности методом LEIS/СОРИНЭ, включая расшифровку энергетических спектров, количественный элементный анализ и возможности изучения структуры поверхности, потенциала взаимодействия частица – поверхность и наличия кластеров в твёрдых растворах. Представлены программные коды для компьютерного моделирования процессов взаимодействия ионов с поверхностью. Показаны преимущества энерго-масс анализа рассеянных ионов, рассмотрено применение ионного рассеяния в современных ионных микроскопах, обсуждается рассеяние ионов инертных газов в диапазоне гипертермальных энергий. Дан обзор основных областей применения LEIS/СОРИНЭ для анализа поверхности и приповерхностных слоёв различных материалов и приборов, оценены перспективы дальнейшего развития метода обратно рассеянных ионов низких энергий.

Ключевые слова: диагностика поверхности, ионное рассеяние, нейтрализация, распыление, быстрые ионизованные атомы отдачи, энерго-масс анализ, гипертермальные энергии, ионные микроскопы

PACS numbers: 34.35. + a, 68.49.Sf, 79.20.Rf

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040043>

Содержание

1. Введение (48).

2. Теоретические основы метода LEIS/СОРИНЭ (51).

2.1. Основные кинематические формулы. 2.2. Количественный элементный анализ методом LEIS/СОРИНЭ. 2.3. Преимущества использования ионов инертных газов. 2.4. Влияние многократного рассеяния и неупругости соударений на спектры рассеянных ионов. 2.5. Оценка элементной чувствительности и разрушения поверхности первичными ионами. 2.6. Особенности диагностики поверхности методом LEIS/СОРИНЭ. 2.7. Компьютерное моделирование процессов взаимодействия ионов с поверхностью.

3. Аппаратура для метода LEIS/СОРИНЭ (61).

4. Применение метода обратно рассеянных ионов низких энергий для решения прикладных и фундаментальных задач (63).

4.1. Элементный и химический анализ состава поверхности и приповерхностных слоёв различных материалов и приборов. 4.2. Аналитические возможности спектроскопии быстрых атомов отдачи. 4.3. Определение потенциала взаимодействия частица – поверхность. 4.4. Определение структуры и характеристик поверхности.

5. Рассеяние ионов инертных газов в диапазоне гипертермальных энергий (72).

6. Некоторые перспективные направления развития метода LEIS/СОРИНЭ (74).

6.1. Энерго-масс анализ. 6.2. Ионная микроскопия.

7. Заключение (78).

Список литературы (79).

А.Б. Толстогузов^(1, 2, 3, *), П.Ю. Бабенко⁽⁴⁾, А.Н. Зиновьев⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина,

ул. Гагарина 59/1, 390005 Рязань, Российская Федерация

⁽²⁾ Zhuhai Tsinghua University Research Institute Innovation Center, 519000 Zhuhai, China

⁽³⁾ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

⁽⁴⁾ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: (*) tolstoguzov52@mail.ru

Статья поступила 13 января 2025 г.,
после доработки 23 сентября 2025 г.

1. Введение

Наука о поверхности, и особенно её прикладные направления, начали бурно развиваться с середины 1960-х гг. В основу были положены передовые на тот момент достижения эмиссионной электроники, физики твёрдого тела, вакуумной техники и радиоэлектроники. Стимулами развития стали стремление к более полному удовлетворению растущих потребностей производителей полупроводниковых и микроэлектронных приборов, термоэлектронных эмиттеров, разработка новых типов тонкоплёночных покрытий и эффективных катализаторов, а позднее — биомедицинских технологий. В это же время появился термин "диагностика поверхности" и сформировался комплекс физических методов, позволяющих в

условиях высокого и сверхвысокого вакуума анализировать элементный состав поверхности и приповерхностного слоя, определять их структуру и электронные свойства. Такие методы в основном базировались на взаимодействии электронов, фотонов и атомных частиц (ионов, нейтральных атомов и молекул) с поверхностью. В качестве полезного сигнала регистрировался либо "отклик" поверхности на такое взаимодействие, например в результате её распыления, либо изменение характеристик первичных (зондирующих) частиц, в первую очередь энергии, после взаимодействия с поверхностью. Немаловажную роль в становлении методов диагностики поверхности сыграли ведущие зарубежные фирмы-производители сложного аналитического оборудования, такие как Varian, Perkin Elmer, Physical Electronics, Thermo Fisher Scientific и многие другие, которые в кратчайшие сроки смогли разработать и наладить серийное производство различных установок, в том числе multifunctionальных.

В настоящем обзоре речь пойдёт о спектроскопии ионного рассеяния (англ. Ion Scattering Spectroscopy, ISS) — методе, основанном на обратном рассеянии (отражении) ионов от атомов поверхности. Отметим, что у данного метода есть несколько названий, которые используются как в русскоязычной, так и в международной (англоязычной) научной литературе. Следуя рекомендации французского философа и математика Рене Декарта, а именно: *"Определив точно значения слов, вы избавите человечество от половины заблуждений"* (перевод цитаты из книги "Правила для руководства ума" [1]), — попробуем уточнить/систематизировать названия этого метода для дальнейшего использования в нашем обзоре.

Прежде всего отметим, что в зависимости от энергии первичных ионов методы ионного рассеяния делятся на рассеяние ионов низких, средних и высоких энергий. В диапазоне низких энергий — обычно 0,5–5 кэВ — основным названием является англоязычное Low Energy Ion Scattering (LEIS), иногда LEISS (добавка англ. Spectroscopy) [2], т.е. рассеяние низкоэнергетических ионов, которое в последнее время дополнилось приставкой HS (англ. High Sensitive, HS-LEIS) [3] — высокочувствительный метод рассеяния низкоэнергетических ионов. В русскоязычной научной литературе использовались названия ионно-рассеивательная спектроскопия (ИРС) [4], спектроскопия обратного рассеянных ионов низких энергий (СОРИНЭ) [5] и рассеяние медленных ионов (РМИ) [6]. Средние энергии (50–500 кэВ) — это MEIS (англ. Medium Energy Ion Scattering) [7, 8], в русскоязычной литературе — спектроскопия рассеяния ионов средних энергий (СРИСЭ) [9]. И, наконец, рассеяние ионов высоких энергий (свыше 500 кэВ), которое у нас называется резерфордским обратным рассеянием (POP) [10], а за рубежом RBS (англ. Rutherford Backscattering Spectrometry) [11]. Отметим, что значения диапазонов энергий для перечисленных выше методов у разных авторов могут незначительно отличаться.

Каждый из перечисленных методов имеет свои особенности, связанные с процессами взаимодействия ионов с поверхностью (актами рассеяния), интерпретацией результатов измерений и аппаратной реализацией. Для обоснования выбора диапазонов энергий иногда используют сравнение скоростей первичных ионов и электронов в твёрдом теле: LEIS — скорость первичных ионов меньше скорости электронов (преобладает упругое рас-

сеяние), MEIS — скорость ионов примерно совпадает со скоростью электронов (неупругое рассеяние) и RBS — скорость ионов выше скорости электронов (взаимодействие ядер).

Теперь конкретно, о чём пойдёт речь в данном обзоре. Мы не будем касаться рассеяния ионов средних и высоких энергий, а будем рассматривать только низкоэнергетическое ионное рассеяние, используя для обозначения этого метода аббревиатуры LEIS и СОРИНЭ. Причём в первую очередь нас будет интересовать рассеяние положительных ионов инертных (благородных) газов, хотя без внимания не останется рассеяние ионов щелочных металлов и активных газов [12–16].

Итак, основной предмет нашего обзора — это элементный анализ состава поверхности, в том числе количественный, методом LEIS/СОРИНЭ с использованием не только лёгких ионов гелия, но и более тяжёлых ионов неона и аргона. Мы также обсудим возможности исследования химического состава и кристаллографической структуры поверхности с помощью ионного рассеяния и быстрых атомов отдачи. В разделе перспективных направлений развития LEIS/СОРИНЭ подробно остановимся на особенностях реализации и преимуществах энерго-масс анализа рассеянных ионов, а также обсудим применение ионного рассеяния в современных ионных микроскопах. По нашему мнению, интерес представляет рассеяние ионов инертных газов в диапазоне гипертермальных энергий (ниже 100 эВ). В разделе применения обсудим результаты исследований наночастиц и кластеров, материалов и приборов микроэлектроники, включая их послойный анализ, а также возможность проведения химического анализа на основе измерений осцилляций интенсивности сигнала рассеянных ионов при изменении энергии первичных ионов. Помимо анализа твёрдых тел LEIS применяется для анализа поверхности жидких сред, что также будет отражено в нашем обзоре. Все перечисленные выше вопросы либо вообще не рассматривались в известных нам обзорах и монографиях по низкоэнергетическому ионному рассеянию, либо им уделялось недостаточное внимание.

Краткая историческая справка

Эффект обратного рассеяния низкоэнергетических ионов на атомах поверхности металлов в результате парных упругих соударений (англ. Binary Elastic Collisions, BEC), что аналогично соударениям атомных частиц в газовой фазе, был впервые обнаружен в 1951 г. советскими физиками Арифовым [17] и Еремеевым [18]. Отправной точкой для спектроскопии ионного рассеяния можно считать работу Панина [19], в которой приведены результаты измерений энергетических спектров вторичных ионов, образованных при взаимодействии различных положительных первичных ионов, в том числе ионов инертных газов He^+ и Ar^+ с энергиями 7,5–80 кэВ, с поверхностью мишеней из молибдена и бериллия. Отметим, что термин "вторичные ионы" позднее стал использоваться только для обозначения низкоэнергетических ионов, которые формируются при распылении поверхности ионными пучками и служат источником информации в методе масс-спектрометрии вторичных ионов (англ. Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS [20]).

В работе [19] измерялись энергетические распределения обратного рассеянных ионов и ионизованных атомов отдачи (англ. recoils), для интерпретации которых ис-

пользовались классические законы сохранения импульса и энергии взаимодействующих частиц. Было показано, что энергия таких ионов зависит от энергии первичных ионов, отношения масс первичных ионов и атомов поверхности, а также угла, на который рассеивались первичные ионы после соударения с атомами поверхности. Подробно вопросы интерпретации/расшифровки спектров рассеянных ионов и атомов отдачи будут рассмотрены в разделе 2, здесь же отметим, что в работе [19] было экспериментально доказано подчинение энергетических спектров этих ионов законам упругого соударения твёрдых шаров (как в игре в бильярд).

LEIS как метод элементного анализа верхнего слоя атомов поверхности был впервые детально описан и апробирован Смитом (D.P. Smith) [21–23], в работах которого приведены энергетические спектры ионов He^+ и Ne^+ с энергией 0,2–2 кэВ, рассеянных на угол 90° от поверхности различных мишеней, в том числе поликристаллической меди, золота, полярных граней кристаллов CdS и ZnS , оксида алюминия и т.д. Показано, что в этих спектрах, как и в работе [19], присутствуют пики парного упругого однократного соударения ионов He^+ и Ne^+ с атомами поверхности соответствующих мишеней. Для сравнения были измерены спектры рассеяния ионов атомарного и молекулярного водорода с энергией 1,8 кэВ от поверхности Au , отличающиеся от аналогичных спектров рассеяния He^+/Au наличием интенсивного фона со стороны энергий, меньших, чем энергия пика однократного упругого рассеяния.

Измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-8} Па) с использованием секторного 127° электростатического цилиндрического дефлектора (конденсатора Юза–Рожанского) и электронного умножителя. Автор этой работы в 1969 г. запатентовал аппаратуру и способ анализа поверхности твёрдых тел методом LEIS [24], причём его патент был зарегистрирован в СССР.

В числе первых исследований методом LEIS можно также отметить работы [25–27], проведённые в начале 1970-х годов в университетах Германии и Нидерландов. Последнюю четверть XX столетия можно считать "золотым веком" для методов диагностики поверхности, включая оже-электронную спектроскопию (англ. Auger Electron Spectroscopy, AES), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (англ. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS or Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), дифракцию медленных электронов (англ. Low-Energy Electron Diffraction, LEED), упомянутый выше SIMS и многие другие. За рубежом регулярно выпускались книги по методам диагностики поверхности (например, [28–31]), которые оперативно переводились на русский язык. В Советском Союзе также публиковались исследовательские работы, оригинальные монографии и обзоры по диагностике поверхности различными методами (цитируем только некоторые из них [32–35]), в том числе методом ионного рассеяния [4, 5, 36, 37]. В настоящее время публикация монографий, обзоров и учебных пособий по физике и диагностике поверхности активно продолжается (например, [38–40]).

Среди перечисленных методов диагностики поверхности LEIS/СОРИНЭ выделяется минимальной глубиной анализируемого слоя, т.е. чувствительностью к элементному составу верхнего слоя поверхности, и возможностью количественной интерпретации результатов ис-

следований. Первые измерения осцилляций сигнала обратно рассеянных ионов в зависимости от энергии первичных ионов [41] дали надежду на проведение этим методом химического анализа поверхности, причём LEIS в тот момент рассматривался как один из основных конкурентов XPS/ESCA. В аппаратном плане большинство установок LEIS представляли собой лабораторные приборы, хотя ведущие зарубежные фирмы уже приступили к выпуску многофункциональных спектрометров для диагностики поверхности, в состав которых входило оборудование для низкоэнергетического ионного рассеяния. Как правило, в таких комбайнах базовыми методами были AES и XPS. Для них создавались оптимальные условия работы, а LEIS оставался дополнительным методом. Фундаментальные основы LEIS и основные результаты прикладных исследований, выполненных на тот период, подробно изложены в [42], где помимо ранее упомянутых публикаций из США, Нидерландов и Германии дан обзор работ, сделанных в Великобритании, Австралии, Бельгии, Японии, Аргентине и других странах.

За рамками обзора [42] и других зарубежных публикаций по диагностике поверхности осталось большинство исследований по СОРИНЭ, сделанных в то время в СССР. В отечественной научной литературе результаты работ по ионному рассеянию, в основном фундаментального характера, проведённых в университетах и академических научно-исследовательских центрах (МГУ, МАИ, МИФИ, ЛПИ, ФТИ, НИИЯФ МГУ и др.), были опубликованы в [4, 8, 43, 44]. Надо отметить большой вклад В.Е. Юрасовой — одного из инициаторов и организаторов международных конференций по взаимодействию ионов с поверхностью (ВИП, англ. Ion Surface Interaction, ISI), в программу которых входит секция по рассеянию ионов. Начиная с 1971 г. и по настоящее время эти конференции проводятся раз в два года в различных городах СССР и России. Последняя (27-я по счёту) конференция ВИП-2025 прошла в конце августа 2025 г. в Рязани. В.Е. Юрасова с коллегами Д.С. Карпузовым, В.А. Эльтековым, В.И. Шульгой одними из первых применили компьютерное моделирование совместно с экспериментальными исследованиями для изучения угловых и энергетических распределений ионов, рассеянных от поверхности различных монокристаллов, в том числе в области температур магнитного фазового перехода [45].

Относительно мало информации в отечественных научных изданиях по ионному рассеянию можно найти о разработках аналитического оборудования для СОРИНЭ и о результатах прикладных исследований, выполненных на таком оборудовании в Научно-исследовательском технологическом институте (НИТИ, Рязань) за период с 1977 по 1993 гг. Данный институт был отраслевым научно-исследовательским институтом Министерства электронной промышленности (МЭП СССР), и результаты разработки аппаратуры и большей части исследований, сделанных в этом и других научно-исследовательских институтах МЭП, публиковались без перевода на английский язык в специализированных отраслевых изданиях, выпускаемых ЦНИИ "Электроника" (см., например, [5]). Частично с подобными исследованиями можно ознакомиться в монографии [4].

Инициатором работ по СОРИНЭ и другим методам диагностики поверхности в НИТИ, как, собственно, и

одним из основателей этого института, был Г.Н. Шуппе, признанный международный авторитет в области эмиссионной (катодной) электроники (см., например, монографический обзор Кавано (Н. Kawano) [46] по работе выхода электронов, в котором есть 18 ссылок на работы Г.Н. Шуппе с его сотрудниками). Первые исследования методом СОРИНЭ, сделанные в НИТИ в конце 1970-х – начале 1980-х гг., были посвящены изучению механизмов работы эффективных термоэлектронных катодов [47–49] и процессов адсорбции/сегрегации на поверхности металлических сплавов [50]. В дальнейшем работы по СОРИНЭ были продолжены в НИТИ в лаборатории С.С. Волкова, к обсуждению их результатов мы вернёмся в разделе 4. Важным результатом этих работ было создание коллективом НИТИ под руководством директора А.Г. Денисова опытного образца установки УАЭ.ОПР-5-007 для исследований поверхности твёрдых тел методами ЭОС-СОРИНЭ, которая в начале 1980-х гг. демонстрировалась на международной научно-технической выставке в Экспоцентре "Сокольники" в Москве.

В начале 1990-х годов НИТИ, как и большинство отраслевых научно-исследовательских институтов бывшего СССР, был закрыт. Но, как заметил немецкий поэт Вильгельм Буш: *"Время бежит быстрым шагом, и мы должны бежать вместе с ним"* (перевод цитаты из книги "Юльхен" [51]). За рубежом LEIS продолжал развиваться и совершенствоваться в основном усилиями Бронгерсма (Н.Н. Brongersma) и его сотрудников из Технологического университета Эйндховена (Нидерланды). Бронгерсма также руководил фирмой Calipso B.V., которая проводила аналитические исследования методом LEIS и оказывала услуги по установке оборудования для данного метода. Основные достижения, в первую очередь касающиеся процессов нейтрализации рассеянных ионов и на базе этого количественного подхода к оценке элементного состава поверхности методом LEIS, подробно изложены в обзоре [2]. Также проблемам нейтрализации и процессам зарядового обмена медленных ионов инертных газов при взаимодействии с поверхностью твёрдых тел посвящён монографический обзор [52].

Надо отметить, что в то время на ведущие позиции в диагностике поверхности стали выходить XPS, SIMS и быстро развивающиеся методы сканирующей зондовой микроскопии (см., например, [53] и приведённые там ссылки). Доминирование этих методов подкреплялось серийным производством оборудования с соответствующим методическим и программным обеспечением, чего не хватало методу LEIS. Время "самодельных" лабораторных приборов для диагностики поверхности близилось к завершению.

Важным шагом, поддержавшим LEIS "на плаву", стало сотрудничество Бронгерсма с немецкой фирмой IONTOF [54], являющейся ведущим производителем масс-спектрометров вторичных ионов TOF-SIMS и Orbitrap SIMS. Результатом такого сотрудничества стала разработка и промышленный выпуск модуля Qtac100 (англ. Quantitative Top Atomic Layer Characterization), в котором был реализован высокочувствительный метод низкоэнергетического ионного рассеяния, получивший, как упоминалось ранее, название HS-LEIS [3]. Этим модулем, конструкция которого подробно рассматривается в [55], могли комплектоваться установки TOF-SIMS, и он также мог использоваться как самостоятельное оборудование. Повышение элементной чув-

ствительности было достигнуто за счёт применения двойного тороидального энергоанализатора и время-пролётной масс-фильтрации рассеянных и распылённых вторичных ионов. Обсуждению достоинств HS-LEIS посвящены обзоры [55, 56], последний из которых, опубликованный в 2024 г., является практическим руководством по интерпретации спектров LEIS, в первую очередь для пользователей модуля Qtac100. В настоящее время большая часть исследований методом LEIS проводится на таких установках. Подобная "монополизация", у которой есть как положительные, так и отрицательные стороны, характерна и для других методов диагностики поверхности, например SIMS.

Параллельно с элементарным анализом состава поверхности методом LEIS/СОРИНЭ шло развитие кристаллографического структурного анализа поверхности с использованием низкоэнергетических ионов (например, [42, 57]). Здесь надо отметить большой вклад советских исследователей (например, [8, 43, 44, 58, 59]). Мировую известность приобрёл потенциал Фирсова, предложенное им решение обратной задачи о рассеянии и вклад в теорию торможения частиц. Работы В.Е. Юрасовой с коллегами имели непосредственное отношение к открытию анизотропии рассеяния ионов, захвату и длительному движению ионов в поверхностных полуканалах [60–63]. Теоретические исследования и компьютерное моделирование рассеяния ионов на атомных цепочках было выполнено Ю.В. Мартыненко [64].

2. Теоретические основы метода LEIS/СОРИНЭ

В основе элементарного анализа поверхности твёрдых тел методом LEIS/СОРИНЭ лежат кинематические и динамические закономерности взаимодействия двух изолированных атомных частиц (независимо от их зарядового состояния), которые можно рассматривать в рамках модели парного упругого столкновения атомных частиц. Это было экспериментально подтверждено многими авторами (см., например, работы, цитируемые в разделе 1, в первую очередь статью Панина [19]). В энергетическом спектре рассеянных частиц наблюдается пик, соответствующий законам сохранения импульса и энергии при упругом рассеянии. Во многих публикациях по ионному рассеянию такой пик именуется поверхностным пиком.

На рисунке 1а приведены спектры рассеяния He^+ с энергиями 1, 2 и 3 кэВ на угол $\theta = 147^\circ$ от поверхности поликристаллического вольфрама ($k_{\text{ан}}$ — коэффициент энергетического анализатора, позволяющий пересчитать напряжение развёртки U , которое подаётся на отклоняющие пластины анализатора, в энергию анализируемых ионов E_1). Данные взяты из "Атласа спектров обратно рассеянных ионов инертных газов" [65], где также приведены спектры для ионов гелия и неона с энергиями 1, 2 и 3 кэВ, рассеянных от поверхности чистых металлов Ni, Cu, W, Pb и полупроводниковых материалов Si и GaAs. Измерения проводились на установке 09ИОС-1-009. Видно, что на рис. 1а для $E_0 = 3$ кэВ со стороны более низких энергий, чем энергия поверхностного пика, наблюдается ярко выраженный протяжённый пологий пик (горб) от многократно рассеянных и реионизованных ионов. Этот пик может маскировать пики рассеяния от других атомов, присутствующих на поверхности образ-

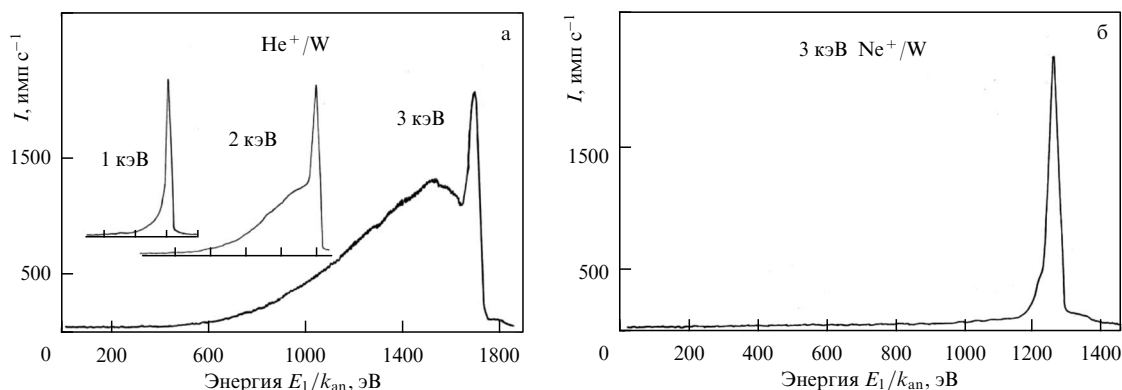


Рис. 1. Энергетические спектры ионов He^+ с энергиями 1, 2 и 3 кэВ (а) и He^+ с энергией 3 кэВ (б), рассеянных на угол $\theta = 147^\circ$ от поверхности вольфрама ($k_{\text{ан}} = 0,64$) [65].

па, но обладающих меньшей массой, чем атомы W. Уменьшение энергии первичных ионов He^+ (см. вставки на рис. 1а) снижает интенсивность горба, который практически полностью исчезает при $E_0 = 1$ кэВ, а для первичных ионов Ne^+ , даже с энергией 3 кэВ (рис. 1б), интенсивность фона минимальна.

При уменьшении энергии ионов уменьшается глубина проникновения частиц пучка в мишень и, следовательно, фоновая составляющая в спектре, т.е. возрастает контрастность наблюдаемого поверхностного пика. Изменения соотношения пик–подложка представлены на рис. 1а. Таким образом, использование ионов низких энергий для анализа поверхности предпочтительно.

2.1. Основные кинематические формулы

На рисунке 2 схематично показан процесс взаимодействия первичного иона с массой M_0 , обладающего скоростью v_0 (кинетической энергией E_0) и движущегося под углом β к плоскости поверхности мишени, с атомом мишени с массой M , расположенным в самом верхнем (видимом) слое поверхности. Полагая, что период тепловых колебаний атома гораздо больше времени взаимодействия частиц, этот атом в момент столкновения можно считать покоящимся. В результате такого взаи-

модействия первичный ион рассеивается в лабораторной системе координат на угол θ по отношению к направлению первоначального движения, теряя часть своей кинетической энергии, которая становится равной E_1 . Соответственно, вектор скорости меняет своё направление и значение модуля, который теперь оказывается равным v_1 . Условно неподвижный атом мишени M , именуемый быстрым атомом отдачи, начинает двигаться со скоростью v_2 под углом вылета ψ к направлению первоначального движения налетающего иона, получив в результате соударения кинетическую энергию E_2 .

Используя классические законы сохранения энергии и импульса взаимодействующих частиц и пренебрегая неупругими потерями энергии Q у налетающего иона ($Q/E_0 \ll 1$), можно получить хорошо известные соотношения для энергий рассеянного иона E_1 и атома отдачи E_2

$$E_1 = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \alpha} \right)^2 E_0 = K_1 E_0, \quad (1)$$

$$E_2 = \frac{4\alpha \cos^2 \psi}{(1 + \alpha)^2} E_0 = K_2 E_0, \quad (2)$$

где $\alpha = M/M_0$ — относительная масса, т.е. отношение масс атома мишени и первичного иона, K_1 и K_2 — кинематические факторы для рассеянного иона и атома отдачи соответственно.

Если не пренебрегать неупругими потерями энергии Q , эти формулы принимают вид [66]

$$E_1 = E_0 \left(\frac{\cos \theta + \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta - \alpha(1 + \alpha)Q/E_0}}{1 + \alpha} \right)^2, \quad (3)$$

или

$$\frac{Q}{E_0} = 1 - \mu - (1 + \mu) \frac{E_1}{E_0} + 2\mu \sqrt{\frac{E_1}{E_0}} \cos \theta, \quad (4)$$

где $\mu = \alpha^{-1}$.

При $\alpha \geq 1$, т.е. когда атом поверхности по массе равен или тяжелее первичного иона, в формуле (1) после косинуса остаётся только один знак плюс, и угол рассеяния θ может изменяться от нуля до 180° . Массу атома M в

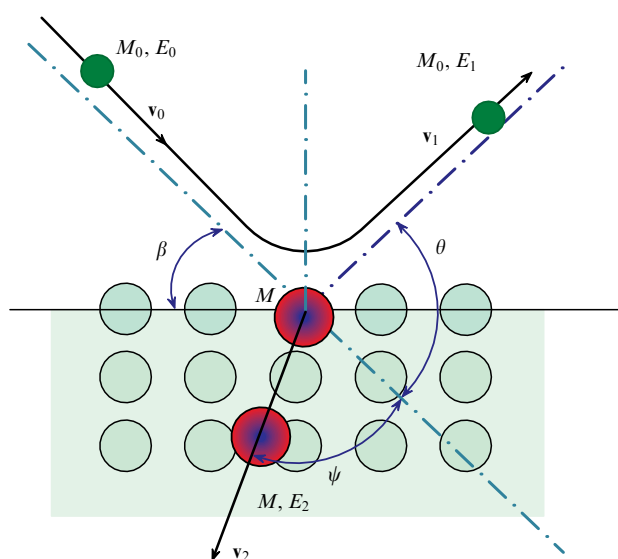


Рис. 2. Схема элементарного акта рассеяния.

этом случае можно вычислить по формуле

$$M = M_0 \frac{1 + E_1/E_0 - 2 \cos \theta \sqrt{E_1/E_0}}{1 - E_1/E_0}. \quad (5)$$

Если же $\alpha < 1$, то в формуле (1) сохраняется двузначность и угол рассеяния не может быть больше

$$\theta_{\max} = \arcsin \alpha. \quad (6)$$

Строгое решение задачи упругого столкновения двух частиц с использованием интегралов рассеяния и времени можно найти, например, в [67].

Подчеркнём, что для $\alpha < 1$ разрешены два значения энергии E_1 , в то время как при $\alpha \geq 1$ допустимо только одно значение энергии обратно рассеянных ионов. С физической точки зрения наличие двух возможных энергий первичного иона, рассеянного в прямом направлении на один и тот же угол θ от более лёгкого атома поверхности, означает наличие двух разрешённых прицельных параметров при столкновении этих частиц (см., например, [4, 67]). Отметим, что в известной нам литературе экспериментальные спектры с двумя пиками, соответствующими такому столкновению, не публиковались. Из представленных формул также видно, что с уменьшением угла рассеяния и увеличением относительной массы уменьшаются потери энергии у первичного иона после рассеяния на соответствующем атоме поверхности.

Из формулы (5) можно определить масс-спектральное разрешение метода LEIS/СОРИНЭ, т.е. интервал масс $\Delta M = M_2 - M_1$, в пределах которого пики рассеяния от атомов поверхности с массами M_2 и M_1 будут разделяться на заданном уровне максимальной интенсивности этих пиков

$$\Delta M = \left[\frac{1 - \alpha^2}{\alpha(\alpha \cos \theta - \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta})} \right] \times \left[\frac{\sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta}}{2} \left(\frac{\Delta E}{E} \right)_a + \sin \theta \Delta \theta \right], \quad (7)$$

где $(\Delta E/E)_a$ — относительное энергетическое разрешение анализатора на заданном уровне максимальной интенсивности пиков, $\Delta \theta$ — диапазон допустимых углов рассеяния, который задаётся размерами входной апертуры энергетического анализатора в плоскости рассеяния.

Расчёты по формуле (7) для первичных ионов $^4\text{He}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$ при типичных характеристиках спектрометров LEIS/СОРИНЭ ($\theta = 120^\circ$, $\Delta \theta = 1,5^\circ$, $(\Delta E/E)_a = 0,03$ показывают, что разрешение по массе $\Delta M = 2$ а.е.м. можно обеспечить для первичных ионов $^4\text{He}^+$ в интервале масс атомов поверхности 5–26 а.е.м., для $^{20}\text{Ne}^+$ в интервале 21–55 а.е.м. и для $^{40}\text{Ar}^+$ в интервале 41–78 а.е.м. Таким образом, при использовании ионов $^4\text{He}^+$ разделение в спектрах рассеяния пиков от атомов алюминия ($M \cong 27$ а.е.м.) и кремния ($M \cong 28$ а.е.м.) на уровне 10 % максимальной интенсивности этих пиков является сложной задачей, но её можно решить с использованием первичных ионов $^{20}\text{Ne}^+$. Правда, в этом случае следует ожидать более весомый вклад от расплывлённых вторичных ионов, для подавления которого необходим режим энерго-масс анализа рассеянных и расплывлённых ионов.

В принципе, энергетические спектры обратно рассеянных ионов должны быть линейчатыми, но различные аппаратные и физические факторы превращают их в пики, форма и ширина которых, во всяком случае на уровне 50 % максимальной интенсивности сигнала (англ. Full Width at Half Maximum, FWHM), в основном определяются аппаратной функцией энергетического анализатора. Другие аппаратные факторы — это угол входа в анализатор, а также разброс первичных ионов по энергии и углам падения. Влияние указанных факторов на пики рассеянных ионов обсудим в разделе 3, посвящённом аппаратной реализации LEIS/СОРИНЭ.

2.2. Количественный элементный анализ методом LEIS/СОРИНЭ

Измерив ток рассеянных ионов I_i , можно определить поверхностную концентрацию атомов N_i , от которых рассеялись эти ионы,

$$I_i = I_0 N_i R_i \eta_i A, \quad (8)$$

где I_0 — ток первичных ионов, приходящийся на область сбора рассеянных ионов энергетическим анализатором, R_i — коэффициент, учитывающий поверхностную шероховатость и затенение анализируемых атомов i -го сорта соседними атомами, η_i — элементная чувствительность, или ионный выход, A — аппаратный фактор.

Два последних коэффициента в формуле (8) нуждаются в дополнительной расшифровке. Элементная чувствительность для атомов i -го сорта определяется как

$$\eta_i = P_i^+ \frac{d\sigma_i}{d\Omega}, \quad (9)$$

где P_i^+ — вероятность сохранения зарядового состояния у первичных ионов, рассеянных от атомов i -го сорта, $d\sigma_i/d\Omega$ — дифференциальное сечение рассеяния, т.е. отношение числа частиц, рассеянных за единицу времени в элемент телесного угла $d\Omega$, к плотности потока первичных частиц.

Аппаратный фактор можно представить как

$$A = TD \Delta\Omega, \quad (10)$$

где T — коэффициент пропускания (трансмиссии) энергетического анализатора, т.е. отношение числа рассеянных ионов на входе и выходе анализатора, D — эффективность регистрации рассеянных ионов детектором, $\Delta\Omega$ — телесный угол входа (аксептанс) анализатора.

Для проведения количественного анализа по формуле (8) прежде всего необходимо знать элементную чувствительность, которая определяется либо теоретически, либо экспериментально с использованием калибровочных образцов. Первый подход применяется при диагностике поверхности методом LEIS/СОРИНЭ достаточно редко из-за трудностей вычисления дифференциального сечения рассеяния и, особенно, определения вероятности сохранения заряда рассеянных ионов.

При элементарном акте рассеяния, показанном на рис. 2, происходит взаимодействие двух частиц; на практике же множество первичных ионов, взаимодействуя с множеством поверхностных атомов, рассеиваются на множество углов, и сечение рассеяния $\sigma(\theta)$ показывает, сколько частиц рассеивается на данный угол θ . В лабораторной системе координат сечение рассеяния можно

представить как [4, 67]

$$\sigma(\theta) \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{p}{\sin \theta} \left| \frac{dp}{d\theta} \right|, \quad (11)$$

где p — прицельный параметр, т.е. расстояние по перпендикуляру от прямой, по которой движется первичная частица, до центра поля потенциала взаимодействия $U(R)$ этой частицы с атомом поверхности.

Из формулы (11) следует, что сечение рассеяния однозначно определяется потенциалом взаимодействия $U(R)$. В методе LEIS/СОРИНЭ в основном используют различные приближения экранированного кулоновского потенциала, учитывающие экранирование ядер взаимодействующих частиц электронными оболочками и характер возмущения полей при столкновениях этих частиц [4, 8, 68–71].

Наиболее подходящими в диапазоне энергий первичных ионов 0,1–5 кэВ являются потенциалы Циглера–Бирзака–Литмарка (ZBL) [72], Зиновьева [73] и KrC [74], которые достаточно хорошо согласуются друг с другом в указанной области энергий соударения (рис. 3). Отметим также хорошее соответствие этих потенциалов с экспериментальными данными по рассеянию ионов в газах и расчётами в приближении функционала плотности [75]. Экранированный кулоновский потенциал в аппроксимации Мольера [76], предложенный в 1949 г., имеет удобную функциональную форму и часто используется с коррекцией длины экранирования. Иногда используется эмпирический потенциал Борна–Майера [77, 78]. Таблицы значений дифференциальных сечений рассеяния, рассчитанных с помощью ZBL потенциала, можно найти в приложении к монографии [4].

Суммируя вышесказанное, можно отметить, что для всех потенциалов взаимодействия значения сечений рассеяния монотонно спадают с увеличением энергии первичных ионов и угла рассеяния. Это отражает тот факт, что с увеличением энергии и угла рассеяния первичные ионы проникают глубже в оболочки атомов и, соответственно, испытывают большее влияние эффективного заряда ядра данных атомов. С увеличением относительной массы α , т.е. с ростом массы атома поверхности M , значения $\sigma(\theta)$ также возрастают.

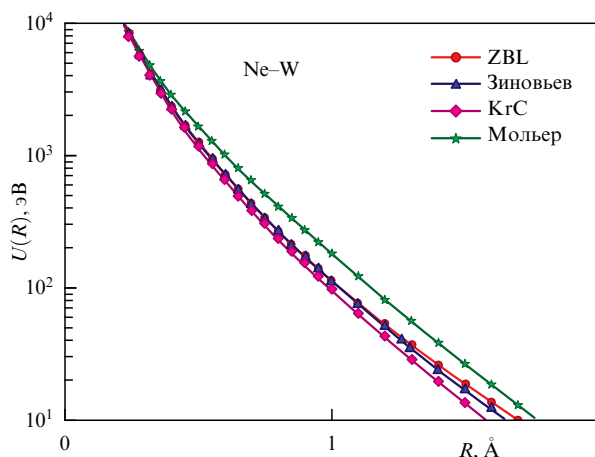


Рис. 3. Зависимость потенциала межатомного взаимодействия $U(R)$ для системы Ne/W от межатомного расстояния R . Представлены потенциалы ZBL [72], Зиновьева [73], KrC [74], Мольера [76].

2.2.1. Зарядовая фракция рассеянных ионов и современные достижения при её расчётах. Наиболее сложно обстоят дела с определением вероятности сохранения заряда (зарядовой фракции) рассеянных ионов P^+ . Надо отметить, что при рассеянии ионов инертных газов в методе LEIS/СОРИНЭ величина P^+ в лучшем случае может достигать нескольких процентов, т.е. подавляющая часть первичных ионов нейтрализуется при рассеянии от атомов поверхности. Для ионов, которые проникают в мишень глубже поверхностного слоя, вероятность сохранения заряда ещё меньше, и если они претерпевают реионизацию, то дают вклад в хвост реионизованных ионов, а не в поверхностный пик. Собственно, этим объясняется уникальная поверхностная чувствительность LEIS/СОРИНЭ — основное достоинство данного метода, а вместе с тем и один из его основных недостатков — низкая элементная чувствительность.

Поясним термин "реионизация". Часть ионов, которые проникли в глубь мишени и отразились там от атомов более глубоких слоёв, чем видимый слой поверхности, могут нейтрализоваться, потеряв при этом какую-то долю своей энергии за счёт процессов неупругого взаимодействия с атомами и электронами, а потом вновь ионизоваться (реионизоваться) в результате лобового соударения с атомами мишени [2, 79, 80]. Физические процессы, ответственные за реионизацию, отличаются сложностью и многообразием, причём наряду с реионизацией может происходить и повторная нейтрализация ионов (англ. collision induced reionization and neutralization).

Теория нейтрализации ионов инертных газов изначально разрабатывалась в приложении к явлениям потенциальной ионно-электронной эмиссии и ионно-нейтрализационной спектроскопии, преимущественно для нулевых и близких к нулевым значениям энергий первичных ионов (см., например, [81–83] и приведённые там ссылки). В качестве основных механизмов нейтрализации и зарядового обмена рассматривались процессы, показанные на рис. 4 [84].

Дадим краткое пояснение процессов, показанных на рис. 4.

1. Резонансный электронный переход (резонансная ионизация и нейтрализация, рис. 4а) — электронный обмен с зоной проводимости происходит с сохранением энергии электрона. Равновесное зарядовое состояние атомной частицы при резонансном электронном обмене с металлами формируется на характерных расстояниях 5–10 ат. ед.¹ от поверхности.

2. Оже-нейтрализация (рис. 4б) происходит путём перехода электрона из зоны проводимости или слабосвязанного уровня атома мишени на глубже расположенный уровень иона с его нейтрализацией. Энергия, высвободившаяся при оже-процессе, передаётся другому электрону. Наиболее распространёнными являются оже-захват электрона положительным ионом (оже-нейтрализация).

3. Оже-релаксация (оже-девозбуждение, рис. 4в) возбуждённого нейтрального атома происходит на характерном расстоянии 2–4 ат. ед. от поверхности.

4. Квазирезонансный электронный обмен (рис. 4г) с глубоким (связанным) уровнем, который реализуется

¹ Атомная единица длины (ат. ед.) — это радиус круговой орбиты электрона в атоме водорода в модели Бора ($\sim 0,0529$ нм).

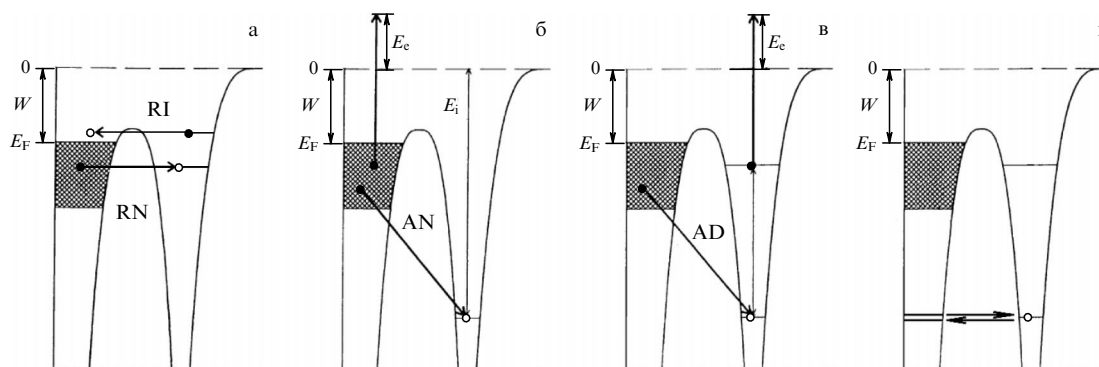


Рис. 4. Различные виды электронного обмена: (а) резонансный захват (RN — резонансная нейтрализация, RI — резонансная ионизация), (б) оже-нейтрализация (AN), (в) оже-девозбуждение (AD), (г) квазирезонансный обмен с глубоким уровнем. Здесь E_F — энергия электрона на уровне Ферми, W — работа выхода электрона, E_i — энергия ионизации, E_e — энергия электрона в вакууме (после выхода из твёрдого тела) [84].

для определённых комбинаций металлов (Pb, Au) и ионов инертных газов (He^+ , Ne^+).

5. Нерезонансные электронные переходы происходят путём электронного перехода с изменением энергии электрона. Вероятность нерезонансных переходов мала.

В случае доминирования оже-нейтрализации или резонансного обмена вероятность сохранения заряда у рассеянной частицы можно представить как

$$P^+ = \exp\left(-\frac{v_c}{v}\right), \quad (12)$$

где v_c — характеристическая скорость (постоянная нейтрализации), зависящая от комбинации первичный ион/поверхность и других экспериментальных условий, а $1/v = 1/v_{in} + 1/v_f$ — обратная суммарная скорость частицы на подлёте к поверхности ($1/v_{in}$) и при отлёте ($1/v_f$), т.е. на финальной части траектории.

Фактически коэффициент $1/v$ показывает, сколько времени частица находилась вблизи поверхности. В качестве скоростей в формуле (12) рекомендуют использовать либо перпендикулярную составляющую скорости [85], либо полную скорость [86], но в целом преобладает мнение, что перпендикулярная составляющая лучше подходит для описания процессов сохранения заряда у рассеянных ионов в методе LEIS/СОРИНЭ [2]. Ряд авторов, например [87], при исследованиях угловых зависимостей ионного рассеяния пришли к выводу, что v_c в формуле (12) не является постоянной величиной, а зависит от углов падения β и рассеяния θ . При этом удовлетворительное объяснение такого явления не было предложено.

В работе [88] для определения характеристической скорости при рассеянии ионов гелия от поверхности мишени из бора был разработан оригинальный метод, заключающийся в использовании в качестве первичных ионов двух изотопов $^3\text{He}^+$ и $^4\text{He}^+$. При одной и той же энергии они обладают разной скоростью, т.е. разной величиной P^+ , но одинаковой характеристической скоростью v_c . Облучение мишени изотопами гелия проводилось последовательно, при этом аппаратный фактор и свойства мишени оставались неизменными. Метод получил название "двухизотопного определения поверхностной концентрации" (англ. dual-isotope surface composition technique). Позднее подобный метод, но уже с использованием большего количества изотопов $\text{K}g^+$ и в режиме энерго-масс анализа рассеянных ионов, был применён в работе [89] при определении v_c для мишени из ниобия.

В разделе 6.1, посвящённом энерго-масс анализу рассеянных ионов, рассмотрим преимущества такого подхода по сравнению с только одним энергетическим анализом, в том числе при исследовании процессов нейтрализации рассеянных ионов [90]. В целом, для первичных ионов гелия при рассеянии от различных мишеней было установлено, что значения v_c находятся в диапазоне $10^5 - 10^6 \text{ м с}^{-1}$. Для более тяжёлых первичных ионов, в том числе для Ne^+ , данные достаточно противоречивые и разброс значений v_c гораздо больший (см., например, [91–94]).

Разработка теории нейтрализации и зарядового обмена для медленных ионов инертных газов при их взаимодействии с поверхностью твёрдых тел, основы которой были заложены ещё в 1950–1970-х годах, по-прежнему привлекает внимание исследователей. Для более глубокого ознакомления с этими процессами можно рекомендовать обзор по анализу состава поверхности методом LEIS [2], подготовленный Бронгерсма с коллегами, обзор Винтера (H. Winter) [84], обзор Монреаль (R.C. Monreal) [52], посвящённый процессам оже-нейтрализации и ионизации (работа финансировалась Министерством науки и инноваций Испании в рамках проекта FIS2011-26516), а также недавно опубликованный в УФН обзор Гайнуллина [6], в котором обобщены существующие на сегодняшний день экспериментальные и теоретические знания о резонансном электронном обмене при рассеянии медленных ионов от металлических поверхностей. К сожалению, в настоящее время, базируясь на теоретических представлениях о процессах нейтрализации/зарядового обмена и на расчётах дифференциальных сечений рассеяния, нельзя с достаточной точностью определить фактор элементной чувствительности η_i и использовать его для количественного анализа методом LEIS/СОРИНЭ.

Остановимся на зависимости ионного выхода от энергии первичных ионов для различных комбинаций первичный ион/атом поверхности. Эта зависимость важна для проверки теоретических представлений о процессах нейтрализации при ионном рассеянии, но также имеет практическое значение при диагностике поверхности методом LEIS/СОРИНЭ, так как позволяет выбрать энергетический диапазон, обеспечивающий повышенную элементную чувствительность, и избежать влияния матричных эффектов на интенсивность пика рассеянных ионов.

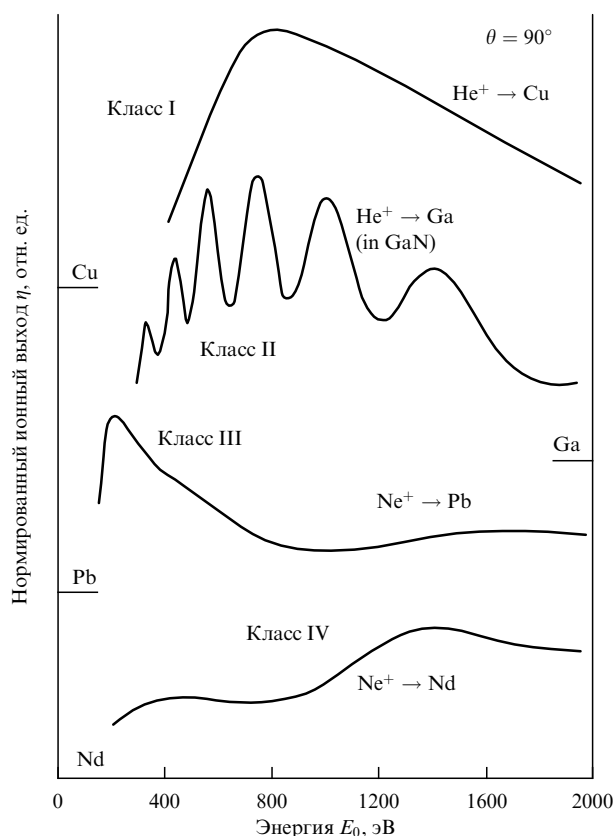


Рис. 5. Основные классы экспериментальных зависимостей ионного выхода от энергии первичных ионов, полученные при рассеянии ионов He^+ и Ne^+ от различных мишеней [96].

Ещё в одной из первых публикаций по диагностике поверхности методом LEIS [21] была приведена экспериментальная зависимость $\eta(E_0)$ для ионов He^+ , рассеянных от поверхности Cu, с пиком при энергии $E_0 < 1$ кэВ и дальнейшим плавным спаданием интенсивности ионного выхода. Исходя из формулы (9) можно сделать вывод, что характер такой зависимости отражает изменение произведения сечения рассеяния $\sigma(\theta)$, монотонно убывающего с ростом энергии первичных ионов, и монотонно возрастающей с ростом этой энергии вероятности сохранения заряда P^+ . Позднее в [95, 96] такая форма зависимости $\eta(E_0)$ получила название классической или традиционной. В той же работе было предложено разделить зависимости $\eta(E_0)$, полученные при рассеянии ионов He^+ , Ne^+ и Ar^+ от различных мишеней, на 4 основных класса (рис. 5 [96]).

В таблице 1 [96] дана классификация химических элементов по форме их зависимостей $\eta(E_0)$ для трёх типов первичных ионов инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+). Наибольший интерес представляет класс II, для которого наблюдаются осциллирующие зависимости $\eta(E_0)$. Характер данных осцилляций объяснялся (квази)резонансным электронным обменом с глубокими уровнями поверхностных атомов, расположенными в пределах ± 10 эВ от первого потенциала ионизации первичного иона. Кроме того, это условие должно ещё поддерживаться орбитальными симметриями атомов [2]. Также было обнаружено, что форма и энергетическое положение максимумов и минимумов осцилляций $\eta(E_0)$ зависят от комбинаций первичный ион/атом поверхности и химического состоя-

Таблица 1. Предварительная классификация экспериментальных зависимостей ионного выхода от энергии первичных ионов при угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ [96]

Классы	He^+	Ne^+	Ar^+
I	Al, Si, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, Ta, Au	Zn, Sb, Te, W	
II	Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi	Ga	
III		Si, S, Ni, Cu, Ge, Pd, Ag, In, Sn, Hf, Pt, Au, Pb	In, Tl, Pb
IV	S, Sc, Te, La, Hf, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb	Cd, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Tl	Cu, Ge, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, Pt, Au

ния мишеней, что, как уже упоминалось в разделе 1, давало надежду на проведение методом LEIS/СОРИНЭ не только элементного, но и химического анализа. Хотя измерения осцилляций ионного выхода проводились при изменении энергии первичных ионов, правильнее рассматривать эту зависимость как функцию не от энергии, а от скорости первичных ионов. Более того, структура осцилляций зависела от угла рассеяния θ , что характерно для процессов (квази)резонансного зарядового обмена.

Для класса III характерен максимум на зависимости $\eta(E_0)$ при энергиях ниже 1 кэВ вместе с широким и пологим максимумом при более высоких значениях E_0 , а для элементов, отнесённых к классу IV, наблюдалось плавное возрастание ионного выхода с ростом энергии первичных ионов. Важно, что для указанных классов не были обнаружены осцилляции ионного выхода. Позднее в обзоре [2] было предложено объединить классы III и IV на основании того, что существующие модели нейтрализации и зарядового обмена не способны объяснить форму зависимостей $\eta(E_0)$ для химических элементов, входящих в эти классы.

Стоит обратить внимание на то, что авторы [96] назвали свою таблицу предварительной и указали конкретный угол рассеяния $\theta = 90^\circ$. Таблица была опубликована в материалах первой конференции по неупругим соударениям ионов с поверхностью (Inelastic Ion-Surface Collisions, IISC 1), которая прошла в 1976 г. в Bell Labs (Murray Hill, NJ, USA) [97]. Авторы обзора внимательно изучили большинство ранних публикаций, посвящённых экспериментальным измерениям зависимостей $\eta(E_0)$ [41, 95, 96, 98–105], патент США по спектрометру для измерений $\eta(E_0)$ [106] и последние работы [107, 108], выполненные в режиме HS-LEIS. Только в статье [103] и патенте [106] приведены экспериментальные зависимости, полученные при бомбардировке мишеней первичными ионами Ne^+ и Ar^+ , причём в [103] для изотопных ионов неона, рассеянных от поверхности твёрдого и жидкого галлия, а в [106] — для комбинаций Ne^+/In и Ne^+/Pb , а также Ar^+/In . Все остальные вышеперечисленные публикации посвящены измерениям $\eta(E_0)$ для ионов He^+ , рассеянных от поверхности различных мишеней, содержащих химические элементы классов I и II. Это указывает на то, что данные, приведённые в табл. 1 [96] и затем уточнённые в обзоре [2], по-прежнему носят предварительный характер и нуждаются в дополнительной

экспериментальной проверке, в первую очередь для тяжёлых первичных ионов Ne^+ и Ar^+ . Частично такая проверка для ионов Ne^+ при рассеянии от мишеней из Ga и In, а также для атомов этих элементов, входящих в состав полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaP, GaAs, InP и InAs), была выполнена одним из авторов данного обзора [109, 110] в режиме энерго-масс анализа рассеянных ионов.

Из современных достижений в расчётах зарядовой функции рассеянных ионов можно отметить метод распространения волновых пакетов (РВП). Этот метод не опирается на адиабатическое приближение и основывается на рассмотрении туннелирования активного электрона с атомной частицы на металлическую поверхность через разделяющий их потенциальный барьер [6].

Эволюция во времени волновой функции активного электрона $\Psi(\mathbf{r}, t)$ рассчитывается путём численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера, представленного в атомных единицах,

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{atom}}(r) + V_{\text{surface}}(r) \right] \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (13)$$

В качестве начального значения, как правило, берётся основное состояние активного уровня атомной частицы $\Psi_0(r)$. Потенциальный рельеф, видимый активным электроном при взаимодействии атомной частицы с поверхностью металла, получается простой суперпозицией псевдопотенциалов металла V_{surface} и атомной частицы V_{atom} , что допустимо, если расстояние между атомной частицей и поверхностью превышает 3 ат. ед.

Проецируя $\Psi(r, t)$ на основное состояние электрона на атомной частице, получаем

$$P(t) = |\langle \Psi_0(r) | \Psi(r, t) \rangle|^2, \quad (14)$$

где $P(t)$ — вероятность нахождения на ней электрона в основном состоянии.

В работах Гайнуллина [6] была реализована трёхмерная версия метода РВП, использующая трёхмерные потенциалы, которые описывают металлическую поверхность на атомном уровне.

В заключение этого раздела отметим, что знание выхода зарядовой фракции рассеянных частиц значительно повышает точность метода СОРИНЭ/LEIS при количественном определении концентрации элементов в поверхностном слое, хотя на практике при решении прикладных задач в основном используется метод калибровочных образцов, о котором пойдёт речь в разделе 4.

2.3. Преимущества использования ионов инертных газов

Отметим, что ионы инертных газов не образуют сильных связей с атомами исследуемой поверхности и поэтому, в отличие от ионов щелочных металлов и активных газов, минимально искажают её исходное состояние. Кроме того, большой потенциал ионизации атомов инертных газов обеспечивает полную или почти полную нейтрализацию ионов, рассеянных от более глубоких слоёв, чем видимый слой поверхности, т.е. вклад в поверхностный пик рассеянных ионов дают в основном атомы из этого слоя.

В ряде случаев для диагностики поверхности используются ионы щелочных металлов (см., например, [12, 13, 113–115] и приведённые там ссылки). При рассеянии этих

ионов от поверхности металла наблюдается выход заряженной фракции, превышающий 50 %. Недостатком использования ионов щелочных металлов является значительный уровень фона, обусловленный рассеянием от атомов в глубине мишени, и чувствительность ионной фракции к наличию загрязнений на поверхности. Известны также работы по рассеянию ионов активных газов [14–16, 116, 117]. В основном это теоретические исследования, направленные на выяснение механизмов образования отрицательных ионов в процессе перезарядки, причём эксперименты проводились при скользких углах падения и малых углах рассеяния, что увеличивало время взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами поверхности.

2.4. Влияние многократного рассеяния и неупругости соударений на спектры рассеянных ионов

Многократное рассеяние (англ. plural/multiple scattering) в результате серии последовательных парных упругих соударений первичного иона с атомами мишени может давать вклад в высокоэнергетическую часть пиков рассеяния, представленных на рис. 1а, или даже формировать отдельные пики с более высокой энергией, чем у пика рассеяния.

На рисунке 6 [118] приведён спектр рассеяния ионов Ne^+ с энергией 600 эВ на угол $\theta = 68^\circ$ от поверхности монокристаллического Ni (110). Угол падения первичных ионов $\beta = 60^\circ$, а рассеянные ионы регистрировались в прямом направлении под углом отлёта 8° к поверхности мишени вдоль направления [110]. На спектре видны два пика рассеяния: SS — пик парного однократного упругого рассеяния и DS — пик последовательного упругого рассеяния ионов неона на малые углы от двух атомов никеля, при этом суммарный угол рассеяния оставался равным 68° . Пик DS может быть ошибочно интерпретирован как пик рассеяния от более тяжёлых атомов, которые могли присутствовать на поверхности Ni мишени, например, от атомов Pd или Ag. В данном случае двукратное рассеяние является нежелательным эффектом,

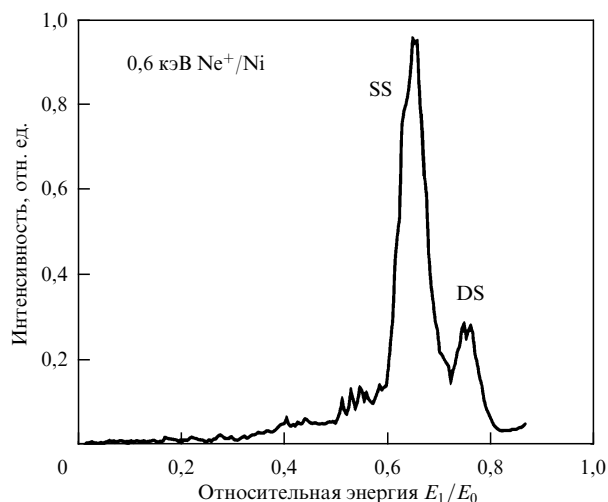


Рис. 6. Энергетический спектр ионов Ne^+ с энергией 0,6 кэВ, рассеянных на угол $\theta = 68^\circ$ от поверхности монокристаллического Ni (110) при угле падения $\beta = 60^\circ$: SS (англ. single scattering) — пик однократного упругого рассеяния, DS (англ. double scattering) — пик последовательного упругого рассеяния от двух атомов [118].

но вместе с тем оно успешно применялось для диагностики поверхности, например, твёрдых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [119].

Информацию о процессах многократного рассеяния и моделях, используемых для интерпретации таких процессов, можно найти, например, в [2, 4]. Многократное рассеяние в основном применяется для структурного анализа поверхности, исследования границ раздела многослойных структур, определения положения адсорбированных атомов, для контроля ориентации кристаллов и т.д. Подробно эти вопросы будут рассмотрены нами в разделе 4.

Экспериментальное значение энергии, соответствующей пику рассеяния, может быть меньше энергии E_1 , рассчитанной по формуле (1). Причинами такого сдвига могут быть аппаратные факторы, а именно, неточное определение энергии первичных ионов E_0 , угла рассеяния θ и коэффициента энергетического анализатора $k_{\text{ан}}$. Также к сдвигу пика рассеяния могут приводить дискретные неупругие потери энергии Q (см. формулы (3), (4)), возникающие при подлёте первичного иона к поверхности мишени, при его соударении с атомом (атомами) мишени и затем при отлёте рассеянного иона от поверхности. Эти потери энергии могут носить как локальный характер за счёт взаимодействия электронных оболочек сталкивавшихся частиц, так и непрерывный (нелокальный) характер при взаимодействии ионов (атомов) с электронным газом твёрдого тела вдоль всей траектории движения.

Изучению физических процессов, ответственных за неупругие потери энергии у рассеянных ионов, посвящено большое количество исследований (см., например, [121–126] и приведённые там ссылки). В диапазоне низких энергий первичных ионов относительная величина неупругих потерь энергии Q/E_0 для большинства известных комбинаций первичный ион/атом мишени не превышает 5 %. Например, в [125] при рассеянии ионов Ne^+ с энергиями 500–1950 эВ от поверхности кремниевой мишени получено значение $Q = 45 \pm 4$ эВ. Аналогичные значения Q , равные 45 ± 5 эВ для Ne^+/Al и 55 ± 5 эВ для Ne^+/Si , получены в работе [123] в режиме энерго-масс анализа для энергии первичных ионов $E_0 > 1,5$ кэВ, причём было обнаружено, что в этом диапазоне энергий абсолютные величины неупругих потерь не зависят от E_0 . В работе [89] для ионов Ar^+ в диапазоне энергий 3–9 кэВ при рассеянии от поверхности Ti было получено значение $Q \sim 90$ эВ. Также в указанных работах были измерены величины Q для двухзарядных ионов Ne^{2+} , формирующихся при рассеянии однозарядных ионов Ne^+ от кремниевой и алюминиевой мишеней. Для Ne^{2+}/Si получены значения 86 ± 5 эВ [125], 110 ± 10 эВ [123] и 120 ± 15 эВ [89], а для Ne^{2+}/Al величина Q была найдена равной 100 ± 10 эВ [123]. Стоит обратить внимание на то, что все вышеприведённые неупругие потери энергии наблюдались при рассеянии первичных ионов на атомах мишеней с массой M , незначительно превышающей массу первичных ионов M_0 , т.е. при больших упругих потерях энергии первичным ионом (см. диаграмму, приведённую на рис. 3). В акте соударения в данном случае происходит сближение сталкивающихся частиц на близкое расстояние, меньше 0,1 нм [125], что способствует образованию двухзарядных рассеянных ионов Ne^{2+} , которое сопровождается большими неупругими потерями энергии за счёт дополнительной ионизации

ионов Ne^+ . Также большие значения неупругих потерь энергии обнаружены [124] при рассеянии ионов Ar^+ с энергией 5 кэВ на малые углы $\theta = 4\text{--}20^\circ$ от поверхности мишеней, масса атомов которых была меньше массы ионов аргона, т.е. при $\alpha < 1$. Например, для Ar^+/Al при $\theta = 20^\circ$ величина Q составила 160 эВ, а для Ar^+/Si при $\theta = 24^\circ$ было получено значение 135 эВ [124].

В работе [124] было показано, что при бомбардировке алюминиевой мишени ионами Ar^+ с энергией 5 кэВ при угле рассеяния $\theta = 14^\circ$ энергетическое положение максимумов всех пиков сдвинуто в сторону меньших энергий за счёт неупругих потерь энергии. Отметим, что, несмотря на достаточно важные результаты, полученные в [124], для прикладных исследований методом LEIS/СОРИНЭ малоугловое рассеяние тяжёлых ионов аргона на лёгких мишенях представляет ограниченный практический интерес.

2.5. Оценка элементной чувствительности и разрушения поверхности первичными ионами

Приведём данные о пределах обнаружения (англ. detection limit), которые можно обеспечить в методе LEIS/СОРИНЭ. Исходя из того что основное достоинство LEIS/СОРИНЭ — это чувствительность к самому верхнему видимому слою поверхности, значения пределов обнаружения обычно составляют несколько процентов от концентрации монослойного покрытия, т.е. $\sim 10^{12}$ ат см $^{-2}$ для лёгких элементов ($M < 20$ а.е.м.) с использованием первичных ионов гелия и $\sim 10^{11}$ ат см $^{-2}$ для тяжёлых элементов с использованием Ne^+ и Ar^+ .

В качестве примера, позволяющего оценить разрушение поверхности первичными ионами, рассмотрим бомбардировку поверхностей мишеней Ni и W пучками Ne^+ и Ne^{2+} с энергией $E_0 = 5$ кэВ при следующих параметрах: облучаемая (анализируемая) площадь 3×10^{-2} см 2 , светосила энергетического анализатора типа "кольцо–ось" $\Delta\Omega = 0,07$ ср, зеркальная геометрия эксперимента при 20° угле падения и 20° угле вылета относительно поверхности.

Данные расчётов коэффициентов распыления Y и относительной доли распылённых атомов при плотности поверхностных атомов N_s приведены в табл. 2 для сечения рассеяния на угол 40° , выхода заряженной фракции 10 % и дозе бомбардирующих ионов, требуемой для получения статистики 10^5 зарегистрированных детектором частиц.

Как видно из табл. 2, при использовании светосильного анализатора доля распылённых атомов сравнительно невелика, хотя при анализе многокомпонентных материалов с содержанием анализируемого элемента в несколько процентов эта доля соответственно возрастёт.

Таблица 2. Оценка разрушения поверхности мишеней Ni и W при бомбардировке ионами Ne^+ , Ne^{2+} с энергией 5 кэВ

Система	$d\sigma/d\Omega$, $\text{\AA}^2 \text{ ср}^{-1}$	N_s , ат/ $\text{\AA}^2$	Доза, ион/см 2	Y , ат/ион	Доля распылённых атомов
He^+/Ni	0,026	0,203	$9,022 \times 10^{10}$	0,13	$5,8 \times 10^{-6}$
He^+/W	0,057	0,159	$5,254 \times 10^{10}$	0,04	$1,3 \times 10^{-6}$
Ne^+/Ni	0,109	0,203	$2,152 \times 10^{10}$	1,63	$1,7 \times 10^{-5}$
Ne^+/W	0,173	0,159	$1,731 \times 10^{10}$	0,78	$8,5 \times 10^{-6}$

Отметим, что для уменьшения степени разрушения анализируемой поверхности в методе LEIS/СОРИНЭ такие параметры, как время анализа, ток пучка, размер бомбардируемой области, первичная энергия и тип ионов, должны быть выбраны соответствующим образом. При этом для ионов Ne^+ и полимерных поверхностей большой выход распыления ограничивает ионную дозу на уровне 10^{13} ионов см^{-2} , а для металлических поверхностей такая доза может быть в 100 раз выше.

2.6. Особенности диагностики поверхности методом LEIS/СОРИНЭ

Диагностика поверхности методом обратно рассеянных ионов низких энергий, если речь идёт только об элементном анализе, сводится к определению массы и концентрации атомов M_i в самом верхнем видимом слое поверхности. Как уже упоминалось выше, метод LEIS/СОРИНЭ обладает уникальной чувствительностью к элементному составу этого слоя с возможностью количественной оценки концентраций. Для повышения достоверности анализа желательно иметь предварительную информацию о составе исследуемой мишени, что помогает сделать оптимальный выбор первичных ионов, их энергии и тока.

Здесь уместно сделать небольшое отступление, касающееся самого понятия "поверхность". Если рассматривать поверхность как границу раздела твёрдого тела (или другого агрегатного состояния исследуемой мишени) с вакуумом (либо другой средой, например жидкостью), то речь может идти о слое толщиной в несколько атомных диаметров, свойства которого могут отличаться от свойств объёмного материала мишени. Полагая, что диаметр нейтральных атомов не превышает 0,5 нм, можно в первом приближении рассматривать указанную величину как толщину идеального видимого слоя поверхности, представленного на рис. 2. Конечно, реальная поверхность, особенно у поликристаллических образцов, имеет неровности и шероховатости. Их высота зависит от технологии получения и обработки этих образцов и может значительно превышать атомный диаметр.

Одной из основных характеристик методов диагностики поверхности является чувствительность к поверхности, или информационная глубина, определяемая толщиной слоя, из которого поступает усреднённая информация о свойствах поверхности, в первую очередь о её элементном и химическом составе. По оптимистичным оценкам, например [55], информационная глубина LEIS/СОРИНЭ не превышает 1 нм, что делает данный метод наиболее поверхностным, в хорошем смысле этого слова, среди всех методов диагностики поверхности. Отметим, что информационная глубина, даже для мишени с идеально гладкой поверхностью, зависит от её свойств, таких как работа выхода, проводимость и т.д., от энергии, массы и потенциала ионизации первичных ионов, углов падения и рассеяния и других физических и аппаратных факторов.

Уже в первых публикациях по применению LEIS, например, при анализе полярных граней кристаллов CdS и ZnS [21–23], было показано, что большой потенциал ионизации атомов инертных газов обеспечивает полную или почти полную нейтрализацию ионов, рассеянных от более глубоких слоёв, чем видимый слой поверхности, т.е. вклад в поверхностный пик рассеянных ионов дают в

основном атомы из этого слоя. Позднее Бауэр (Р. Bauer) с сотрудниками [126], используя более совершенную экспериментальную методику времяпролётного анализа (англ. Time-Of-Flight, TOF) всех рассеянных частиц (нейтральных и положительно заряженных) с дополнительным моделированием с помощью программы MARLOWE, подтвердил, что основной вклад в поверхностный пик дают два верхних слоя поверхности исследуемого образца. Надо отметить, что методика времяпролётного анализа спектра обратно рассеянных атомов [127] позволяет повысить точность количественного анализа и успешно применяется вплоть до энергий 100–200 эВ, т.е. в диапазоне гипертермальных энергий, о котором пойдёт речь в разделе 5 нашего обзора.

Угол рассеяния θ в большинстве установок LEIS/СОРИНЭ выбирается в диапазоне 90° – 145° , чтобы обеспечить разделение пиков рассеяния и уменьшить нежелательный вклад в энергетические спектры от многократно рассеянных ионов, но при этом сохранить достаточно высокую чувствительность, которая уменьшается с ростом угла рассеяния за счёт уменьшения сечения рассеяния $\sigma(\theta)$. Угол рассеяния θ задаётся взаимным расположением источника первичных ионов и энергетического анализатора в вакуумной камере, и обычно данный угол изменить нельзя. Для его изменения необходимо иметь устройство вращения ионного источника или анализатора плоскости рассеяния, что усложняет конструкцию вакуумной камеры и редко реализуется на практике. Напротив, угол падения первичного пучка β может изменяться в широких пределах за счёт вращения образца с помощью манипулятора. Преимущественно используется либо нормальное падение, когда $\beta = 90^\circ$, либо зеркальная геометрия рассеяния, при которой $\beta = \theta/2$. В установках, предназначенных для исследования структуры поверхности методом LEIS/СОРИНЭ, углы рассеяния/вылета и падения выбираются меньше 90° .

В качестве первичных ионов в методе LEIS/СОРИНЭ наиболее часто используются ионы $^4\text{He}^+$, иногда изотопные ионы $^3\text{He}^+$. Для ионов гелия распыление исходной поверхности в процессе анализа минимально и относительная масса $\alpha = M/M_0 > 1$ для всех химических элементов, кроме водорода. Как уже упоминалось, разрешение по массе $\Delta M = 2$ а.е.м. можно обеспечить для первичных ионов $^4\text{He}^+$ в интервале масс атомов поверхности 5–26 а.е.м., для $^{20}\text{Ne}^+$ — в интервале 21–55 а.е.м. и для $^{40}\text{Ar}^+$ — в интервале 41–78 а.е.м.

Отметим, что при расчётах масс-спектрального разрешения метода LEIS/СОРИНЭ по формуле (7) предполагалось, что форма пиков рассеяния подчиняется нормальному закону распределения без вклада от реионизованных и многократно рассеянных ионов, а также от распылённых вторичных ионов. В реальных экспериментальных условиях значение масс-спектрального разрешения может быть хуже, чем вычисленное по формуле (7), тем не менее в работе [44] продемонстрирована возможность разделить пики рассеяния ионов Ne^+ от элементов с близкими массами Ni и Cu, а также изучать поверхностную сегрегацию элементов в сплаве.

Но проблемы с масс-спектральным разрешением метода LEIS/СОРИНЭ существуют, и решить их помогает математическая обработка экспериментальных данных. Примером может служить обработка спектра рассеяния первичных ионов Ne^+ с энергией 5 кэВ от поверхности многокомпонентного сплава, в состав которого входили

Cr ($M \cong 52$ а.е.м.), Mn ($M \cong 55$ а.е.м.), Fe ($M \cong 56$ а.е.м.), Ni ($M \cong 59$ а.е.м.) и Co ($M \cong 59$ а.е.м.). Измерения были выполнены в режиме HS-LEIS [56]. На экспериментальном спектре можно было выделить только 3 пика рассеяния, что соответствует масс-спектральному разрешению для ионов Ne^+ , рассчитанному по формуле (7). Авторы [56], заранее зная состав исследуемого образца и рассчитав энергетическое положение пиков рассеяния для входящих в него компонентов, провели обработку экспериментального спектра методом обратной свёртки, аналогично тому как это делается при обработке спектров XPS. Форма пиков рассеяния предполагалась гауссовой, а вклад от распылённых вторичных ионов вычитался из экспериментального спектра. После математической обработки в спектре были выявлены 5 пиков рассеяния, согласно количеству химических элементов, входящих в состав исследуемого сплава.

Продолжая обсуждать измерения интенсивности пиков рассеяния, отметим, что в качестве её величины можно использовать либо амплитуду пика рассеяния (максимальное значение), либо среднее значение, подсчитанное при дискретном сканировании энергии анализатора для максимума интенсивности и нескольких значений до и после максимума. Это улучшает отношение "сигнал/шум" и повышает точность измерений, особенно при количественном анализе методом LEIS/СОРИНЭ. При исследовании процессов нейтрализации, например при определении характеристической скорости v_c в формуле (12) [90], может проводиться интегрирование интенсивности пика рассеяния на уровне половины его максимальной интенсивности (FWHM).

Энергия первичных ионов E_0 обычно выбирается в диапазоне 1–3 кэВ, иногда до 5 кэВ. Например, на спектрометре Q_{tac}¹⁰⁰ большинство измерений с использованием первичных ионов гелия проводится при $E_0 = 3$ кэВ [56]. Располагая информацией о зависимости $\eta(E_0)$, можно выбрать значение E_0 , обеспечивающее повышенную чувствительность. Но надо учитывать, что при увеличении энергии первичных ионов возрастает нежелательный вклад в спектры рассеяния от реионизованных рассеянных ионов (см. рис. 1), а при использовании первичных ионов Ne^+ и Ar^+ — ещё и от распылённых вторичных ионов.

Ток первичных ионов I_0 обычно выбирается в диапазоне, не превышающем единиц мкА. Для повышения элементной чувствительности, согласно формуле (8), I_0 надо увеличивать, но при этом возрастает разрушение/изменение исходного состояния поверхности за счёт ионного распыления, имплантации и формирования радиационных эффектов, особенно при использовании первичных ионов неона и аргона. Тем не менее во многих экспериментах поверхность исследуемых образцов предварительно очищают бомбардировкой тяжёлыми ионами с энергией 5 кэВ [56].

Идеальный LEIS/СОРИНЭ эксперимент предполагает, что за время анализа на каждый атом поверхности попадёт не более одного первичного иона. Если исходить из того, что концентрация атомов на поверхности $N \sim 10^{14}$ ат см⁻², а плотность первичного ионного тока $j_0 \leq 100$ нА см⁻², то время "неразрушающего" анализа поверхности, которое можно затратить на сканирование по необходимому диапазону энергий E_1 , не должно превышать 100 с. При этом необходимо обеспечивать высокий вакуум (10^{-6} – 10^{-7} Па) вблизи поверхности исследуемого образца, чтобы избежать загрязнения исходной поверхности адсорбированными атомами остаточных газов.

дуемого образца, чтобы избежать загрязнения исходной поверхности адсорбированными атомами остаточных газов.

2.7. Компьютерное моделирование процессов взаимодействия ионов с поверхностью

Прежде чем перейти к краткому обзору компьютерных программ для моделирования процессов взаимодействия ионов с поверхностью, дадим ссылку на удобный калькулятор (LEIS Energy Calculator [128]), позволяющий вычислить энергию рассеянных ионов по формуле (1) и оценить другие параметры рассеяния для потенциалов взаимодействия Циглера – Бирсака – Литтмарка [72] и Томаса – Ферми – Мольтера [76].

Авторы работы [129] предложили использовать для компьютерного моделирования приближение парных упругих соударений, в рамках которого рассеяние атомных частиц в твёрдом теле рассматривается как последовательность парных соударений налетающей частицы с атомами твёрдого тела. При этом траектория движения частицы заменяется асимптотами траектории. Важным шагом в развитии компьютерного моделирования явились работы Циглера, Бирсака и Литтмарка по анализу пробегов ионов в твёрдых телах, приведшие к созданию широко употребляемого кода SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [130].

В таблице 3 приведён перечень некоторых компьютерных программ, основанных на приближении парных соударений.

При энергиях соударения ниже 50 эВ применимость приближения парных соударений нарушается. При низких энергиях и при скользящем падении пучка на мишень необходимо учитывать взаимодействие налетающей частицы с большим числом атомов. Примеры применения методики расчёта траекторий в данном случае можно найти в работах [6, 138].

При низких энергиях широко используется метод молекулярной динамики (МД). В этом методе рассчитывается движение всех взаимодействующих атомов как функция времени. Траектории атомов и молекул опре-

Таблица 3. Компьютерные программы, основанные на приближении парных соударений

Программа	Авторы	Особенности	Ссылка
ACAT	Такеши, Ямамура	Изначально аморфные мишени	[131]
MARLOWE	Робинсон, Торренс	Изначально кристаллические мишени	[132, 133]
SDTrimSP	Бирсак, Экштайн	Статический и динамический расчёты. Последовательные и параллельные вычисления	[134]
SRIM	Бирсак, Циглер	Аморфные мишени	[130]
OKSANA	Шульга	Кристаллы, поликристаллы и аморфные мишени	[135]
SARIC	Быков и др.	Кристаллы	[136]
ФТИ	Мелузова и др.	Кристаллы, поликристаллы и аморфные мишени	[137]

деляются численным решением уравнений движения Ньютона, где силы между частицами часто вычисляются с использованием межатомных многочастичных потенциалов. Расчёты с помощью данной модели требуют значительных компьютерных мощностей.

Для расчётов методом МД часто используется код LAMMPS [139] (англ. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). LAMMPS позволяет моделировать взаимодействие с мишенями в жидком, газообразном и твёрдом состоянии. Программа LAMMPS создана в национальной лаборатории Сандия (Ливермор, США). В код вшиты различные типы потенциалов межатомного взаимодействия. Также можно отметить компьютерную программу KALYPSO [140], разработанную Каролевски (М.А. Karolewski) для МД расчётов соударений в металлических мишенях, и программу SAFARI [141], которая позволяет с помощью метода молекулярной динамики моделировать спектры ионного рассеяния в диапазоне низких и гипертермальных энергий (1–1000 эВ).

3. Аппаратура для метода LEIS/СОРИНЭ

На рисунке 7 приведена упрощённая блок-схема спектрометра LEIS/СОРИНЭ. Основными элементами являются источник первичных ионов и анализатор. Обычно используются источники с ионизацией рабочего инертного газа электронным пучком, создаваемым накаливаемым катодом. Масс-сепаратор, позволяющий очистить ионный пучок от примесных ионов, — это либо прямопролётный масс-фильтр со скрещенными электрическим и магнитным полями (фильтр Вина) (см., например, [142]), либо секторный магнитный анализатор. Устранение нейтральных частиц, которые могут снижать динамический диапазон послойного анализа при распылении поверхности ионным пучком, обеспечивается отклонением оси ионного пучка на несколько градусов от аксиального положения за счёт механического смещения. При применении секторного магнитного анализатора нейтральные частицы удаляются из пучка одновременно с примесными ионами. Импульсный модулятор необходим для работы с времяпролётным анализатором. Фокусировка и сканирование ионного пучка обеспечивается одной или несколькими электростатическими линзами и электростатическим XY дефлектором. Все перечисленные устройства объеди-

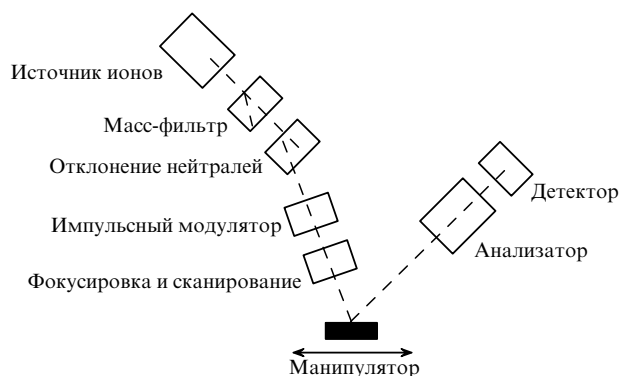


Рис. 7. Упрощённая блок-схема спектрометра LEIS/СОРИНЭ [2]. На рисунке не показаны блоки питания, устройство напуска инертного газа, вакуумные насосы и средства контроля вакуума, а также система регистрации сигнала рассеянных ионов.

няются под общим названием "ионная пушка" или "колонна первичного ионного пучка", причём на рис. 7 не показаны блоки питания и устройство для напуска инертного газа. Вакуум в аналитической камере (10^{-6} – 10^{-7} Па) обеспечивается турбомолекулярными насосами, реже сорбционными магниторазрядными или крионасосами. Ионная пушка может оснащаться турбомолекулярными насосами для дифференциальной откачки инертного газа; в простейшем варианте очищенный газ напускается до давления 10^{-3} Па (без откачки) непосредственно в аналитическую камеру, в которой находится ионная пушка.

Энергия первичного ионного пучка E_0 выбирается в диапазоне 0,5–5 кэВ при токе на образце I_0 от долей нА до единиц мкА. Основное требование к ионному пучку — малый разброс по энергиям, менее $5 \times 10^{-3} E_0$, что необходимо для уменьшения ΔE_1 , и малый угловой разброс (1 – 2°), т.е. параллельность ионных траекторий в пучке для уменьшения $\Delta \theta$. По указанной причине острофокусированные ионные пучки обычно не используются в LEIS/СОРИНЭ и измерения проводятся с ионными пучками диаметрами (пространственным разрешением) 10–100 мкм [55]. Этим требованиям удовлетворяют многие коммерческие ионные пушки, например, IQE12/38 (SPECS, Германия [143]), которая может дополнительно оснащаться фильтром Вина и работать в режиме дифференциальной откачки.

Манипулятор обеспечивает перемещение образца по трём направлениям XYZ и вращение в одной или двух плоскостях без нарушения вакуума в аналитической камере. Дополнительно манипуляторы могут оснащаться устройствами нагрева и охлаждения, а также системами автоматического перемещения и контроля положения образца.

В качестве энергетического анализатора используются различные типы электростатических анализаторов [144]. В первых установках LEIS (например, [21]) это секторный 127° цилиндрический дефлектор, затем секторные и 180° сферические дефлекторы, а также анализаторы типа "цилиндрическое зеркало" (ЦЗА). Как правило, установки, оснащённые такими энергоанализаторами с источниками электронного, ионного и рентгеновского пучков, представляют собой комбинированные спектрометры, например, ESCALAB (Thermo Fisher Scientific, Великобритания [145]), в которых основными методами диагностики являются фотоэлектронная и оже-электронная спектроскопии. В таких спектрометрах для регистрации сигнала рассеянных положительных ионов необходимо поменять полярность напряжений на электродах входной оптики и отклоняющих пластинах анализатора, а также на детекторе. Другой подход — конструирование лабораторных установок (англ. home-built) с использованием коммерчески доступных анализаторов, ионных пушек, вакуумного оборудования и других необходимых компонентов и деталей (например, [146]). Из-за трудностей покупки аналитического оборудования для диагностики поверхности в СССР большинство тогдашних спектрометров ионного рассеяния представляли собой лабораторные установки, сконструированные и изготовленные самими исследователями. Описание таких установок можно найти в монографиях [4, 36, 43].

Интерес представляет установка СОРИНЭ-САО [147], разработанная и изготовленная в НИТИ на эле-

ментно-конструктивной базе электронных и ионных спектрометров [148]. Особенностью данной установки был 180° сферический дефлектор, установленный на вращающейся платформе, что позволяло изменять угол рассеяния θ в пределах от 0 до 160° с точностью в 1° . Энергетическое разрешение этого анализатора было $(\Delta E/E)_a = 0,3\%$ при угловом разрешении $\theta = 1,5^\circ$. Возможность введения первичного пучка непосредственно в анализатор позволяла с высокой точностью измерять параметры ионного пучка (E_0 и ΔE_0), оценивать его диаметр, а также определять коэффициент анализатора, что повышало достоверность расшифровки энергетических спектров рассеянных ионов и ионизованных атомов отдачи.

Напомним, что для LEIS/СОРИНЭ необходим строго определённый угол рассеяния θ с минимальным $\Delta\theta \sim 1^\circ - 2^\circ$ при как можно большем азимутальном угле входа в анализатор для достижения высокой чувствительности. Большой азимутальный угол входа практически невозможно обеспечить для вышеперечисленных анализаторов из-за ограниченных размеров их входных апертур (щелей) при фиксированных θ и $\Delta\theta$.

При использовании в режиме LEIS/СОРИНЭ стандартного ЦЗА с аксиальной электронной пушкой внутри анализатора и ионными пушками, расположенными вне анализатора, как, например, в комбинированном спектрометре УАЭ.ОПР-5-007, разработанном в НИТИ, для фиксации угла рассеяния применялась механическая заслонка, которая располагалась перед входом в анализатор и перемещалась специальным манипулятором.

Для увеличения азимутального угла входа ЦЗА в режиме LEIS/СОРИНЭ было предложено использовать аксиальное расположение источника первичных ионов [149–151]. В этом случае первичные ионы направлялись по нормали к поверхности образца, а сбор обратно рассеянных ионов осуществлялся при фиксированном угле рассеяния ($\theta \geq 135^\circ$) и азимутальном угле входа в анализатор 360° . В качестве детектора применялся либо стандартный вторичный электронный умножитель (ВЭУ), расположенный внутри ЦЗА [149, 150], либо более сложный кольцевой ВЭУ, позволивший вынести источник первичных ионов за пределы анализатора. Установка с таким анализатором и ионным источником была разработана в группе Бронгерсма и получила название Nodus [151].

В работе [150] было предложено поместить внутри ЦЗА гибридный источник заряженных частиц с холодным катодом, который мог генерировать как ионные, так

и электронные пучки для диагностики поверхности методами LEIS и оже-электронной спектроскопии. Но дальнейшее развитие этот подход не получил из-за недостаточно высоких характеристик гибридного источника в обоих режимах работы.

Идея использовать кольцевой ВЭУ с вынесенной аксиальной ионной пушкой развивалась и совершенствовалась в группе Бронгерсма. ЦЗА был заменён двойным тороидальным электростатическим анализатором [152], что дало возможность одновременно проводить анализ рассеянных ионов по энергиям и азимутальным углам, т.е. получать информацию не только об элементном составе поверхности, но и о её структурных особенностях. Экспериментальная установка с тороидальным анализатором получила название EARISS (англ. Energy and Angular Resolved Ion Scattering Spectrometer) [153].

В дальнейшем данная установка была усовершенствована [154] и на её базе фирма IONTOF совместно с группой Бронгерсма разработала коммерческий спектрометр Qtac¹⁰⁰, в котором был использован двойной тороидальный анализатор. На рисунке 8а, б приведено схематичное изображение такого анализатора с аксиальным ионным источником, позиционно-чувствительным детектором и импульсным модулятором, а на рис. 8в показан его внешний вид [54, 55]. Тороидальный анализатор позволяет анализировать рассеянные ионы в широком диапазоне энергий (5–10 % от энергии пропускания анализатора) без потери энергетического разрешения $(\Delta E/E)_a$, причём траектории движения этих ионов внутри анализатора отличаются друг от друга. Позиционно-чувствительный детектор регистрирует ионы с разными траекториями, что даёт возможность получать информацию о структуре поверхности. Импульсный модулятор первичного ионного пучка необходим для реализации времяпролётной фильтрации (разделения) рассеянных и расплывённых вторичных ионов, что способствует увеличению отношения "сигнал/шум" и повышает чувствительность анализа.

Отметим, что ещё в начале 1980-х годов фирмой 3М (США) на базе первых установок LEIS с секторным цилиндрическим энергоанализатором [21] был налажен выпуск специализированных спектрометров ионного рассеяния с возможностью измерений зависимостей ионного выхода от энергии первичных ионов. Однако это было мелкосерийное производство, не получившее дальнейшего развития. В НИТИ в 1980-е годы было выпущено несколько комбинированных спектрометров

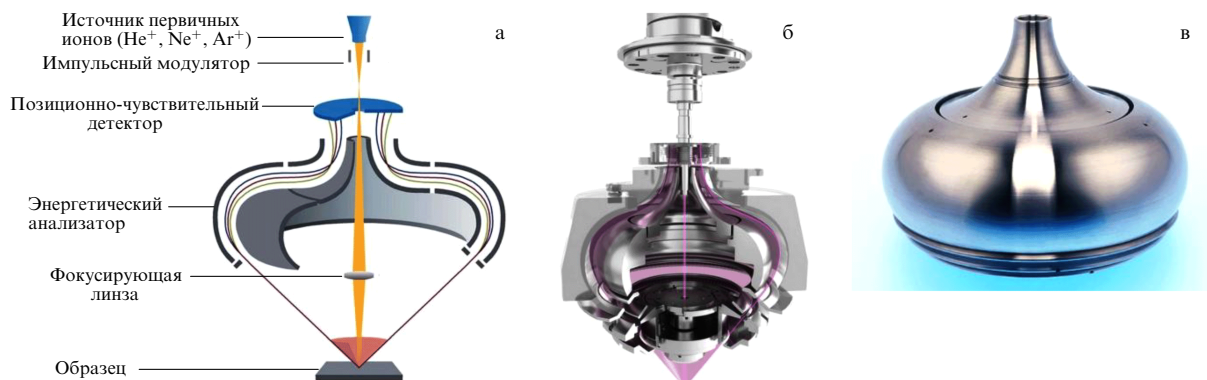


Рис. 8. Схематичное изображение двойного тороидального анализатора с аксиальным ионным источником, позиционно-чувствительным детектором и импульсным модулятором (а), вид в разрезе (б) и внешний вид этого анализатора (в) [54, 55].

УАЭ.ОПР-5-007, которые успешно эксплуатировались на предприятиях МЭП СССР.

Вернёмся к блок-схеме спектрометра LEIS/СОРИНЭ (см. рис. 7). Электростатический анализатор — не единственный прибор, который может использоваться для энергетического анализа обратно рассеянных ионов и ионизованных атомов отдачи. Времяпролётные анализаторы с конца 1980-х годов также стали применяться для этих целей. Такие анализаторы давали возможность регистрировать водород, а также нейтральный компонент рассеянных ионов и атомов отдачи. В основном ТОФ анализаторы использовались в лабораторных установках для структурного анализа поверхности [57], а также для исследования процессов нейтрализации [126]. Описание таких установок можно найти, например, в [57, 127, 155, 156], причём они эффективно работают и в диапазоне средних энергий рассеянных ионов (метод MEIS) [157, 158]. Заметим, что для работы с времяпролётным анализатором необходима импульсная модуляция первичного ионного пучка (см. рис. 7).

4. Применение метода обратно рассеянных ионов низких энергий для решения прикладных и фундаментальных задач

Области применения LEIS/СОРИНЭ достаточно разнообразны, но все их объединяет способность этого метода обеспечить уникальную поверхностную чувствительность с возможностью количественной оценки результатов измерений. Можно выделить изучение поверхности катализаторов, стёкол и различных минералов, металлических сплавов, термоэлектронных эмиттеров и т.д. Часть таких работ уже цитировалась в данном обзоре, например, статья [49], посвящённая исследованиям процессов активации оксидного катода. Подробный анализ основных результатов применения LEIS/СОРИНЭ до начала 2000-х годов можно найти в монографиях Машковой, Молчанова и Курнаева [4, 43] и в обзоре Бронгерсма с соавторами [2]. Особенности применения HS-LEIS обсуждаются в практическом руководстве по интерпретации спектров обратно рассеянных ионов [56].

Обсудим особенности использования калибровочных образцов с известной концентрацией химических элементов для количественной интерпретации экспериментальных данных LEIS/СОРИНЭ.

В качестве калибровочных образцов используются как чистые, так и многокомпонентные образцы, например металлические сплавы. Надо отметить, что элементный состав многокомпонентных образцов должен быть предварительно измерен другим независимым количественным методом с чувствительностью, как минимум, не уступающей LEIS/СОРИНЭ. Кроме того, информационная глубина этого метода должна быть примерно такой же, как у LEIS/СОРИНЭ. Оба указанных условия достаточно трудно выполнимы, особенно второе, которое касается глубины анализируемого слоя, так как состав верхнего слоя поверхности, являющийся объектом исследований LEIS/СОРИНЭ, может отличаться от объёмного состава образца из-за присутствия поверхностных загрязнений, включая окислы, сегрегации отдельных компонентов, а также селективного распыления при очистке поверхности ионным пучком.

Для чистых образцов элементная чувствительность η_i может быть определена по формуле (8) путём нормировки интенсивности пика рассеяния I_i на величину первичного тока I_0 . При этом в элементную чувствительность часто включают аппаратный фактор A и коэффициент R , учитывающий поверхностную шероховатость образцов. В конце 1990-х годов Бронгерсма организовал "круговой" (round robin) LEIS эксперимент [159], целью которого было сравнение значений элементной чувствительности, полученных для чистых поликристаллических образцов Al, Ni, Cu, Pd и Pt в пяти лабораториях из Нидерландов, Германии, Италии, Франции и Бельгии. Все перечисленные образцы, кроме платины, в табл. 1 [96] относятся к классу I с традиционным характером зависимости $\eta_i(E_0)$. Что касается Pt, то она в этой таблице отнесена к классу III для первичных ионов Ne^+ , а данных для ионов He^+ по данному химическому элементу нет ни в табл. 1, ни в обзоре [2]. Все спектрометры, задействованные в round robin эксперименте, были лабораторными установками, оснащёнными цилиндрическими или сферическими электростатическими энергетическими анализаторами с примерно одинаковыми телесными углами входа $\Delta\Omega$. В качестве первичных ионов использовались изотопные ионы гелия ($^3\text{He}^+$ и $^4\text{He}^+$) и Ne^+ с энергией 0,6–3,5 кэВ, причём часть ионных источников была оснащена магнитными масс-сепараторами. Поверхность образцов предварительно очищалась бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией 2–3 кэВ. Углы рассеяния θ составляли 90°, 135°, 137°, 139° и 142° при углах падения первичного пучка β в диапазоне от 45° до 90°.

В результате проведённых экспериментов было установлено, что разброс значений элементной чувствительности η_i для исследованных металлических образцов не превышал $\pm 20\%$, а внутри каждой отдельной лаборатории воспроизводимость данных была лучше 10%. Проверить характер зависимости $\eta_i(E_0)$ для исследованных элементов не представлялось возможным, так как значения элементной чувствительности нормировались на данные для образцов меди. Дополнительно в трёх лабораториях: в Эйндховене, Флоренции и Гархинг-бай-Мюнхене — с использованием в одном эксперименте (*in situ*) калибровочного образца меди были проведены количественные измерения состава поверхности сплава $\text{Cu}_{55}\text{Pd}_{45}$. Средняя величина атомной концентрации Cu в этом сплаве составила 58 ± 3 ат.%, а согласно данным XPS измерений, проведённых в Гархинге, она была равной 54,5 ат.%.

Количественный анализ состава поверхности калибровочных сплавов CuPd с разной концентрацией компонентов был проведён методом LEIS в работе [160]. Методом POP, который можно считать абсолютно количественным, так как он не требует дополнительной калибровки, была измерена концентрация меди в таких сплавах, она оказалась равной 20, 40, 55, 75, 85 ат.%. Кроме того, в одних и тех же экспериментальных условиях была определена элементная чувствительность для чистых образцов Cu и Pd. Результаты измерений относительной интенсивности пиков рассеяния Ne^+/Cu и Ne^+/Pd показали практически линейную зависимость интенсивностей $I_{\text{Cu}}(I_{\text{Pd}})$ для образцов с разной концентрацией меди, что указывает на отсутствие матричных эффектов, т.е. влияния на вероятность сохранения заряда P^+ рассеянных ионов химического окружения атомов исследованных образцов. Это служит подтверждением возможности количественного анализа таких сплавов методом

LEIS/СОРИНЭ. Было показано, что сера, которая является поверхностным загрязнением, при термической очистке сплавов сегрегирует на их поверхности при температурах выше 650°C, причём атомы серы преимущественно располагаются на атомах меди. Также было установлено, что в процессе ионной бомбардировки происходит преимущественное распыление атомов меди.

Отсутствие или незначительное влияние матричных эффектов на интенсивность пиков рассеяния является важным преимуществом метода LEIS/СОРИНЭ. В работе [161] было показано, что при рассеянии ионов $^3\text{He}^+$ и $^4\text{He}^+$ с энергиями 1–3,5 кэВ от поликристаллических сплавов $\text{Ni}_{80}\text{Pt}_{20}$ и $\text{Ag}_{80}\text{Al}_{20}$ и оксидов NiO и Al_2O_3 химический состав исследуемых образцов не влиял на вероятность сохранения заряда рассеянных ионов гелия. Вместе с тем было обнаружено, что для монокристаллического сплава $\text{NiAl}\{110\}$ значения P^+ оказались существенно ниже, чем для поликристаллического образца чистого алюминия. Авторы работы [161] объяснили это влиянием матричных эффектов, без конкретизации механизма такого влияния. По нашему мнению, на разницу в интенсивности пиков рассеяния от поверхности монокристаллического сплава и поликристаллического калибровочного образца могла влиять разная структура их поверхности, в первую очередь шероховатость поверхности поликристаллических образцов.

В работе [162] в режиме HS-LEIS (3 кэВ He^+ , $\theta = 145^\circ$) был проведён количественный анализ порошков и монокристаллов CaF_2 с использованием для калибровки монокристаллического образца $\text{LiF}(001)$ и металлического Ca , тонкий слой которого напылялся в вакууме на поверхность подложки SiO_2 . Установлено, что отношение поверхностных атомных концентраций F/Ca равно $2,3 \pm 0,1$, причём оно было одинаковым как для порошкового, так и для монокристаллического фторида кальция. Шероховатость поверхности исследуемых порошков влияла на интенсивность пиков рассеяния кальция и фтора, уменьшавшуюся на величину $0,77 \pm 0,03$ по сравнению с монокристаллическим образцом $\text{CaF}_2(111)$.

Влияние матричных эффектов на результаты количественного анализа особенно заметно в методе масс-спектрометрии вторичных ионов, причём вероятность ионизации распылённых частиц (вторичных ионов) зависит как от электронного и вибрационного состояния этих частиц, так и от их химического окружения в исследуемом образце. В отличие от LEIS/СОРИНЭ, при SIMS количественном анализе примесей используют коэффициенты относительной элементной чувствительности (Relative Sensitivity Factor, RSF) [163, 164]

$$\text{RSF}_i = C_i \frac{I_m}{I_i}, \quad (15)$$

где C_i — объёмная концентрация атомов примеси, I_m и I_i — интенсивности выбранных изотопных масс-пиков вторичных ионов матрицы и примеси соответственно.

Значения RSF определяют при анализе калибровочных образцов, обычно приготовленных методом ионной имплантации примеси в известную матрицу, причём линейная зависимость между интенсивностями масс-пиков примеси и матрицы наблюдается только при $C_i < 1$ ат.%, т.е. когда концентрация атомов внедрённой примеси практически не влияет на состав матрицы. Значения RSF зависят от матрицы, типа масс-спектро-

метра (магнитный или квадрупольный) и от первичных ионов, а также других экспериментальных характеристик. В отличие от LEIS/СОРИНЭ, количественный анализ состава многокомпонентных образцов методом SIMS затруднён, хотя в последнее время при послойном анализе бинарных и тройных полупроводниковых структур на основе кремния, германия и олова [165, 166] были получены удовлетворительные результаты.

Далее напомним, что при выводе формулы (1) предполагалось, что атомы мишени при соударении с первичными ионами остаются неподвижными (замороженными), так как время взаимодействия иона с атомом мишени ($\sim 10^{-15}$ с) намного меньше периода его тепловых колебаний ($\sim 10^{-13}$ с). В прошедшие годы было проведено много исследований по компьютерному моделированию влияния тепловых колебаний на пространственное распределение рассеянных ионов (см., например [167, 168]). Результаты таких работ позволили получить информацию об амплитуде тепловых колебаний и представляют интерес при изучении фундаментальных процессов в твёрдых телах. С практической точки зрения важно, что диагностику поверхности методом LEIS/СОРИНЭ можно проводить при температурах значительно выше комнатной, при этом энергетическое положение пиков рассеяния соответствует расчётному по модели парных упругих соударений, а форма пиков незначительно изменяется в широком интервале температур.

В качестве примера на рис. 9 [49] приведены спектры рассеяния ионов He^+ и Ne^+ с энергией $E_0 = 1,5$ кэВ на угол $\theta = 74^\circ$ от поверхности оксидного катода, приготовленного на основе карбоната двойного состава BaCO_3 и SrCO_3 . Спектры, приведённые на рис. 9, показывают изменение элементного состава поверхности оксидного катода в процессе его обезгаживания, активирования и последующего охлаждения до комнатной температуры. Не вдаваясь в подробности работы оксидного термоэлектронного катода (необходимую информацию можно найти, например, в [49]), отметим, что энергетическое положение пиков рассеяния и их форма для активированного, а затем охлаждённого катода (рис. 9б–г) оставались практически неизменными. В случае неактивированного катода (рис. 9а) на положение, форму и амплитуду пиков влияла зарядка поверхности катода, возникающая при ионной бомбардировке его поверхности. В процессе активирования электрический заряд на поверхности катода устранялся за счёт формирования проводящего монослоя металлического бария с примесью стронция.

4.1. Элементный и химический анализ состава поверхности и приповерхностных слоёв различных материалов и приборов

При обсуждении результатов практического применения метода LEIS/СОРИНЭ мы постарались не повторять результаты, ранее опубликованные в различных монографиях и обзорах, перечисленных в разделе 1, а сосредоточить внимание на анализе жидких поверхностей, исследованиях наночастиц и кластеров, объектов культурного наследия, материалов и приборов микроэлектроники, включая их послойный анализ, а также на возможности проведения химического анализа.

Одна из первых работ по анализу жидких сред [169] была посвящена исследованиям элементного состава и структуры двойного электрохимического слоя, сформиро-

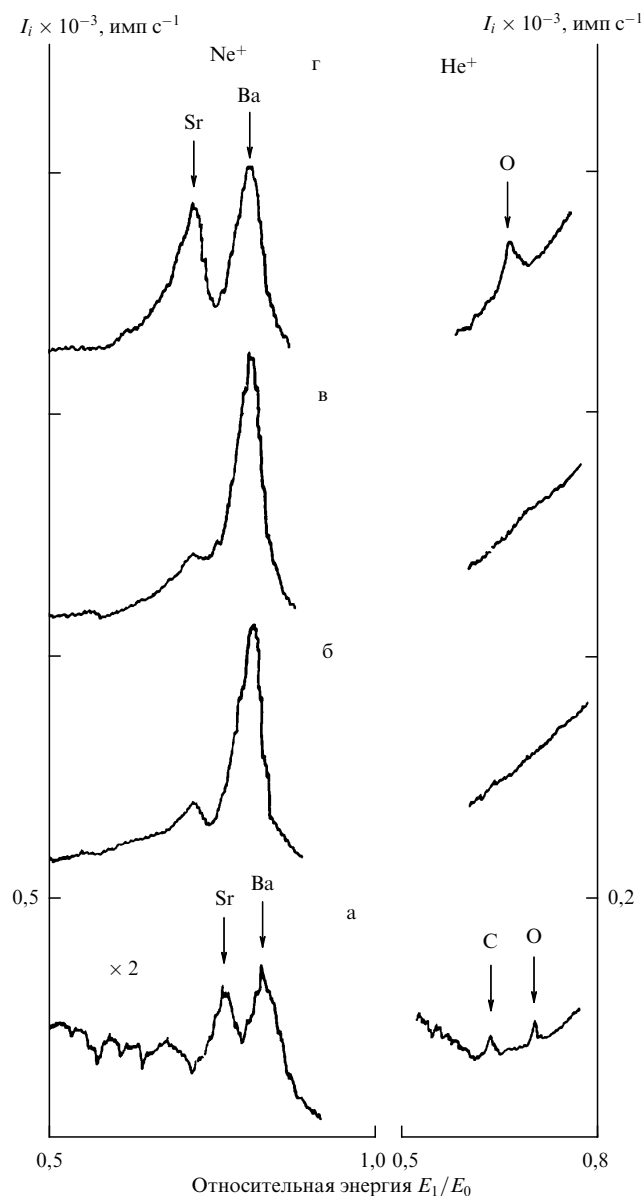


Рис. 9. Спектры рассеяния ионов He^+ и Ne^+ ($E_0 = 1,5$ кэВ, $\theta = 74^\circ$) от поверхности оксидного катода, измеренные при различной температуре: (а) неактивированный катод при $T = 300$ К, (б) обезгаживание при $T = 1100$ К, (в) активирование при $T = 1200$ К, (г) охлаждение до $T = 300$ К [49].

рованного на поверхности Ag-электрода при погружении в раствор поваренной соли. Для LEIS измерений использовались ионы He^+ с энергией 2 кэВ и током на образце 30 нА. В режиме послынного анализа в комбинации с XPS было найдено образование на поверхности электрода монослоя анионов Cl^- , которое предшествовало формированию объёмного соединения AgCl . Эксперименты проводились *ex situ* (вне электрохимического реактора) из-за невозможности обеспечить высоковакуумные условия, необходимые для LEIS и XPS измерений, непосредственно *in situ* (в электрохимическом реакторе).

В дальнейшем одним из основных объектов исследований поверхности жидких сред методами ионного рассеяния стали низкотемпературные ионные жидкости (англ. Room Temperature Ionic Liquids, RTIL) [170] — жидкости, у которых точка плавления не превышает 100°C ; они состоят из органических катионов и органиче-

ских или неорганических анионов. Из отличительных особенностей низкотемпературных ионных жидкостей, в данном обзоре именуемых просто ионными жидкостями (ИЖ), можно отметить, что они практически не испаряются, и это позволяет исследовать их в условиях высокого и сверхвысокого вакуума.

В настоящее время синтезировано более 10 тысяч различных ИЖ, многие из которых нашли применение в энергетике, биотехнологиях, "зелёной химии", аналитическом приборостроении и космических технологиях (см., например, [171] и приведённые там ссылки). Согласно современным теоретическим и экспериментальным представлениям [172], ИЖ являются сложными наноструктурированными жидкостями, состоящими из полярных и неполярных областей с упорядоченными образованиями: доменами, ионными парами, квазимолекулярными упаковками и ассоциатами. Интерес представляет элементный состав и структура внешнего слоя поверхности ИЖ. В работе [173] методом LEIS с использованием ионов He^+ было показано, что на поверхности ионной жидкости $[\text{C}_{4}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, полное название которой 1-бутил-3-метилимидазолий бис(три-фторметилсульфонил)имид, в основном находится фтор, в то время как согласно XPS измерениям, сделанным в этой же работе, состав поверхности не отличался от объёмного состава ИЖ.

Более подробные исследования ИЖ были проведены в [174]. Всего в данной работе было исследовано 23 ионных жидкости, состоящих из различных катионов и анионов. Исследования были выполнены с использованием ионов He^+ ($E_0 = 3$ кэВ, $\theta = 145^\circ$) при вакууме 10^{-6} Па. Если не вдаваться в специальную химическую терминологию, то основным результатом этой работы можно считать тот факт, что вероятность присутствия на поверхности ИЖ катионов, т.е. положительно заряженных атомов и атомных комплексов, очень мала, а анионы присутствовали на поверхности всех исследованных ИЖ. Также было установлено существование наиболее вероятной поверхностной ориентации анионов, что важно для контроля реакционной способности ионных жидкостей.

Результаты исследований методами ионного рассеяния поверхности различных жидких сред, включая обычные и ионные жидкости, поверхностно-активные растворители, пенопластовые плёнки, биологические системы и т.д., можно найти в обзорах [175, 176]. Для исследований применялся не только метод LEIS, но и рассеяние ионов средних и высоких энергий (MEIS и RBS соответственно) и метод прицельно-столкновительной нейтральной спектроскопии рассеяния (NICISS). Авторы обзоров [175, 176] отмечают, что современные методы ионного рассеяния представляют собой мощный аналитический инструмент, зачастую безальтернативный, для определения количественного элементного состава внешнего слоя жидких поверхностей, для измерения профилей распределения концентраций элементов и структурных (ориентационных) особенностей в приповерхностной области.

В работе [177] проведено изучение состава поверхности бинарных силикатных стёкол, в состав которых входили модифицирующие оксиды натрия, цезия и бария. Эксперименты проводились с использованием ионов He^+ ($E_0 = 4$ кэВ, $\theta = 145^\circ$). Найдено существенное различие элементного состава поверхности всех исследованных стёкол до и после их разрушения в вакууме. Изменение пика рассеяния модифицирующего элемента Ba (рис. 10 [177]) особенно заметно для стёкол Ba_3S с

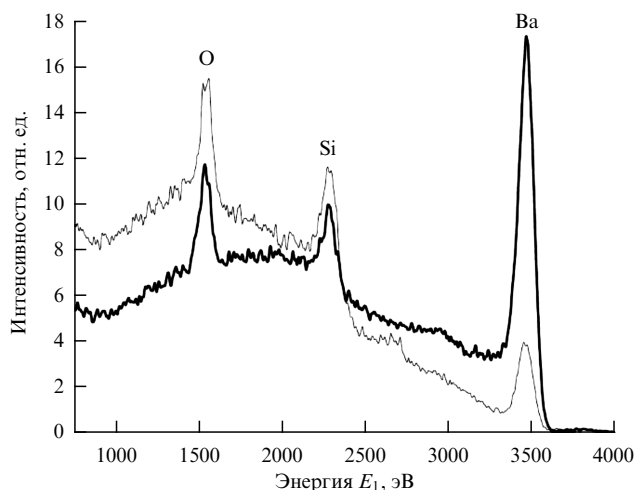


Рис. 10. Спектры рассеяния ионов He^+ ($E_0 = 4$ кэВ, $\theta = 145^\circ$) от поверхности бинарного силикатного стекла Ba_3S , измеренные для исходного состояния (тонкая линия) и после разрушения в вакууме (толстая линия) [177].

объёмным составом $3\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$. Причём отношение интенсивностей пиков рассеяния кремния и кислорода оставалось практически неизменным. Полученные результаты позволили сделать вывод о процессах, сопровождающих разрушение стёкол, и на основе этого улучшить их прочностные характеристики.

Аналитические возможности LEIS/СОРИНЭ не ограничиваются только анализом поверхности. Исследователей и специалистов, занимающихся разработкой новых материалов и приборов, как правило, интересует не только состав самого верхнего слоя поверхности, но и профили распределения элементов в приповерхностной области. Послойный анализ с распылением ионным пучком — один из наиболее подходящих инструментов для этих целей (см., например, [178] и приведённые там ссылки). Ещё в 1993 г. был выдан европейский патент [179], в котором наряду с регистрацией спектров рассеяния ионов He^+ предлагалось последовательно удалять/распылять поверхностные слои исследуемых объектов более тяжёлыми ионами неона или аргона, т.е. осуществлять LEIS послойный анализ.

Сейчас на установке Qtac^{100} предусмотрена возможность послойного анализа с использованием двух независимых ионных пучков (англ. LEIS Dual Beam Depth Profiling) [180]. Пример послойного LEIS анализа на установке Qtac^{100} с ионами 6 кэВ He^+ для анализа и 5 кэВ Ne^+ для распыления можно найти в работе [181], в которой изучались цеолиты Y-типа. Исследования проводились не только методом LEIS, но и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в лабораторном варианте (с фиксированной энергией рентгеновского пучка) и с применением синхротронного излучения, т.е. с изменяемой энергией зондирующего излучения. Результаты измерений всеми методами, включая данные послойного анализа лабораторной РФЭС с распылением образцов ионами аргона, показали обогащение приповерхностных слоёв алюминием, причём наиболее точные измерения поверхностных концентраций Si и Al были сделаны методом LEIS.

Методом динамической LEIS (D-LEIS) только с ионами 5 кэВ Ne^+ как для анализа, так и для послойного рас-

пыления в работе [182] был исследован состав слоя, сформированного на поверхности монокристалла CdTe после травления бром-метанолом. Было найдено, что данный слой обогащён теллуром на уровне CdTe_4 ; причём содержание теллура экспоненциально спадало в глубь образца, и на глубине более 6 нм состав поверхностного слоя становился стехиометрическим. Одновременно с D-LEIS эти образцы исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (англ. Angle Resolved X-ray photoelectron Spectroscopy, ARXPS [183]). Показано [182], что D-LEIS даёт более подробную информацию о составе поверхностного слоя, чем ARXPS.

Послойный LEIS анализ может проводиться также только ионами He^+ . Коэффициент распыления в этом случае небольшой ($\sim 0,1$ ат/ион [184]), но удаление/травление поверхностных слоёв всё же происходит. По аналогии с D-LEIS такой метод послойного анализа можно назвать статическим S-LEIS. В работе [185] S-LEIS использовался для измерения концентрации палладия в биметаллических кластерах Pd–Pt, осаждённых на поверхность углерода лазерным испарением сплавов. Эксперименты были выполнены на установке ESCALAB 200R (Fisons Instruments, Великобритания) с ионами He^+ ($E_0 = 4$ кэВ, $\theta = 145^\circ$) при токе на образце 10 нА. Количественная оценка концентрации Pd и Pt проводилась с калибровкой по монокристаллическим образцам Pd (100) и Pt (111). По результатам S-LEIS измерений для кластеров с объёмным составом $\text{Pd}_{65}\text{Pt}_{35}$ было найдено, что поверхность кластеров обогащена палладием. Аналогичные результаты были получены для кластеров с объёмным составом $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{83}$, и компьютерные расчёты методом Монте-Карло подтвердили данные экспериментальных измерений.

В работе [186] исследовались наночастицы золота для биомедицинского применения. Ионы 3 кэВ He^+ использовались для анализа, а распыление проводилось ионами 500 эВ Ar^+ . Показано, что самоорганизованные монослои из Au наночастиц (англ. Self-Assembled Monolayer, SAM), функционализированные кислотой C_{16}COOH , формировались при толщине SAM порядка 14 нм.

Времяпролётный вариант TOF-LEIS [187] применялся для исследования роста ультратонких плёнок Ga и Ga–N на поверхности монокристаллической кремниевой подложки Si (111). Спектр рассеяния 3 кэВ He^+ на угол $\theta = 135^\circ$ от поверхности плёнки Ga–N толщиной 3,3 монослоя представлен на рис. 11 [187]. В этой работе была обнаружена линейная зависимость полуширины пика рассеяния He^+/Ga от толщины покрытия поверхности галлием в диапазоне 1–9 монослоёв. Мониторинг изменения высоты пиков рассеяния He^+/Ga и He^+/Si позволил сделать вывод о характере роста слоёв галлия, который был близок к режиму "слой плюс островок".

Метод LEIS применяется для оптимизации технологических процессов в современной микроэлектронике (см., например, [188, 189] и приведённые там ссылки). В работе [188] продемонстрированы возможности данного метода для контроля зарождения, роста и диффузии в сверхтонких плёнках HfO_2 и TiN , которые играют важную роль в комплементарной металл–оксид–полупроводник технологии (англ. Complementary Metal–Oxide–Semiconductor, CMOS). На основе анализа спектров рассеяния была получена информация о процессах зародышеобразования и окончательного формирования тонко-

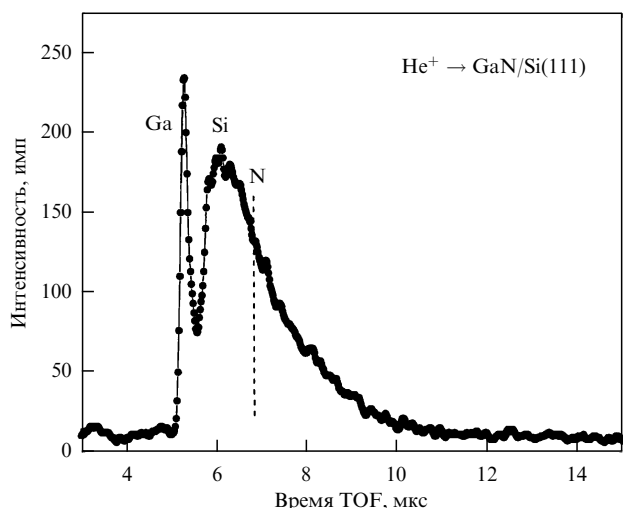


Рис. 11. TOF спектр рассеяния He^+ ($E_0 = 3$ кэВ, $\theta = 135^\circ$) от поверхности плёнки Ga-N (3,3 монослоя), осажденной на Si (111) [187].

плёночных затворов в полевых транзисторах и установлена взаимосвязь этих данных с электрическими характеристиками и надёжностью транзисторов. В работе [189] проведены экспериментальные LEIS исследования сверхтонких двуслойных структур Si (1,7 нм, 4,3 нм, 6 нм)/W (20 нм) и Si (1,6 нм)/Mo (20 нм) вместе с компьютерным моделированием спектров LEIS. Установлено, что такой подход позволяет получить информацию о скрытых границах раздела (интерфейсах) без послойного распыления образцов.

Теперь вернёмся к возможности проведения химического анализа методом LEIS/СОРИНЭ с регистрацией осцилляций ионного выхода в зависимости от энергии (скорости) первичных ионов. В разделе 2.2.1 в табл. 1 [96]

приведён перечень элементов, для которых обнаружены такие осцилляции (класс II). Для первичных ионов He^+ таких элементов всего 9, и у всех из них заполненные d-электронные оболочки. В [99] было показано, что химическое состояние атомов In влияет на амплитуду и форму осцилляционных пиков, т.е. на вероятность сохранения заряда P^+ рассеянными ионами гелия.

На рисунке 12а [99] приведены графики $\eta(E_0)$, полученные для чистого индия и индия, входящего в состав различных химических соединений. Видно, что в зависимости от химического окружения атомов In есть различие в кривых $\eta(E_0)$, хотя оно и не столь существенное. Данные, представленные на рис. 12а, были обработаны с помощью быстрого преобразования Фурье (англ. Fast Fourier Transform, FFT), и результаты спектрального анализа показаны на рис. 12б. Различия в форме и амплитуде осцилляционных пиков стали более заметны. Аналогичные результаты с использованием FFT были получены при рассеянии ионов He^+ от поверхности непроводящих химических соединений Pb и Bi [101]. Собственно, на этом исчерпываются известные нам экспериментальные данные по влиянию химического (электронного) состояния поверхностных атомов элементов, отнесённых к классу II [96], на интенсивность пиков рассеяния He^+ от таких атомов.

Можно ли в данном случае говорить о практическом применении LEIS/СОРИНЭ для химического анализа? По мнению авторов обзора — нет. Во-первых, количество элементов, входящих в класс II с осциллирующими зависимостями, весьма невелико — всего 9 для первичных ионов He^+ . Во-вторых, что особенно важно, это достаточно тяжёлые элементы (Ga и тяжелее) с относительной массой $\alpha \gg 1$. Для таких элементов разрешение по массе при рассеянии ионов He^+ очень небольшое, т.е. наложение (интерференция) пиков рассеяния от элемен-

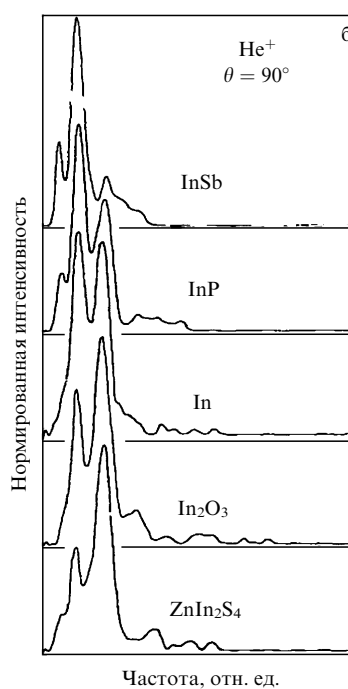
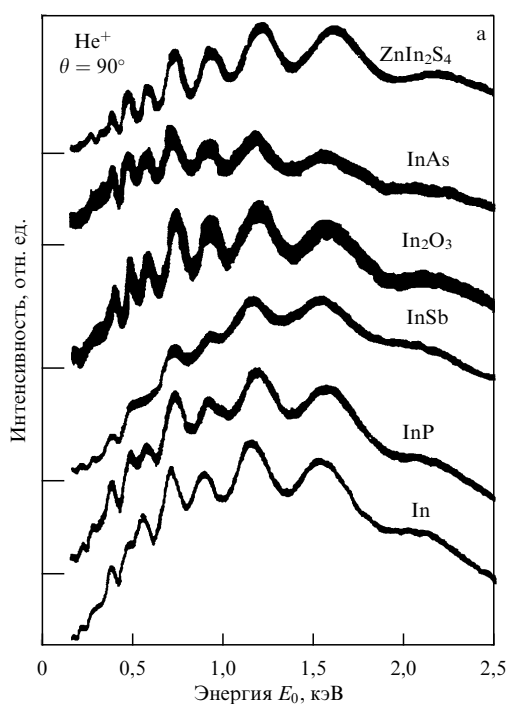


Рис. 12. (а) Экспериментальные осцилляционные зависимости $\eta(E_0)$ для ионов He^+ ($E_0 = 0,2-2,5$ кэВ, $\theta = 90^\circ$) рассеянных от поверхности чистого индия и его химических соединений. (б) Графики спектральной плотности выхода, полученные после обработки экспериментальных осцилляционных зависимостей методом FFT [99].

тов с близкой массой весьма существенное, что при анализе химических соединений может приводить к искажению осцилляционных зависимостей. В таблице 1 [96] указано, что осцилляции ионного выхода были найдены и для ионов Ne^+ , рассеянных от атомов галлия, что улучшает ситуацию с масс-спектральным разрешением. Но один из авторов обзора (А.Б. Толстогузов), используя режим энерго-масс анализа, показал, что при рассеянии Ne^+ от чистых образцов Ga и In в диапазоне энергий $E_0 = 0,4\text{--}2,2$ кэВ [109] и от полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaP, GaAs, InP и InAs) в диапазоне энергий $E_0 = 0,6\text{--}1,6$ кэВ [110] при угле рассеяния $\theta = 120^\circ$ осцилляции ионного выхода не наблюдались. Стоить особо отметить, что только энерго-масс анализ может обеспечить надёжные результаты для тяжёлых первичных ионов, взаимодействие которых с поверхностью исследуемых образцов сопровождается заметным распылением.

Таким образом, исследования осцилляционных зависимостей ионного выхода от энергии первичных ионов представляют интерес с позиций фундаментальных исследований для более глубокого понимания процессов нейтрализации при ионном рассеянии. С практической точки зрения зависимость ионного выхода от химического окружения, т.е. влияние матричных эффектов, является нежелательным, так как это может искажать результаты количественного анализа методом LEIS/СОРИНЭ. В качестве примера можно привести результаты исследований рассеяния ионов Ne^+ ($E_0 = 1\text{--}3,5$ кэВ) от поверхности различных образцов графита [104], которые показали, что из-за влияния матричных эффектов количественная оценка концентрации углерода возможна только при дополнительной информации о химическом состоянии его атомов.

Закончим этот раздел кратким обзором публикаций по применению СОРИНЭ в СССР и России. Как уже упоминалось ранее, основная часть фундаментальных работ по ионному рассеянию была выполнена в университетах и академических научных центрах (МГУ, МАИ, МИФИ, ЛПИ, ФТИ, НИИЯФ МГУ и др.) и была направлена на исследования, теоретическое изучение и компьютерное моделирование процессов нейтрализации, многократного рассеяния, определение потенциалов взаимодействия и влияния структуры монокристаллических поверхностей на энергетические и угловые распределения рассеянных ионов (см., например, [43–45, 60–64, 119, 124] и приведённые там ссылки). Из прикладных работ можно отметить работы, выполненные в 1980-е и начале 1990-х годов в НИТИ (Рязань, СССР). Ранее упоминались исследования термоэлектронных эмиттеров [47–49] и металлических сплавов [50]. Также можно отметить работы по исследованиям полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, включая анализ структуры поверхности монокристаллических образцов InP (100) методами ионного рассеяния и атомов отдачи [190] и изучение элементного состава и стехиометрии поверхности эпитаксиальных слоёв GaAs, нелегированных и легированных изовалентной примесью Sb [191]. Совсем недавно опубликован обзор [192], в котором обобщены результаты работ, выполненных в НИТИ в 1980-х и начале 1990-х гг., по исследованиям поверхности различных термоэлектронных эмиттеров, в том числе оксидных, скандатных, торированных вольфрамовых и карбидных катодов, методами ионной и электронной спектроскопии, включая метод низкоэнергетического ионного рассеяния.

Также исследования прикладного характера выполнялись в МИФИ в группе Курнаева. В работе [193] описывается установка на базе ионного монохроматора для исследования взаимодействия плазмы с поверхностью материалов плазменных установок методом СОРИНЭ и приведены результаты анализа состава нержавеющей стали и графита с использованием первичных ионов Ne^+ и Ar^+ с энергиями $E_0 = 2\text{--}8$ кэВ. При исследованиях адсорбции паров воды на поверхности W [194] был разработан метод контроля толщины адсорбированного слоя и определён элементный состав поверхностных слоёв, а в работе [195] описан простой метод оценки вероятности выживания ионов Ne^+ , отражённых от поверхности различных металлов, с помощью моделирования в кодах бинарных столкновений.

Остановимся на работе [196], в которой эффект двукратного рассеяния использовался для определения содержания кластеров Ge в твёрдом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с малым содержанием Ge ($x = 5,8\%$). Чтобы избежать значительного фона, связанного с однократным рассеянием Ar^+/Si , была выбрана геометрия эксперимента с углом регистрации вылетевших ионов 129° относительно направления падения первичного пучка.

На рисунке 13а показан реперный энергетический спектр положительных ионов, эмитированных из чистого Ge при бомбардировке образца пучком ионов Ar^+ с энергией $E_0 = 3$ кэВ. В спектре видны отчётливые пики двукратного (DS) и однократного (SS) рассеяния ионов Ar^+ на атомах Ge. Правее пика двукратного рассеяния наблюдается фон (обозначен MS), связанный с многократными столкновениями.

На рисунке 13б приведён энергетический спектр положительных ионов, измеренный при бомбардировке образца $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 5,8\%$) ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 4$ кэВ. Отношение интенсивностей пиков двукратного рассеяния к однократному $I_{\text{DS}}^+/I_{\text{SS}}^+$ для твёрдого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и чистого Ge $\{I_{\text{DS}}^+/I_{\text{SS}}^+(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\}/\{I_{\text{DS}}^+/I_{\text{SS}}^+(\text{Ge})\} = 0,19 \pm 0,02$ позволяет оценить количество атомов Ge, находящихся в твёрдом растворе в виде кластеров. Предложенная методика с использованием двукратного рассеяния ионов аргона обладает уникальной чувствительностью для определения доли кластеров в твёрдых растворах.

4.2. Аналитические возможности спектроскопии быстрых атомов отдачи

Вернёмся к рис. 2, на котором видно, что при элементарном акте рассеяния атом мишени M получает в результате упругого соударения кинетическую энергию E_2 , значение которой можно вычислить по формуле (2). При определённых экспериментальных условиях (относительной массе α , углах падения β и вылета ψ) из полученных энергетических спектров можно определить массу этого атома, получившего название быстрого атома отдачи (recoil), при условии что он покинул поверхность мишени в ионизованном состоянии и не потерял часть своей кинетической энергии за счёт упругих и неупругих соударений с другими атомами мишени и электронным газом.

По аналогии с формулой (5) получаем [197]

$$M = M_0(2\gamma^2 - 1 \pm \gamma\sqrt{\gamma^2 - 1}), \quad (16)$$

где $\gamma = \sqrt{E_0/E_2} \cos \psi$.

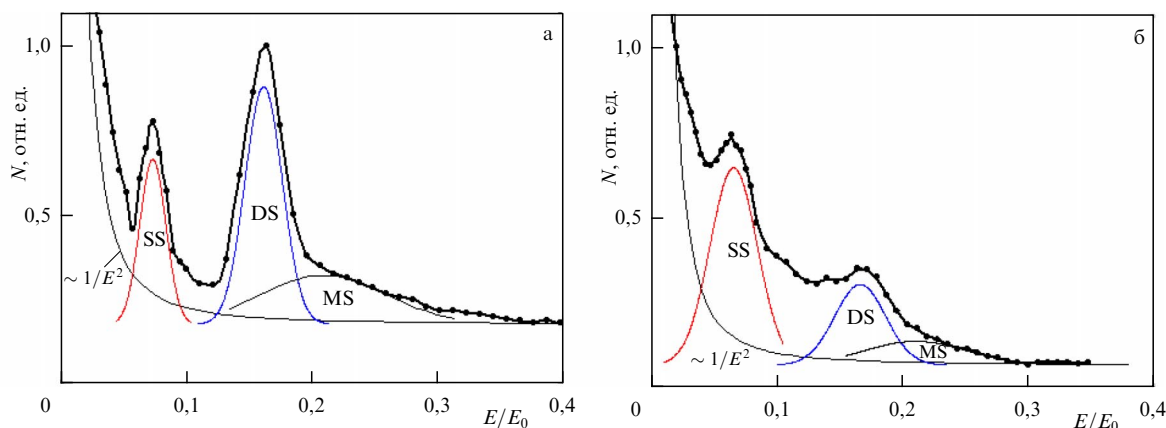


Рис. 13. Энергетический спектр положительных ионов, эмитированных при бомбардировке ионами Ag^+ с энергией $E_0 = 4$ кэВ поверхности: (а) чистого Ge, (б) твёрдого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 5,8\%$): SS — пик однократного рассеяния, DS — пик двукратного рассеяния и MS — пик многократного рассеяния Ag^+/Ge . Вычитание фона на спектрах проводилось по закону обратно-квадратичной зависимости от энергии эмитированных ионов [196].

Сразу обратим внимание на то, что при расчётах по формуле (16) возникает двузначность в определении массы атома отдачи: один и тот же пик с энергией E_2 может принадлежать как атому поверхности с массой $M < M_0$, так и $M > M_0$. Для однозначного определения массы атомов отдачи необходимо использовать тяжёлые первичные ионы. Другой вариант — использование двух типов первичных ионов с разной массой, например, Ne^+ и Ar^+ , либо одновременно, либо последовательно.

Кратко обсудим возможности применения быстрых атомов отдачи для диагностики поверхности. Метод, в рамках которого осуществляются такие исследования, получил название Direct Recoil Spectrometry (DRS) [198], а в комбинации с LEIS — Scatterings And Recoiling Spectrometry (SARS) [199]. В русскоязычной научной литературе используется аббревиатура DRS, хотя были попытки называть этот метод CAO (спектрометрия атомов отдачи) [197, 200]. Метод DRS/CAO близок к SIMS, упоминавшемуся в разделе 1 настоящего обзора. Но если медленные распылённые ионы, которые служат источником информации в SIMS, прежде чем покинуть поверхность мишени, испытывают многократные соударения с атомами приповерхностного слоя и "забывают" своё исходное положение и зарядовое состояние, то атомы отдачи вылетают практически из того же места, которое они занимали в момент столкновения с первичным ионом. Поэтому, анализируя их энергетические и угловые распределения, можно с большой точностью определить структуру поверхности [201, 202] и исследовать адсорбцию различных газов, включая водород и его изотопы [203, 204]. Необходимо принимать во внимание, что атомы отдачи могут покидать поверхность мишени как в ионизованном состоянии, так и в виде нейтральных частиц (в основном или возбуждённом состоянии). Если предположить, что зарядовое состояние атомов отдачи не меняется в процессе выбивания первичным ионом и при отлёте от поверхности мишени, то, измеряя их энергетические спектры, включая спектры нейтральных частиц, можно получить информацию о зарядовом состоянии адсорбированных атомов.

Остановимся на использовании в названиях методов диагностики терминов "спектроскопия" и "спектрометрия". Почему, например, есть спектроскопия обратно рассеянных ионов низких энергий, но спектрометрия ато-

мов отдачи, или рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, но масс-спектрометрия вторичных ионов? Авторы не нашли ни в русской, ни англоязычной научной литературе внятного объяснения этих различий. Например, в [205] поясняется, что "спектроскопия изучает взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, а спектрометрия имеет дело с измерением специфических спектров". В Сборнике химической терминологии (ИЮПАК) [206] указывается, что термины "спектроскопия" и "спектрометрия" часто используются как синонимы, но между ними есть тонкие различия. А именно, "спектроскопия — это исследование физических систем с помощью электромагнитного излучения, с которым они взаимодействуют или которое они производят, а спектрометрия — это измерение таких излучений как средство получения информации о системах и их компонентах".

4.3. Определение потенциала взаимодействия частица — поверхность

В работе [207] путём моделирования энергетических спектров обратно рассеянных атомов водорода от поверхности золота при различных углах вылета β , измеренных в работе [208], были получены данные о потенциале взаимодействия частица — поверхность для системы H — Au. Варьированием параметров потенциала взаимодействия удалось достичь хорошего согласия с экспериментом, при этом результат не зависел от аналитической формы используемого потенциала.

Как видно из рис. 14, полученные значения потенциала для случая частица — поверхность заметно отличаются от потенциала DFT (Density Functional Theory) для газовой фазы [75]. Имеет место возрастание константы экранирования на 10–15 %. В работе [209] была предложена формула, учитывающая изменение экранирования вследствие наличия электронов в металле, которая хорошо согласуется с экспериментом:

$$U(R) = \frac{Z_1(Z_2 - N_2)}{R} \exp\left(-\frac{R}{R_D}\right) + \frac{Z_1 N_2}{R} \times \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-B_i \frac{R}{a}\right) \exp\left(-\frac{R}{R_D}\right), \quad (17)$$

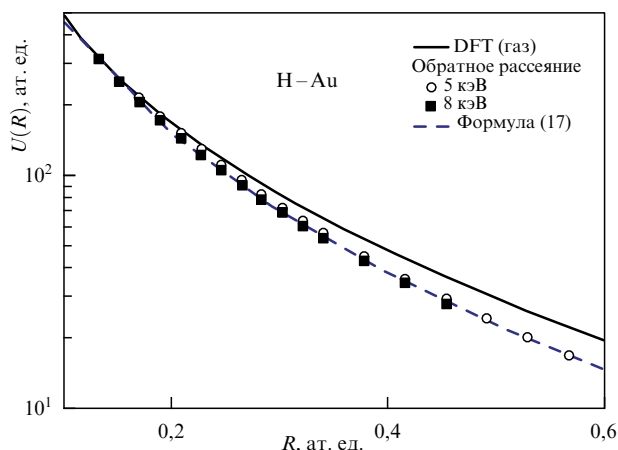


Рис. 14. Сравнение потенциала взаимодействия $U(R)$, полученного моделированием обратного рассеяния (символы) для начальных энергий 5 и 8 кэВ, с DFT потенциалом, полученным для газовой фазы [75]. Штриховая линия — расчёт по формуле (17).

где Z_1 и Z_2 — заряды ядер сталкивающихся атомов, N_2 — число связанных электронов иона решётки, R_D — длина экранирования Дебая [210] (для золота $R_D = 1,358$ а.е.), A_i и B_i — коэффициенты разложения в потенциале Мольера [76], a — константа экранирования ($a = 0,8853a_B Z_2^{-1,2} N_2^{0,87}$, $a_B = 0,529$ Å).

Полученные выражения рекомендуется использовать при анализе рассеяния ионов на металлических мишенях.

4.4. Определение структуры и характеристик поверхности

4.4.1. Анализ структуры поверхности. Метод обратного рассеяния ионов низких энергий успешно применяется для анализа кристаллической структуры поверхности. Подробное описание можно найти в монографиях [4, 8, 39, 40, 43–45, 57–59] и уже упомянутых статьях и обзорах [42, 60–64, 191, 201, 202].

Отметим, что часто используемый для анализа структуры поверхности метод дифракции медленных электронов не позволяет определить, каким элементам принадлежат исследуемые атомы. Для этого необходимо привлекать дополнительный метод, например, оже- или фотоэлектронную спектроскопию.

Приведём несколько примеров структурного анализа методом LEIS/СОРИНЭ, который, как уже отмечалось выше, обладает элементной чувствительностью к самому верхнему (видимому) слою поверхности.

На рисунке 15 [211, 212] приведено изменение интенсивности рассеянного сигнала ионов Ne^+ с энергией 2 кэВ при сканировании поверхности кристалла $\text{Pt}[110]$ по азимутальному углу δ . Минимум интенсивности соответствует блокировке сигнала при рассеянии вдоль плотно упакованных кристаллических направлений, что позволяет восстановить структуру поверхности кристалла. Расшифровка этих спектров с применением компьютерного моделирования даёт полную информацию о кристаллографической структуре поверхности. Отметим, что регистрируемый сигнал связан исключительно с ионным рассеянием на поверхностном монослое. Это позволяет исследовать поверхностную релаксацию, а также перестройку поверхности при нанесении покрытий.

На рисунке 16 [211, 213] приведены результаты сканирования ионами 2 кэВ Ne^+ по азимутальному углу δ поверхности кристаллов моногидрида и дигидрида кремния. Как видно из рис. 16, методика позволяет анализировать структуру и положение атомов водорода при изменении состава мишени.

Во многих случаях нейтральный компонент является доминирующим при ионном рассеянии и применение времяпролётной методики позволяет регистрировать энергетические спектры рассеянных нейтральных атомов. TOF-спектры легче моделируются с использованием компьютерных кодов, таких как MARLOWE [133] и SARIC [136]. Пример применения программы SARIC для моделирования спектров рассеяния аргона и атомов отдачи при бомбардировке чистой и покрытой кислоро-

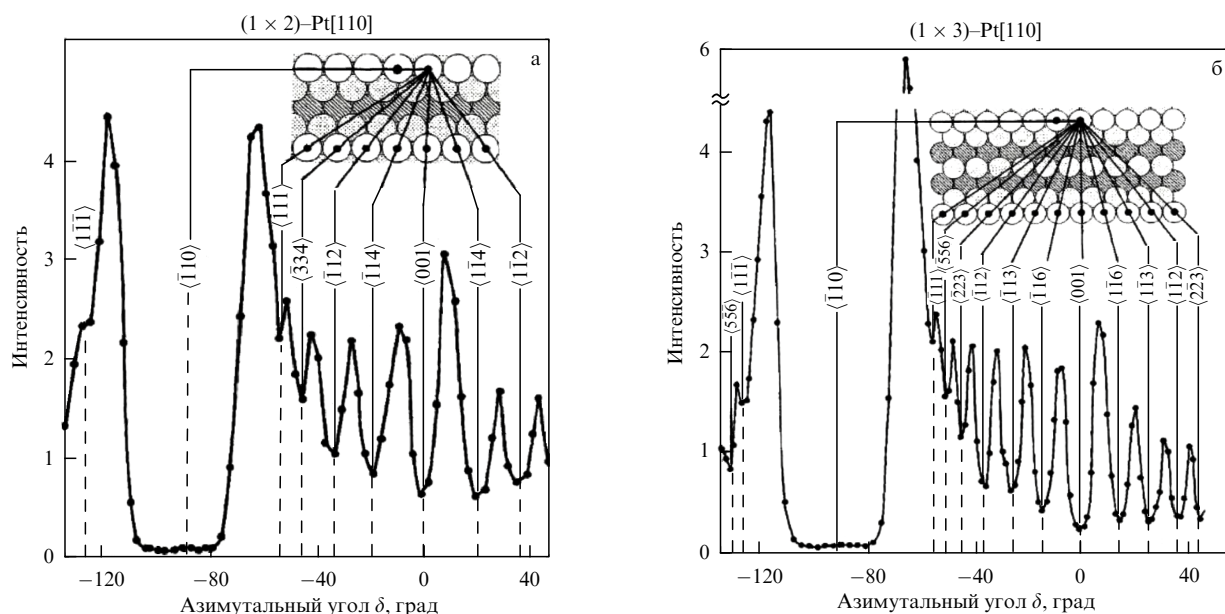


Рис. 15. Интенсивность рассеяния ионов 2 кэВ Ne^+ в зависимости от азимутального угла δ для $\text{Pt}[110]$ в реконструированных фазах: (а) (1×2) , (б) (1×3) . Угол рассеяния $\theta = 28^\circ$ и угол падения $\beta = 6^\circ$ [211, 212].

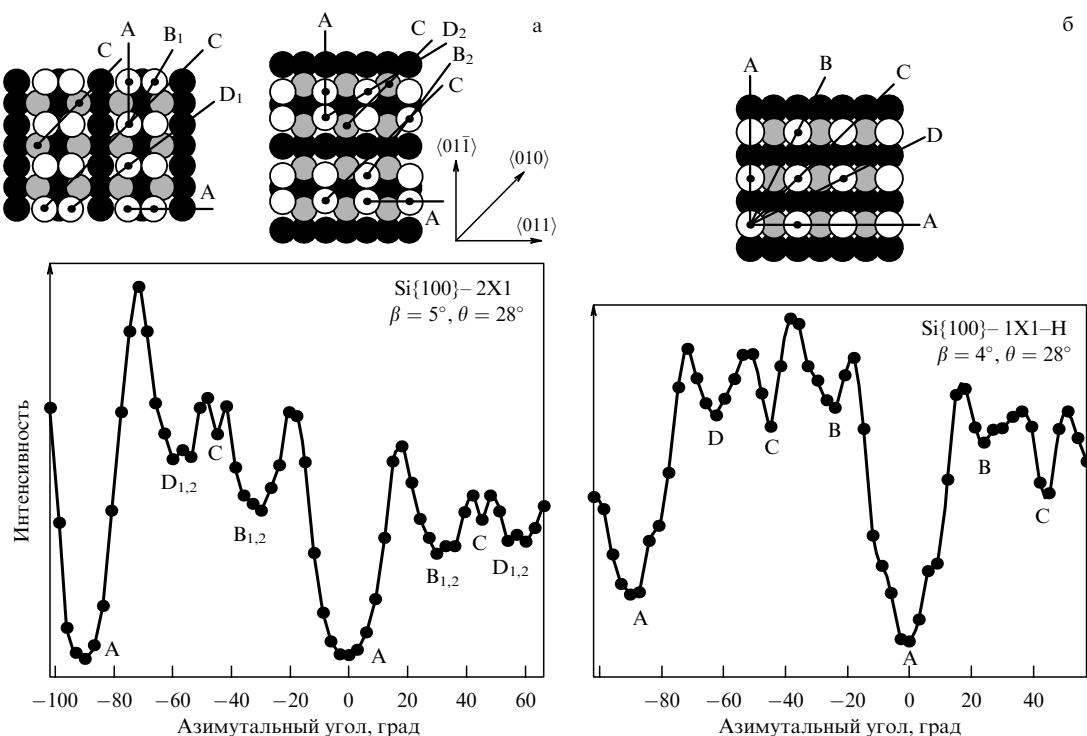


Рис. 16. Зависимости интенсивности сигнала атомов отдачи водорода, выбитых с поверхности кристалла $\text{Si}\{100\}$, от азимутального угла δ для фаз: (а) моногидрида $(2 \times 1)\text{-H}$, (б) дигидрида $(1 \times 1)\text{-H}$. Минимумы интенсивности на рисунках идентифицированы в соответствии со структурой слоёв приведённых выше рисунков, на которых атомы водорода обозначены маленькими тёмными кружками [211, 213].

дом поверхности $\text{Ni}(111)$ можно найти в работе [214], а в работах [215–217] представлены результаты компьютерного моделирования и экспериментальные данные по рассеянию гелия от поверхности $\text{Ni}(110)$. Совпадение результатов компьютерного моделирования с данными эксперимента было очень хорошим.

Измерение ионной фракции рассеянных ионов как функции от угла сканирования также использовалось для исследования структуры поверхности [218]. В зависимости от заполнения поверхности кристалла сульфида кадмия атомами Cd или S наблюдаемая картина заметно изменялась.

Отметим работу [190], в которой изучались угловые распределения рассеянных ионов и ионизованных атомов отдачи при облучении ионами 3 кэВ Ne^+ поверхности кристаллической мишени $\text{InP}(100)$. Было установлено, что атомы индия преимущественно располагаются в верхнем слое мишени, причём эти атомы могли смещаться из положений, соответствующих структуре (1×1) , в положения, более соответствующие структуре (4×2) , предсказанной в работе [219].

В работах [220, 221] для исследования структуры поверхности был предложен метод, использующий рассеяние от двух атомов мишени на угол, близкий к 180° . Этот метод получил название прицельно-столкновительной ионной и нейтральной спектроскопии рассеяния (англ. Impact Collision Ion and Neutral Scattering Spectroscopy, ICISS/NICISS). Применение времяпролётной методики дало возможность исследовать эффект затенения поверхностным атомом рассеяния от нижележащего атома.

Метод ICISS/NICISS позволяет установить положение каждого атома поверхности, проводить количественный анализ состава и структуры поверхности. При этом

анализируется не только внешний поверхностный слой, но и приповерхностные атомные слои, а также протекание динамических процессов на поверхности и в этих слоях.

Подводя итог данному разделу, отметим, что использование рассеяния ионов низких энергий и быстрых атомов отдачи в сочетании с компьютерным моделированием является эффективным способом получения информации о кристаллографической структуре поверхности.

4.4.2. Использование радужного рассеяния для определения параметров поверхности. Радужное рассеяние ионов/атомов (англ. rainbow scattering) представляет собой процесс, при котором частицы, рассеиваясь на поверхности мишени, отклоняются от прямолинейной траектории под разными углами, образуя "радугу" из рассеянных частиц (см., например, [222] и ссылки в этом обзоре). Надо отметить, что ещё в 1967 г. В.Е. Юрасовой с коллегами [45, 223] был замечен "радужный" эффект для траекторий ионов, захватываемых в режиме каналирования с переходом на смежные каналы.

В работе [224] изучалось рассеяние атомов аргона на поверхности кристаллов Al и Ag при скользящих углах падения вдоль направления кристаллических осей. На зависимостях интенсивности рассеянных частиц от азимутального угла φ наблюдалась структура, обусловленная фокусировкой атомов пучка на атомах поверхностного полуканала. В данном случае происходит многократное рассеяние атомов при скользящих углах падения и центральный пик, полученный в работе [224], был связан с рассеянием вдоль центральной оси канала при $\varphi = 0$. При этом для двух параллельных рядов атомов алюминия, формирующих поверхностный полуканал,

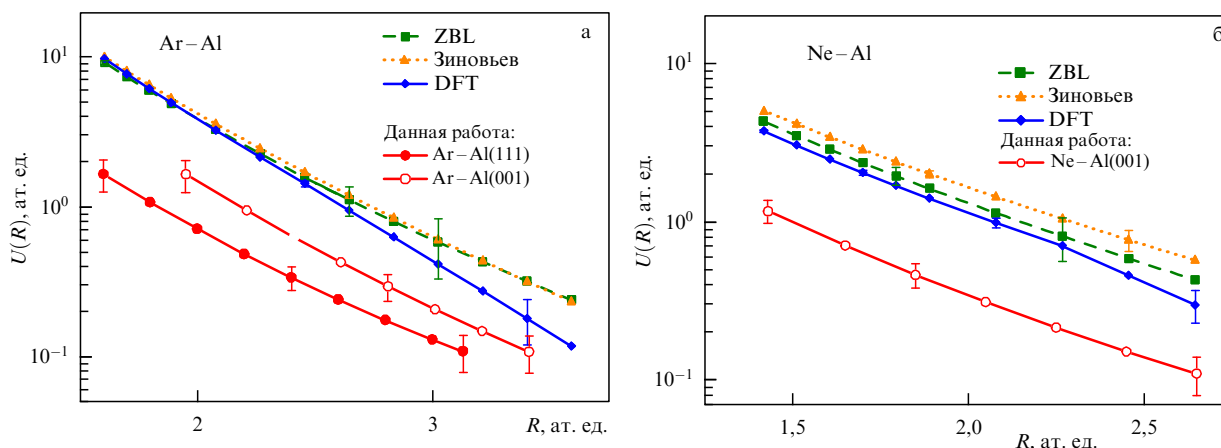


Рис. 17. Потенциалы взаимодействия частица – поверхность в зависимости от межатомного расстояния: (а) для Ag–Al(111) и Ag–Al(001), (б) для Ne–Al(001). Сплошная линия с кружками представляет потенциал, полученный при подгонке расчётных спектров к экспериментальным. Другими линиями показаны расчёты для потенциалов ZBL [67], Зиновьева [73] и DFT [75].

имеет место одинаковый прицельный параметр p , т.е. угол рассеяния не является монотонной функцией прицельного параметра. На зависимости $\varphi(p)$ появляется максимум, что приводит к эффекту радужного рассеяния при угле φ_r .

Компьютерное моделирование траекторий частиц с учётом многократного рассеяния предсказывает наличие острых пиков при углах φ_r . Тепловое движение атомов мишени уширяет эти пики, что позволило определить амплитуду колебаний поверхностных атомов, которая оказалась равной $0,010 \pm 0,002$ нм для Ag–Ag и $0,0123 \pm 0,0007$ нм для Ag–Al.

Моделирование зависимости положения угла φ_r от энергии соударения E_0 позволило определить параметры потенциала взаимодействия для рассматриваемых случаев. Как видно из рис. 17, наблюдается значительное различие полученного потенциала от традиционных моделей потенциалов для столкновений в газовой фазе. В работе [226] это отличие объясняется наведением в металле потенциала отображения налетающей частицы.

Эффект радужного рассеяния ионов K^+ на поверхности W(110) наблюдался в работе [227] при энергиях падающих ионов менее 50 эВ. В работе [228] проводилось трёхмерное моделирование траекторий рассеянных частиц и определены параметры потенциала. При моделировании также учитывался наведённый потенциал отображения системы налетающий ион – поверхность металла.

5. Рассеяние ионов инертных газов в диапазоне гипертермальных энергий

Как уже отмечалось в разделе 1, энергия первичных ионов E_0 в методе LEIS/СОРИНЭ обычно ограничена снизу величиной порядка 300–500 эВ. Это связано с уменьшением выхода рассеянных ионов (см. рис. 8) и трудностями получения тока первичных ионов, достаточного для приемлемого уровня аналитической чувствительности метода. Принципиальным вопросом является граничное значение энергии первичных ионов, ниже которого спектры рассеянных ионов уже нельзя интерпретировать в рамках модели парных упругих соударений (BEC).

В работе [229] было установлено, что при рассеянии ионов Ne^+ и Ar^+ от поверхности меди граничная энергия BEC равна 40 эВ и 20 эВ соответственно. Отметим, что такие энергии принято называть гипертермальными; они охватывают диапазон от единиц до сотни эВ. Авторы [229] использовали секторный магнитный масс-спектрометр с ионизационным источником Нира [230] для калибровки энергии/массы регистрируемых ионов. Такой упрощённый вариант энерго-масс анализа позволил разделить пики рассеянных, вторичных распылённых и десорбированных ионов, что особенно важно в гипертермальном диапазоне энергий. Позднее в [231, 232] при исследовании рассеяния ионов Ne^+ и Ar^+ на угол $\theta = 135^\circ$ от поверхности Au, Bi, Pb и InAs было показано, что модель BEC "работает" вплоть до энергий 1,5–2 эВ. Заметим, что в этих работах использовался только энергетический анализ регистрируемых ионов.

Более тщательная проверка применимости модели парных упругих соударений при рассеянии ионов Ne^+ и Ar^+ на угол $\theta = 90^\circ$ от поверхности различных материалов выполнена в [233]. Первичные ионы генерировались в источнике с индуктивно-связанной плазмой (англ. Inductively Coupled Plasma, ICP) с последующей масс-фильтрацией 60° секторным магнитным сепаратором, а регистрация рассеянных ионов осуществлялась в режиме энерго-масс анализа с применением 90° электростатического deflectора и квадрупольного фильтра масс.

Обобщённые результаты исследований в виде зависимости кинематического фактора K_1 (см. формулу (1)) от относительной массы $\alpha = M/M_0$ для энергий первичных ионов $E_0 = 50–1000$ эВ, т.е. включая диапазон гипертермальных энергий, показали, что практически для всех исследованных мишеней, от алюминия до свинца, наблюдалось достаточно хорошее соответствие между расчётными и экспериментальными значениями кинематического фактора K_1 . Это указывает на справедливость модели парных упругих соударений до энергии 50 эВ. Авторы [233] отметили, что для комбинаций первичный ион/атом поверхности с коэффициентом α , близким к 1 (Ne^+/Al и Ne^+/Si), наблюдались неупругие потери энергии, поэтому верхняя граница E_0 для указанных мишеней ограничивалась 500 эВ, а экспериментальные значения K_1 были несколько ниже расчётных.

Количество статей, посвящённых рассеянию ионов инертных газов в гипертермальном диапазоне энергий, весьма невелико из-за сложности проведения экспериментов при таких энергиях. Подробный обзор этих работ на период до 2001 г. можно найти в [234], из более поздних можно отметить уже упомянутую публикацию Гордона (M.J. Gordon) с соавторами [233] и другие работы, выполненные в его группе, по исследованиям неупругих потерь энергии Ne^+ при рассеянии от поверхности различных металлов [235, 236]. Диапазон гипертермальных энергий представляет также интерес для исследований процессов рассеяния молекулярных ионов [237] и щелочных металлов, включая компьютерное моделирование (см., например, [238] и приведённые там ссылки).

В целом можно считать, что корректность приближения ВЕС для описания процессов рассеяния ионов инертных газов в гипертермальном диапазоне энергии, по крайней мере до энергий 30–50 эВ, является доказанной. В то же время в ряде работ, например [239, 240], было показано, что пик рассеяния сдвигался в сторону более высоких энергий, чем предсказывает формула (1). Авторы указанных работ, детальный анализ которых можно найти в [234], рассматривали такой сдвиг как демонстрацию непарной (многочастичной или коллективной) природы взаимодействия первичных ионов с поверхностью. Согласно этой концепции, атомы на поверхности при соударении с первичным ионом считаются связанными между собой, и для корректного математического описания акта рассеяния было предложено в формулу (1) ввести эффективную массу, т.е. массу гипотетического поверхностного образования $M_{\text{eff}} = nM$, где n — общее количество атомов поверхности с массой M , участвовавших в процессе рассеяния. Такой подход был первоначально предложен Векслером [241] для описания рассеяния ионов щелочных металлов (K^+ , Rb^+ и Cs^+) с энергиями $E_0 = 100$ – 300 эВ от поверхности тугоплавких металлов W и Mo , а затем использовался многими исследователями (например, [13]). В работе [242] на основе анализа литературных данных и компьютерного моделирования был сделан вывод, что при энергиях ниже 30 эВ рассеяние атомных частиц, в том числе ионов инертных газов, происходит от комплекса поверхностных атомов с эффективной массой M_{eff} .

С теоретической точки зрения отклонение от парного характера соударений должно наблюдаться, когда время взаимодействия налетающей частицы с атомом поверхности становится сравнимым с периодом колебаний этого атома, а энергия сталкивающихся частиц близка к энергии связи атомов на поверхности, т.е. составляет несколько эВ [8, 243]. Данные условия выполняются при $\alpha \ll 1$, т.е. когда масса налетающей частицы M_0 много больше массы атома поверхности M , и при угле рассеяния, большем $\theta_{\text{max}} = \arcsin \alpha$ (см. формулу (6)).

Возникает вопрос о существовании граничной энергии налетающих частиц, выше которой процессы обратного рассеяния можно интерпретировать в рамках модели парных упругих соударений, а ниже — только как коллективное (многочастичное) взаимодействие, или оба приближения могут "работать" одновременно в определённом интервале энергий? Если это справедливо, то в спектре рассеянных ионов могут одновременно присутствовать два пика, энергетическое положение одного из которых будет описываться моделью ВЕС, а второго —

коллективным взаимодействием с привлечением эффективной массы поверхностных атомов.

Впервые два таких пика были экспериментально обнаружены в работе [225], на которую уже ссылались в данном обзоре. Энергия второго пика, получившего название фокусонного, была близка к энергии первичных ионов E_0 , а в качестве причины его появления была выдвинута гипотеза об "отражении налетающих ионов от плотноупакованных атомных цепочек, направление которых совпадает (или близко) с импульсом отдачи, от которого отражается ион" [231]. Эффективная масса не упоминалась в данной работе, но предложенное объяснение по своей сути близко к этому понятию.

В работе [234] в режиме энерго-масс анализа, который будет подробно представлен в разделе 6.1, были измерены спектры ионов $^{20}\text{Ne}^+$, рассеянных от поверхности поликристаллических образцов Au и Pt . Измерения проводились с энергиями первичных ионов $E_0 = 40$ – 1000 эВ при углах рассеяния $\theta = 120^\circ$ и падения $\beta = 60^\circ$. Динамику изменений спектров рассеяния $^{20}\text{Ne}^+/\text{Au}$ в зависимости от E_0 можно проследить на рис. 18 [234], на котором шкала интенсивности представлена в логарифмическом масштабе с нормировкой на максимальную интенсивность пиков. До энергии 100 эВ в спектрах присутствуют только два пика, обозначенные как SP — пик ионов неона, имплантированных в образец, а затем распылённых, и ВЕС — пик парных упругих соударений $^{20}\text{Ne}^+/\text{Au}$. При дальнейшем уменьшении E_0 появляется третий пик, который на рис. 18 обозначен как HE — высокоэнергетичный пик. Положение максимума этого пика близко к значению энергии первичных ионов, а его относительная интенсивность возрастает с уменьшением E_0 .

Измерения зависимости кинематического фактора K_1 от энергии первичных ионов E_0 для ВЕС- и HE-пиков показали [234], что для пика ВЕС экспериментальные значения K_1 практически совпадали с расчётными до энергий $E_0 = 70$ – 80 эВ, а для пика HE они близки к 1. Стоит отметить, что HE-пик (высокоэнергетичный) регистрировался в спектрах только после длительной бомбардировки поверхности образцов ионами Ne^+ (1 кэВ/1 мкА, 60 мин, доза около 10^{16} см $^{-2}$).

Также в [234] была предпринята попытка обнаружения HE-пика для первичных ионов He^+ , Ne^+ и Ar^+ при рассеянии от других мишеней, включая поликристаллические образцы металлов Cu , Ag , Pt и Ta и монокристаллические образцы полупроводников Si и GaP . В дополнение к комбинации $^{20}\text{Ne}^+/\text{Au}$ только для $^4\text{He}^+/\text{Au}$ и $^{20}\text{Ne}^+/\text{Pt}$ при энергиях ниже 50 эВ были зарегистрированы пики с энергиями, близкими к E_0 , но с малой интенсивностью. Для выяснения природы HE-пика были рассмотрены и проанализированы различные аппаратные факторы и физические процессы, которые могли стать причиной появления такого пика (подробный обзор можно найти в [234]). В итоге был сделан вывод, что при облучении поверхности образца золота ионами неона часть первичных ионов рассеивается в результате парных упругих соударений (ВЕС-пик), а другая часть взаимодействует с коллективом атомов, например, с поверхностным кластером, состоящим из n -атомов золота (HE-пик). Использование формулы (5) с эффективной массой M_{eff} взаимодействующих поверхностных атомов даёт для $^{20}\text{Ne}^+/\text{Au}$ величину n порядка 10–15. Известно [244], что атомы золота могут образовывать

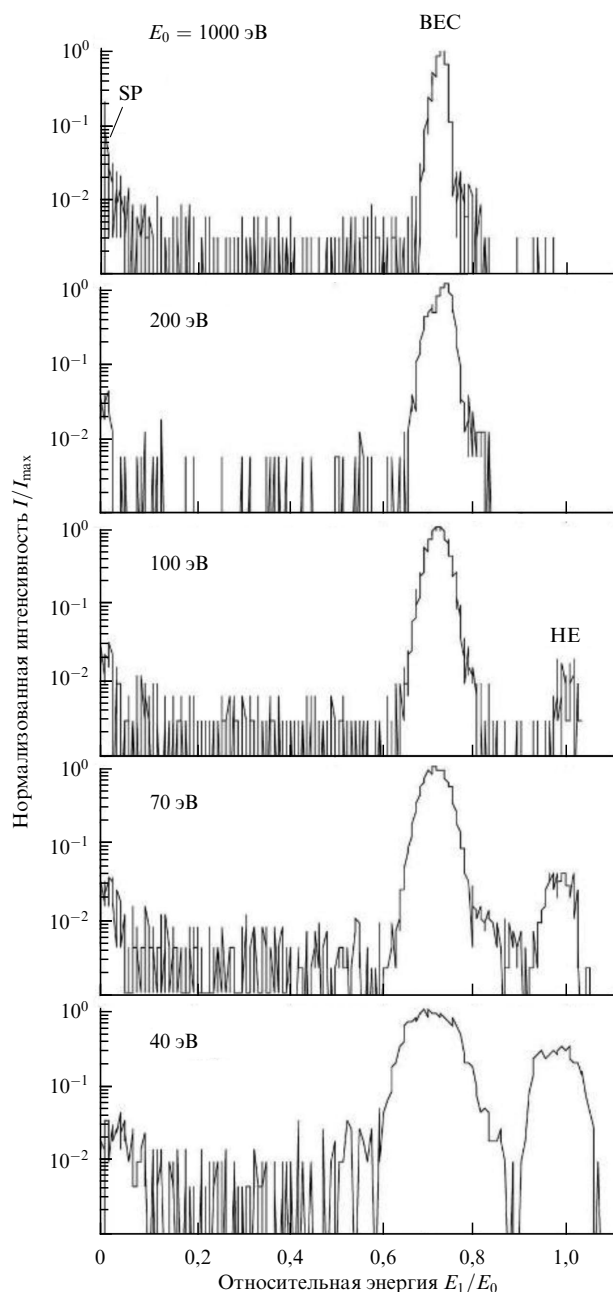


Рис. 18. Нормированные спектры рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ от поверхности образца Au , измеренные при $E_0 = 40\text{--}1000$ эВ и углах рассеяния $\theta = 120^\circ$ и падения $\beta = 60^\circ$: SP — пик распылённых ионов неона, ВЕС — пик парных упругих соударений, НЕ — высокоэнергетичный пик [234].

кластеры плоской ($n \leq 10$) и тетраэдрической ($10 < n < 20$) формы, многие из которых отличаются большой устойчивостью. К кластерной модели взаимодействия ионов гипертермальной энергии с поверхностью в итоге пришли и авторы [245], впервые наблюдавшие существование двух пиков в спектре рассеянных ионов.

Эффективная масса не объясняет до конца природу появления НЕ-пика, тем более что измеряется только ионная фракция отражённых частиц. Возможно, что кинематика ионного рассеяния остаётся неизменной для всех комбинаций первичный ион/атом поверхности, исследованных в работе [234], в том числе и для тех, у которых НЕ-пик не был обнаружен, но уменьшение вероятности сохранения заряда P^+ рассеянных ионов с

уменьшением энергии первичных ионов не позволило зарегистрировать этот пик.

В конце данного раздела можно отметить, что изучение закономерностей рассеяния ионов в диапазоне гипертермальных энергий не только представляет теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение для понимания процессов взаимодействия плазмы со стенкой термоядерного реактора, разработки технологии ионно-лучевого осаждения тонких плёнок, реактивного травления, прецизионной полировки полупроводниковых пластин пучком кластерных ионов и т.д.

6. Некоторые перспективные направления развития метода LEIS/КОРИНЭ

6.1. Энерго-масс анализ

Обратное рассеяние — далеко не единственный и не основной процесс из тех, которые происходят при взаимодействии ионов инертных газов в диапазоне энергий $0,5\text{--}5$ кэВ с поверхностью твёрдых тел. Даже для лёгких ионов He^+ помимо рассеяния наблюдается распыление (эрозия) поверхности под действием ионного пучка, хотя коэффициент распыления оказывается незначительным, $k_{\text{сп}} \sim 0,1$ ат/ион [184]. Это одна из причин, по которой подавляющая часть LEIS/КОРИНЭ исследований была выполнена и продолжает выполняться с применением ионов гелия. Но, как было показано ранее в разделе 2.1, масс-спектральное разрешение метода LEIS/КОРИНЭ, т.е. разделение пиков рассеяния ионов He^+ от атомов поверхности с близкими массами в диапазоне свыше 30 а.е.м., становится проблематичным и требует использования более тяжёлых первичных ионов, таких как неон и аргон. В таком случае распыление поверхности становится более существенным ($k_{\text{сп}} \sim 1$ ат/ион) [184], и вклад распылённых вторичных ионов в регистрируемые энергетические спектры уже нельзя исключить простым вычитанием экспоненциально спадающего фона, как делалось, например, в работах [56, 246].

На рисунке 19 приведены энергетические спектры рассеянных ионов Ne^+ и распылённых вторичных ионов Al^+ , полученные А.Б. Толстогузовым при бомбардировке

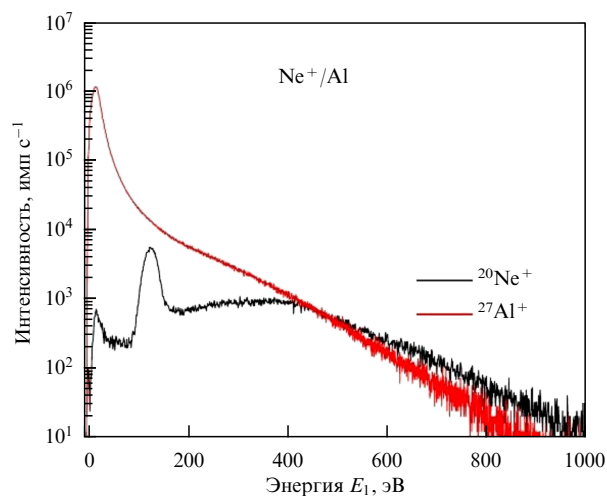


Рис. 19. Энергетические спектры рассеянных ионов $^{20}\text{Ne}^+$ и распылённых вторичных ионов $^{27}\text{Al}^+$, полученные при бомбардировке поликристаллической алюминиевой мишени ионами Ne^+ ($E_0 = 3$ кэВ, $\theta = 120^\circ$, $\beta = 60^\circ$).

ровке поверхности поликристаллической алюминиевой мишени ионами Ne^+ с энергией 3 кэВ. На рисунке видно, что спектр ионов Ne^+ практически полностью закрывается спектром ионов Al^+ . Поэтому использование тяжёлых первичных ионов в LEIS/СОРИНЭ, особенно при анализе поверхности образцов, в состав которых входят атомы с массами M , близкими по величине к массам первичных ионов M_0 , требует дополнительной масс-сепарации регистрируемых частиц. Времяпролётные масс-спектрометры (TOF-MS) не позволяют разделить рассеянные и распылённые вторичные ионы, так как в данном случае предполагается, что все анализируемые частицы имеют либо одинаковую массу, либо одинаковую энергию.

Первые эксперименты по энерго-масс анализу рассеянных ионов были выполнены ещё в 1970-х годах [247, 248]. В работе [247] для этих целей использовался призменный 90° энергетический электростатический анализатор и квадрупольный масс-фильтр, настраиваемый на массу первичных ионов, а в работе [248] в качестве масс-анализатора применялся секторный магнитный масс-спектрометр. Важно отметить, что в [247] впервые были показаны преимущества комбинации LEIS и SIMS. До этого, как, впрочем, и сейчас, особенно в работах группы Бронгерсма, базовым элементом LEIS спектрометров был и остаётся энергетический анализатор, а распыление поверхности и возникающие в результате вторичные ионы рассматриваются как артефакты (погрешности), которые необходимо подавлять. Такой подход остаётся доминирующим в LEIS, хотя предпринимались попытки совмещения секторного энергетического электростатического анализатора с времяпролётным масс-спектрометром [249]. При этом применялась импульсная модуляция первичного пучка Ar^+ , а угол рассеяния выбирался равным 47° , что позволило анализировать не только рассеянные и вторичные распылённые ионы, но также быстрые атомы отдачи.

Вновь к идее энерго-масс анализа рассеянных ионов вернулся Виттмаак (K. Wittmaack), признанный авторитет в области процессов ионного распыления и вторичной ионной эмиссии (см., например, [178]). Он предложил в качестве названия данного метода использовать аббревиатуру MARISS (англ. Mass Resolved Ion Scattering Spectrometry) [89]; в русскоязычном варианте — масс-сепарированное ионное рассеяние [244]. Эксперименты проводились на установке DORAMIS [89], оснащённой плазменным источником первичных ионов, электростатическим энергетическим фильтром и квадрупольным масс-спектрометром.

В указанной работе исследовались энергетические спектры рассеянных изотопных ионов Kr^+ и распылённых вторичных ионов $^{93}\text{Nb}^+$, полученные в режиме MARISS при бомбардировке поликристаллической мишени из ниобия ионами Kr^+ ($E_0 = 10$ кэВ, $\theta = 135^\circ$, $\beta = 90^\circ$). Было показано, что интенсивность распылённых ионов ниобия значительно превышает интенсивность рассеянных ионов криптона, энергетические спектры которых невозможно было зарегистрировать без масс-сепарации. Также был зарегистрирован пик ионов криптона с энергией, близкой к нулевой. Это ионы криптона, первоначально имплантированные в исследуемую мишень, а затем распылённые первичным ионным пучком.

В той же работе были измерены неупругие потери энергии Q для комбинаций Ar^+/Ti и Kr^+/Nb , которые

оказались равными 90 и 250 эВ соответственно, а для двухзарядных ионов Ne^{2+} , сформированных при рассеянии однозарядных ионов Ne^+ от кремниевой мишени, были получены значения $Q = 120 \pm 15$ эВ (см. также раздел 2.4). Методом многоизотопного определения поверхностной концентрации также были определены значения постоянной нейтрализации $v_c = 1,5 \times 10^4 \text{ м с}^{-1}$ для ионов криптона, рассеянных от поверхности ниобия. По сравнению с первоначально предложенным в [88] методом двухизотопного определения, когда поверхность исследуемого образца последовательно бомбардировалась изотопными ионами гелия (см. раздел 2.2.1), в методе MARISS все изотопные ионы одновременно облучали поверхность, что повышало точность измерений.

Виттмаак применил метод MARISS совместно с SIMS при послойном анализе кремниевой мишени, состоящей из изотопно-чистых слоёв ^{28}Si и ^{30}Si [251], а также при исследованиях поверхности образцов SiO_2 , очищенных ионным распылением, и образцов Si , окисленных в струе кислорода [252]. В указанных работах были сформулированы и экспериментально подтверждены основные преимущества энерго-масс анализа рассеянных ионов (метод MARISS) относительно только энергетического анализа (метод LEIS), а именно: 1) устранение интерференции между рассеянными и вторичными распылёнными ионами, 2) подавление фона от двух- и многозарядных рассеянных ионов, 3) использование первичного ионного пучка, состоящего из разных типов ионов, в том числе изотопных. В дальнейшем более подробно остановимся на этих преимуществах, в том числе при послойном анализе с распылением поверхности ионным пучком и одновременной регистрацией сигналов рассеянных и вторичных распылённых ионов.

Если Виттмаак в своих работах [89, 251, 252] продолжил и развил аппаратный подход, предложенный в [247] в варианте электростатический энергоанализатор — квадрупольный масс-спектрометр, то в [253] вернулись к идее использования для энерго-масс анализа рассеянных ионов модифицированного секторного магнитного масс-спектрометра Cameca IMS-3f, аналогично тому как это было сделано в работе [248].

В данном приборе при регистрации энергетических распределений рассеянных и вторичных распылённых ионов изменялся (сканировался) потенциал образца U_s , и энергия рассеянных ионов E_1 рассчитывалась как

$$E_1 = E_{\text{pass}} - eU_s, \quad (18)$$

где E_{pass} — фиксированная энергия пропускания энергетического анализатора, равная 4,5 кэВ.

Надо отметить, что энергия ионов аргона, испускаемых ионным источником, составляла $E_i = 12,5$ кэВ, но так как потенциал образца U_s изменялся в процессе регистрации спектров, то энергия этих ионов E_0 при взаимодействии с поверхностью будет равна

$$E_0 = E_i - eU_s. \quad (19)$$

Более того, угол рассеяния θ , который при фиксированном потенциале образца $U_s = 4,5$ кэВ составлял $42,4^\circ$, также изменялся при изменении потенциала образца. Также изменялись $\Delta\theta$ и положение первичного ионного пучка на поверхности образца (формулы, описывающие такие изменения, можно найти в [253]). Учитыв-

вая вышесказанное, можно понять, почему применение магнитных масс-спектрометров для энерго-масс анализа рассеянных ионов не получило дальнейшего развития. Насколько нам известно, авторы работы [253] опубликовали ещё только одну статью [254], где представили результаты исследований рассеяния ионов щелочных металлов $^{133}\text{Cs}^+$ и $^{39}\text{K}^+$ от поверхности металлических мишеней Ta, Au и Cu.

Метод MARISS в комбинации с SIMS применил в своих исследованиях один из авторов настоящего обзора (А.Б. Толстогузов) во время работы в научно-исследовательском центре CNR-IENI (Падуа, Италия) в период с 1998 по 2003 гг. Основным элементом экспериментальной установки был модифицированный масс-энергoанализатор EQS 1000, разработанный фирмой Hiden (Великобритания) [255] для исследования процессов в плазме. Подробное описание работы EQS 1000 в режиме MARISS можно найти в работах [256, 257].

На входе прибора расположены экстрактор с одиночной линзой и ионизатор с электронным источником, предназначенный для анализа остаточных газов (англ. Residual Gas Analysis, RGA) и ионизации нейтральных частиц в режиме масс-спектрометрии нейтральных частиц (англ. Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS). Конструкция экстрактора и заземлённого экранирующего электрода была изменена, так как изначально EQS предназначался только для анализа плазмы, а в режиме MARISS/SIMS с фиксированным потенциалом образца эффективность сбора и пропускания ионов экстрактором заметно снижались. Для этого было проведено компьютерное моделирование электрических полей и траекторий движения рассеянных и расплывённых ионов в диапазоне энергий от 0 до 1000 эВ с использованием программы SIMION 3D.

Энергетический анализ рассеянных и расплывённых ионов проводился с помощью 45° цилиндрического дефлектора с системой квадрупольных электростатических линз, а для масс-спектрального анализа использовался квадрупольный фильтр. Детектирование ионов осуществлялось канальным электронным умножителем, смещённым от оси анализатора. Энергоанализатор работал в режиме постоянного пропускания во всём диапазоне энергий анализируемых ионов, и при энергии пропускания $E_{\text{pass}} = 80$ эВ его энергетическое разрешение не превышало $\Delta E_a = 3$ эВ (FWHM). Масс-разрешение квадрупольного

полного фильтра было равно $\Delta M = 0,75$ а.е.м. (FWHM) в диапазоне анализируемых масс 0,5–250 а.е.м. В качестве источника первичных ионов инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+) использовалась ионная пушка IQE 12/38 [143], а угол рассеяния в режиме MARISS был равен $\theta = 120 \pm 2^\circ$.

Управление масс-энергoанализатором и обработка экспериментальных результатов осуществлялись с помощью программы EQS MASsoft [255, 256], которая позволяла гибко управлять прибором посредством выбора различных режимов работы (MARISS, SIMS, RGA). Потенциалы на основных функциональных узлах оптимизировались с помощью автонастройки для получения максимальной интенсивности регистрируемых сигналов, а графический интерфейс облегчал проведение сканирования и измерения различных экспериментальных параметров, таких как энергия, масса, ток образца и т.д. За один цикл можно было провести до 300 сканирований и различных измерений.

На рисунке 20 [257] приведены спектры рассеяния ионов Ar^+ с энергией $E_0 = 2$ кэВ на угол $\theta = 120^\circ$ от поверхности поликристаллического образца La, причём на рис. 20а спектр получен в режиме энергетического анализа (LEIS/СОРИНЭ) со шкалой интенсивности в линейном масштабе, а на рис. 20б — в режиме энерго-масс анализа (MARISS) со шкалой интенсивности в логарифмическом масштабе.

На рисунке 20а видны только два пика: низкоэнергетический, связанный с распылением поверхности лантана ионами аргона, и пик упругого однократного рассеяния Ar^+/La . Гораздо более информативны данные, приведённые на рис. 20б. Оказалось, что низкоэнергетический пик включает в себя три пика вторичных расплывённых атомных и молекулярных ионов, а именно $^{139}\text{La}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{155}(\text{LaO})^+$, и пик ионов $^{40}\text{Ar}^+$, имплантированных из первичного ионного пучка в образец лантана, а затем расплывённых. Что касается рассеянных ионов, то на рис. 20б виден спектр $^{40}\text{Ar}^+/\text{La}$ с пиком упругого однократного рассеяния от атомов La на поверхности и интенсивным фоном от реионизованных ионов аргона, рассеянных от атомов лантана из приповерхностных слоёв образца и претерпевших неупругие потери энергии. Есть также пик упругого рассеяния двукратно ионизованных ионов $^{40}\text{Ar}^{2+}/\text{La}$, который полностью "закрывает" спектром реионизованных рассеянных ионов аргона.

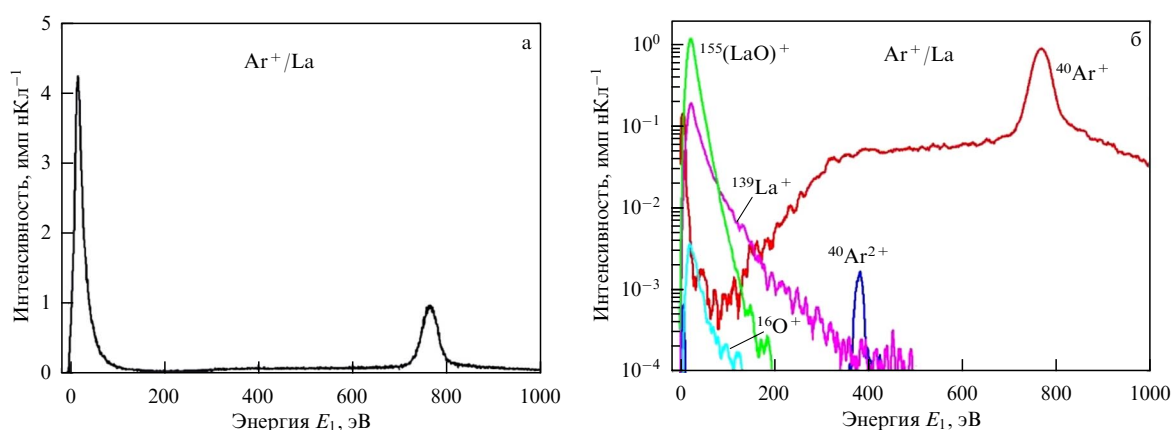


Рис. 20. Спектр рассеянных и расплывённых ионов, полученный при бомбардировке образца лантана ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ: (а) режим энергетического анализа (LEIS/СОРИНЭ), (б) режим энерго-масс анализа (MARISS) [257].

Как отмечалось в разделе 2.4, методом MARISS в работе [123] были измерены неупругие потери энергии Q при рассеянии изотопных ионов $^{20}\text{Ne}^+$ и $^{22}\text{Ne}^+$ от алюминиевой и кремниевой мишеней, а также получены значения Q для двухзарядных ионов неона, формирующихся при рассеянии однозарядных ионов неона от поверхности этих мишеней. В работе [90] методом двухизотопного определения с одновременным использованием первичных ионов $^{20}\text{Ne}^+$ и $^{22}\text{Ne}^+$ (отношение ионных токов $^{22}I_0/^{20}I_0 = 0,102$) были получены значения постоянной нейтрализации v_c для ионов неона в диапазоне энергий 0,5–1,5 кэВ при рассеянии от поверхности поликристаллических образцов Cu, Ag, Au и Pt, которые оказались равными $2,05 \times 10^5 \text{ м с}^{-1}$ (Cu), $2,15 \times 10^5 \text{ м с}^{-1}$ (Ag), $1,90 \times 10^5 \text{ м с}^{-1}$ (Au) и $1,67 \times 10^5 \text{ м с}^{-1}$ (Pt). Отметим, что для металлов подгруппы меди значения v_c были примерно одинаковыми и большими по величине, чем у платины, масса атомов которой незначительно отличалась от массы атомов золота, но с разным электронным заполнением d-зоны.

Можно также отметить результаты измерений методом MARISS спектров рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ в диапазоне энергий 0,4–1,96 кэВ от поверхности монокристаллических образцов GaP (100) [250]. Было установлено, что в этих спектрах присутствуют не только пики рассеяния Ne^+/P и Ne^+/Ga вместе с пиком распылённых ионов неона, но и широкий пик ("горб"), энергетическое положение которого слабо зависело от энергии первичных ионов E_0 . Такой пик становился заметно выраженным при $E_0 > 1$ кэВ, и основной вклад в его интенсивность давали реионизованные ионы неона, испытавшие многократные соударения с атомами галлия и фосфора на поверхности и в более глубоких слоях образца.

Методом MARISS в режиме энерго-масс анализа в работе [258] исследовались средневековые венецианские динары эпохи дождей Дандоло. Подробную информацию об этих исследованиях можно найти в монографии [259]. Целью исследований было определение количественного состава поверхности и приповерхностной области серебряного сплава биллон, из которого были изготовлены динары. Монеты имели большую культурную ценность, поэтому метод исследований не должен был повредить их поверхность. Измерения проводились на экспериментальной установке с масс-энергoанализатором EQS 1000.

Для анализа в режиме MARISS и одновременного послойного распыления использовались ионы $^{20}\text{Ne}^+$ ($E_0 = 1$ кэВ, $\theta = 145^\circ$) с током на образце 1 мкА. Предварительно была проведена количественная калибровка по чистым образцам меди, серебра и золота, входящих в состав сплава биллон.

Спектры рассеяния неона от калибровочных образцов представлены на рис. 21а, а на рис. 21б приведены типичные концентрационные профили Ag, Cu и Au, полученные при послойном анализе приповерхностной области динаров. На рисунке 21б видно, что поверхность обогащена серебром (вплоть до 80 ат.%), концентрация которого спадала вглубь образцов; при этом возрастала концентрация меди, а содержание золота оставалось практически постоянным (на уровне 5 ат.%) по всей исследованной глубине динаров.

Послойный анализ в режиме MARISS можно проводить "смешанным" ионным пучком, состоящим из ионов гелия и неона или аргона. В этом случае появляется возможность практически одновременной регистрации пиков рассеяния $^4\text{He}^+$ от лёгких элементов, таких как углерод, азот, кислород, и от более тяжёлых, но с ионами $^{20}\text{Ne}^+$ или $^{40}\text{Ar}^+$, которые будут также эффективно распылять поверхность и обеспечат более высокое разрешение по массе, чем ионы гелия. Более того, в режиме MARISS при наличии необходимого программного обеспечения можно также регистрировать масс-пики вторичных ионов, т.е. совместить ионное рассеяние (MARISS) с масс-спектрометрией вторичных ионов (SIMS). Примеры MARISS-SIMS совмещённого послойного анализа можно найти в работах [260, 261].

6.2. Ионная микроскопия

В этом разделе кратко остановимся на использовании метода и аппаратуры обратно рассеянных ионов в современных ионных микроскопах. Речь пойдёт о ионном микроскопе Zeiss ORION NanoFab [262], оснащённом острострофокусированным автоионным источником ионов гелия (англ. Gas Field Ion Source, GFIS [263]). Внешний вид ионного микроскопа представлен на рис. 22а, а на рис. 22б схематично изображена вакуумная камера с ионным источником, исследуемым образцом и кремниевым дрейфовым детектором ионов [264, 265].

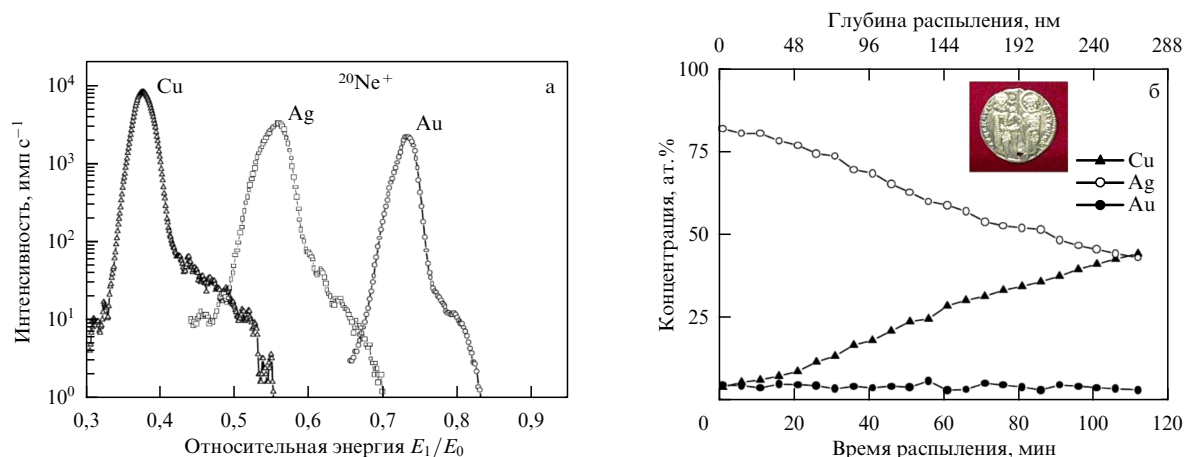


Рис. 21. (а) Совмещённые спектры рассеяния ионов $^{20}\text{Ne}^+$ ($E_0 = 1$ кэВ, $\theta = 145^\circ$) от поверхности калибровочных образцов Cu, Ag и Au; (б) концентрационные профили Cu, Ag и Au, полученные при послойном анализе приповерхностной области динаров [258].

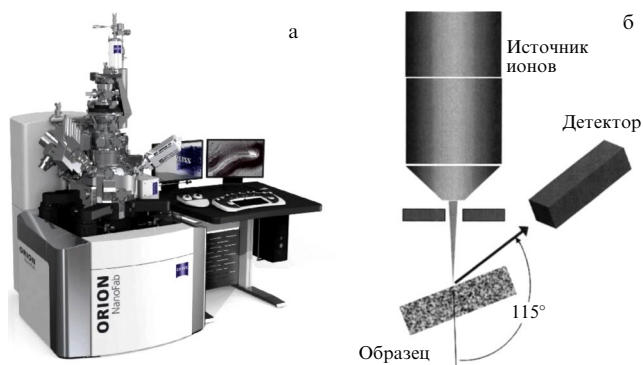


Рис. 22. Внешний вид ионного микроскопа Zeiss ORION NanoFab (а) и схематичное изображение вакуумной камеры с ионным детектором (б) [264, 265].

Вторичные электроны, возникающие при взаимодействии ионов He^+ с исследуемым образцом, позволяют получить контрастное топографическое изображение поверхности с латеральным разрешением на уровне единиц нанометров. Для элементного анализа было предложено использовать ионы и нейтральные атомы гелия, рассеянные от атомов из приповерхностных слоёв образца [264–266]. Стоит отметить, что энергия ионов гелия в ионных микроскопах $E_0 = 10–40$ кэВ, а это выше диапазона энергий первичных ионов LEIS/СОРИНЭ, но ниже, чем в приборах MEIS (см. раздел 1). Кроме того, ионный пучок фокусируется до минимального диаметра 0,25 нм. При таких условиях первичные ионы проникают в образец глубже поверхностного слоя, теряя до акта упругого рассеяния на атомах образца часть своей энергии E_0 на возбуждение электронов. Рассеянные ионы также теряют часть энергии E_1 при движении к поверхности образца. Учитывая вышесказанное, для регистрации рассеянных ионов в [264, 265] использовался охлаждаемый кремниевый дрейфовый детектор SPECTRA [267] с энергетическим разрешением порядка 4,5 кэВ и пороговой энергией регистрации 10 кэВ.

Для повышения энергетического разрешения при регистрации рассеянных ионов использовали времяпролётный метод с импульсной модуляцией первичного ионного пучка [266]. На рисунке 23 [266] представлен спектр рассеяния 30 кэВ He^+ от поверхности слоя HfO_2 толщиной 2 нм на кремниевой подложке. Временное разрешение было 17,3 нс при полном зарегистрирован-

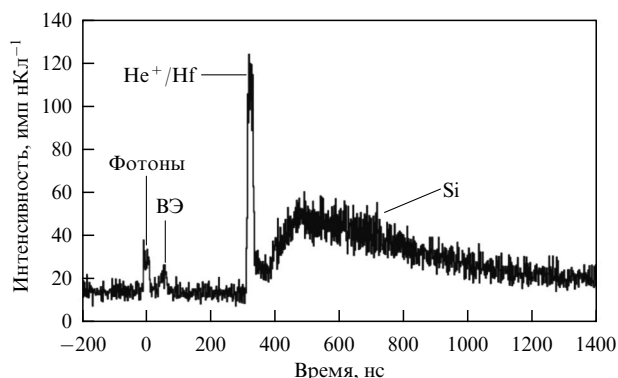


Рис. 23. Времяпролётный спектр рассеянных ионов, измеренный при облучении ионами He^+ с энергией 30 кэВ слоя HfO_2 толщиной 2 нм на поверхности кремниевой подложки.

ном заряде 1,9 нКл. Временная шкала калибровалась по пику ионно-фотонной эмиссии, также представленному на рис. 23 [266].

В режиме изображения в рассеянных ионах с использованием TOF метода было получено латеральное разрешение на уровне 54 нм. Дальнейшие работы направлены на реализацию режима корреляционной микроскопии с одновременной регистрацией изображений во вторичных электронах, рассеянных и вторичных распылённых ионах, что позволит получать информацию об элементном составе и топографии исследуемых объектов в наноразмерном масштабе.

Заканчивая раздел микроскопии, остановимся на работе [268], в которой были проведены исследования процессов реконструкции поверхности монокристаллических магнитных образцов Fe_4N методами обратно рассеянных ионов низких энергий и быстрых ионизированных атомов отдачи, а также сканирующей туннельной микроскопии (англ. Scanning Tunneling Microscopy, STM [53]). Измерения проводились на экспериментальной STM установке, оснащённой импульсным источником ионов Ag^+ и времяпролётным детектором для регистрации спектров рассеянных ионов и быстрых ионизованных атомов отдачи. Временное разрешение TOF детектора было 200 нс, угол рассеяния $\theta = 54^\circ$ при угле падения $\beta = 12^\circ$. Регистрация таких спектров повысила качество интерпретации STM изображений за счёт более точного определения положения атомов на поверхности образцов путём сравнения измеренных и смоделированных угловых распределений рассеянных ионов и ионизованных атомов отдачи.

7. Заключение

Авторы обзора, опираясь на свой опыт экспериментальных и теоретических исследований в области разработки аналитической аппаратуры для методов диагностики поверхности ионными пучками и взаимодействия ионов с поверхностью, постарались наиболее полно проанализировать фундаментальные и прикладные аспекты метода низкоэнергетического ионного рассеяния. В разделе 4 сделан акцент на исследованиях жидких поверхностей, наночастиц и кластеров, а также современных материалов и приборов микро- и нанoeлектроники. Не остались без внимания компьютерные программы для моделирования взаимодействия ионов/атомов с поверхностью, исследования кристаллографической структуры, определение потенциала взаимодействия частица–поверхность и изучение радужного рассеяния. Обсуждается применение ионного рассеяния в современных ионных микроскопах. Особое внимание было уделено рассеянию тяжёлых ионов (неона и аргона) в диапазонах низких и гипертермальных энергий, а также энерго-масс анализу рассеянных и вторичных распылённых ионов в качестве перспективных методов развития диагностики поверхности.

В практическом плане будущее метода LEIS/СОРИНЭ видится в применении к анализу жидких поверхностей, включая ионные жидкости, полимерные и органические материалы, статическом и динамическом послойном анализе сверхтонких плёнок и различных покрытий, создании эффективных катализаторов и ингибиторов коррозии, элементном и структурном анализе кластеров, при разработке термоядерных реакторов.

Перспективным является использование метода ионного рассеяния в ионных микроскопах для элементного анализа с высоким пространственным разрешением. В плане фундаментальных исследований большой интерес представляет диапазон гипертермальных энергий, ниже 100 эВ, в котором одновременно "работают" две модели: парных упругих соударений и коллективного (многочастичного) взаимодействия. Заслуживает внимания исследование зависимости ионного выхода от энергии первичных ионов, которые могут дать информацию об электронном состоянии (химическом составе) самого верхнего слоя поверхности. Исследования энергетических и угловых распределений атомов отдачи в ионизованном и нейтральном состоянии позволят с высокой точностью определять положение этих атомов на поверхности.

Стоит ещё раз подчеркнуть, что метод LEIS/СОРИНЭ обладает уникальной чувствительностью к элементному составу и структурным особенностям самого верхнего слоя поверхности с возможностью количественной интерпретации результатов исследований. Многие LEIS/СОРИНЭ исследования были сделаны совместно с методами электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По мнению авторов обзора, сочетание LEIS/СОРИНЭ с масс-спектрометрией вторичных ионов в варианте энерго-масс анализа выглядит перспективным направлением развития этого метода.

С точки зрения фундаментальных основ метода ионного рассеяния надо отметить некий дуализм, лежащий в его основе. С одной стороны, элементарный акт рассеяния и энергетическое положение пиков рассеяния рассматриваются в рамках модели парных упругих соударений и классической механики, а процессы сохранения заряда рассеянным ионом, т.е. интенсивность сигнала рассеянных ионов, в основном интерпретируются в рамках квантово-механических моделей взаимодействия с электронами твёрдого тела.

Прогресс в развитии метода LEIS/СОРИНЭ базируется не только на результатах фундаментальных исследований и компьютерного моделирования, в которых советские и российские исследователи по-прежнему остаются на ведущих позициях, но и на аппаратном обеспечении данного метода.

На заключительной стадии подготовки обзора авторам стали известны последние публикации российских учёных из МИФИ, в которых метод LEIS/СОРИНЭ успешно применялся для анализа материалов, представляющих интерес для термоядерных исследований [269–271]. Авторы считают необходимым наладить в России производство современной аппаратуры для диагностики поверхности, включая LEIS/СОРИНЭ. Это крайне важно для успешного развития в нашей стране микро- и нанoeлектроники и методов модификации материалов с помощью ионных пучков.

Благодарности. А.Б. Толстогузов благодарен своему учителю Г.Н. Шуппе, который рекомендовал заняться методом ионного рассеяния, Е.С. Машковой, В.А. Молчанову и А.М. Борисову за интерес и поддержку его исследований, а также всем своим коллегам по совместной работе в НИТИ (Рязань, СССР) и научно-исследовательском центре CNR-IENI (Падуа, Италия) за их помощь в проведении и обработке данных экспериментальных исследований и подготовке научных публикаций и докладов.

Список литературы

1. Декарт Р "Правила для руководства ума", в кн. *Сочинения* Т. 1 (Сост., ред. В В Соколов) (М.: Мысль, 1989); <https://gtmarket.ru/library/basis/3958>
2. Brongersma H H et al. *Surf. Sci. Rep.* **62** 63 (2007)
3. Brongersma H H et al. *Vacuum* **84** 1005 (2010)
4. Машкова Е С, Молчанов В А *Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел* (М.: Энергоатомиздат, 1995)
5. Волков С С, Толстогузов А Б *Спектроскопия обратно рассеянных ионов низких энергий* (Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование, Вып. 15(820)) (М.: ЦНИИ Электроника, 1981) 79 с.
6. Гайнуллин И К *УФН* **190** 950 (2020); Gainullin I K *Phys. Usp.* **63** 888 (2020)
7. van der Veen J F *Surf. Sci. Rep.* **5** 199 (1985)
8. Машкова Е С, Молчанов В А *Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел* (М.: Атомиздат, 1980); Пер. на англ. яз.: Mashkova E S, Molchanov V A *Medium-Energy Ion Reflection from Solids* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 11) (Amsterdam: North-Holland, 1985)
9. Шемухин А А и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (4) 25 (2013); Shemukhin A A et al. *J. Surf. Investig.* **7** 318 (2013)
10. Шипатов Э Т *Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика* (Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1988)
11. Mayer J W, Rimini E (Eds) *Ion Beam Handbook for Material Analysis* (New York: Academic Press, 1977)
12. Overbury S H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **27** 65 (1987)
13. Евстифеев В В *Многочастичные взаимодействия при рассеянии медленных ионов поверхностью металла* (Пенза: Изд-во Пензенского гос. ун-та, 2009)
14. Maazouz M et al. *Surf. Sci.* **398** 49 (1998)
15. Kuehner J A, Almquist E, Bromley D A *Phys. Rev.* **131** 1254 (1963)
16. Толстогузов А Б, Гусев С И, Fu D J *Письма в ЖТФ* **48** (7) 47 (2022); Tolstoguzov A B, Gusev S I, Fu D J *Tech. Phys. Lett.* **48** (4) 36 (2022)
17. Арифьев У А, Аюханов А Х *ДАН Узб.ССР* **4** 12 (1951)
18. Еремеев М А *ДАН СССР* **79** 775 (1951)
19. Панин Б В *ЖЭТФ* **42** 313 (1962); Panin B V *Sov. Phys. JETP* **15** 215 (1962)
20. Benninghoven A, Rüdenauer F G, Werner H W *Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends* (New York: J. Wiley, 1987)
21. Smith D P J. *Appl. Phys.* **18** 340 (1967)
22. Goff R F, Smith D P J. *Vac. Sci. Technol.* **7** 72 (1970)
23. Smith D P *Surf. Sci.* **25** 171 (1971)
24. Smith D P, US Patent 3,480,744 dated Nov. 25 (1969)
25. Begemann S H A, Boers A L *Surf. Sci.* **30** 134 (1972)
26. Heiland W, Taglauer E J. *Vac. Sci. Technol.* **9** 620 (1972)
27. Brongersma H H, Mu P M *Surf. Sci.* **35** 393 (1973)
28. Czanderna A W (Ed.) *Methods of Surface Analysis* (Amsterdam: Elsevier, 1975); Пер. на русск. яз.: Зандерна А (Ред.) *Методы анализа поверхностей* (Пер. с англ. под ред. В В Кораблева, Н Н Петрова) (М.: Мир, 1979)
29. Fiermans L, Vennik J, Dekeyser W (Eds) *Electron and Ion Spectroscopy of Solids* (New York: Plenum Press, 1978); Пер. на русск. яз.: Фирманс Л, Вэнник Д, Декейсера В (Ред.) *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел* (Пер. с англ. под ред. В И Раховского) (М.: Мир, 1981)
30. Briggs D, Seah M P (Eds) *Practical Surface Analysis: by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Chichester: J. Wiley and Sons, 1983); Пер. на русск. яз.: Бритгс Д, Сих М П (Ред.) *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (Пер. с англ. под ред. В И Раховского, И С Реза) (М.: Мир, 1987)
31. Woodruff D P, Delchar T A *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1986); Пер. на русск. яз.: Вудрафф Д, Дэлчар Т *Современные методы исследования поверхностей* (Пер. с англ. под ред. В И Раховского) (М.: Мир, 1989)
32. Парилис Э С *Эффект Оже* (Ташкент: Фан, 1969)
33. Немошкленко В В, Алешин В Г *Электронная спектроскопия кристаллов* (Киев: Наукова думка, 1976); Пер. на англ. яз:

- Nemoshkalenko V V, Aleshin V G *Electron Spectroscopy of Crystals* (New York: Plenum Press, 1979)
34. Черепин В Т, Васильев М А *Методы и приборы для анализа поверхности* (Киев: Наукова думка, 1982) Справочник
 35. Черепин В Т *Ионный микроскопический анализ* (Киев: Наукова думка, 1992)
 36. Петров Н Н, Аброян И А *Диагностика поверхности с помощью ионных пучков* (Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1977)
 37. Шуппе Г Н *Диагностика поверхностей электронными, ионными и фотонными зондами* Ч. 2 (Рязань: Изд-во Рязанского радиотехнического ин-та, 1984)
 38. Оура К и др. *Введение в физику поверхности* (Отв. ред. В И Сергиенко) (М.: Наука, 2006); Пер. с англ. яз.: Oura K et al. *Surface Science: an Introduction* (Berlin: Springer, 2003)
 39. Vickerman J C, Gilmore I S (Eds) *Surface Analysis: The Principal Techniques* (Chichester: J. Wiley, 2009)
 40. The Surface Science Society of Japan (Ed.) *Compendium of Surface and Interface Analysis* (Singapore: Springer, 2018)
 41. Erickson R L, Smith D P *Phys. Rev. Lett.* **34** 297 (1975)
 42. Niehus H, Heiland W, Taglauer E *Surf. Sci. Rep.* **17** 213 (1993)
 43. Курнаев В А, Машкова Е С, Молчанов В А *Отражение легких ионов от поверхности твердого тела* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
 44. Рязанов М И, Тилинин И С *Исследования поверхности по обратному рассеянию частиц* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
 45. Юрасова В Е *Взаимодействие ионов с поверхностью. Избранные труды* (М., 1999)
 46. Kawano H *Prog. Surf. Sci.* **97** 1000583 (2022)
 47. Аристархова А А, Волков С С, Толстогузов А Б *Электронная промышленность* (1–2) 41 (1979)
 48. Волков С С, Толстогузов А Б *Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ* (9) 25 (1981)
 49. Толстогузов А Б, Шуппе Г Н *Радиотехника и электроника* **27** 592 (1982)
 50. Толстогузов А Б *Металлофизика* (5) 85 (1982)
 51. Bush W *Julchen* (München: Adamant Media Corp., 2001)
 52. Monreal R C *Prog. Surf. Sci.* **89** 80 (2014)
 53. Миронов В Л *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (М: Техносфера, 2004)
 54. ONTOF GmbH, <https://www.iontof.com/>
 55. Cushman C V et al. *Anal. Methods* **8** 3419 (2016)
 56. Průša S et al. *Appl. Surf. Sci.* **657** 158793 (2024)
 57. Rabalais J W *Principles and Applications of Ion Scattering Spectrometry: Surface Chemical and Structural Analysis* (Hoboken, NJ: J. Wiley and Sons, 2003)
 58. Парилис Э С и др. *Теория рассеяния атомов средних энергий поверхностью твердого тела* (Ташкент: ФАН, 1987)
 59. Parilis E S et al. *Atomic Collisions on Solid Surfaces* (Amsterdam: North-Holland, 1993)
 60. Юрасова В Е *Известия АН СССР. Сер. физ.* **28** 1470 (1964)
 61. Юрасова В Е, Бржезинский В А, Иванов Г М *ЖЭТФ* **47** 473 (1964); Yurasova V E, Brzhezinskii V A, Ivanov G M *Sov. Phys. JETP* **20** 313 (1965)
 62. Yurasova V E, Shulga V I, Karpuzov D S *Canadian J. Phys.* **46** 759 (1968)
 63. Yurasova V E et al. *Radiation Effects* **12** 175 (1972)
 64. Martynenko Yu V *Radiation Effects* **20** 211 (1973)
 65. *Атлас спектров обратно рассеянных ионов инертных газов* (Рязань: НИТИ, 1986)
 66. Bierman D J, Turkenburg W C, Bhalla C P *Physica* **60** 357 (1972)
 67. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* Т. 1 (М: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Mechanics* Vol. 1 (Oxford: Butterworth-Heinemann, 1976)
 68. Torrens L M *Interatomic Potentials* (New York: Academic Press, 1972)
 69. Lehmann C *Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production* (Amsterdam: North-Holland, 1977); Пер. на русск. яз.: Лейман К *Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов* (Пер. с англ. под ред. Г И Бабкина) (М.: Атомиздат, 1979)
 70. Фирсов О Б *ЖЭТФ* **34** 447 (1958); Firsov O B *Sov. Phys. JETP* **7** (2) 308 (1958)
 71. Robinson M T, Torrens I M *Phys. Rev. B* **9** 5008 (1974)
 72. Ziegler I F, Biersack J P, Littmark U *The Stopping and Range of Ions in Solids* Vol. 1 (New York: Pergamon Press, 1985)
 73. Зинoviev А Н *ЖТФ* **78** (1) 15 (2008); Zinov'ev A N *Tech. Phys.* **53** 13 (2008)
 74. Wilson W D, Haggmark L G, Biersack J P *Phys. Rev. B* **15** 2458 (1977)
 75. Zinoviev A N, Nordlund K *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **406** 511 (2017)
 76. Molière G Z. *Naturforsch. A* **2** 133 (1949)
 77. Abrahamson A A *Phys. Rev.* **178** 76 (1969)
 78. Andersen H H, Sigmund P, Risø Report No. 103 (1965)
 79. Tsuneyuki S, Tsukada M *Phys. Rev. B* **34** 5758 (1986)
 80. Sasaki M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **190** 127 (2002)
 81. Шехтер III III *ЖЭТФ* **7** 750 (1937)
 82. Hagstrum H D *Phys. Rev.* **96** 336 (1954)
 83. Аброян И А, Еремеев М А, Петров Н Н *УФН* **92** 105 (1967); Abroyan I A, Eremeev M A, Petrov N N *Sov. Phys. Usp.* **10** 332 (1967)
 84. Winter H *Phys. Rep.* **367** 387 (2002)
 85. Hagstrum H D *Phys. Rev.* **96** 336 (1954)
 86. Woodruff D P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **194** 639 (1982)
 87. Bertrand P et al. *Surf. Sci.* **68** 108 (1977)
 88. Ackermans P A J et al. *Surf. Sci.* **227** 361 (1990)
 89. Wittmaack K *Surf. Sci.* **345** 110 (1996)
 90. Tolstogouзов A et al. *Surf. Sci.* **466** 127 (2000)
 91. Rabalais J W et al. *J. Chem. Phys.* **83** 6489 (1985)
 92. Kasi S R et al. *Surf. Sci. Rep.* **10** 1 (1989)
 93. Buck T M et al. *Phys. Rev. B* **48** 774 (1993)
 94. Cortenraad R et al. *Appl. Surf. Sci.* **146** 69 (1999)
 95. Rusch T W, Erickson R L *J. Vac. Sci. Technol.* **13** 374 (1976)
 96. Rusch T W, Erickson R L, in *Inelastic Ion-Surface Collisions* (Eds N H Tolk et al.) (New York: Academic Press, 1977)
 97. *24th Intern. Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, IISC-24, September 10–15, 2023, Charleston, South Carolina*; <https://science.web.clemson.edu/iisc24/iisc-history/>
 98. Tolk N et al. *Phys. Rev. Lett.* **36** 747 (1976)
 99. Christensen D L et al. *Chem. Phys. Lett.* **44** 8 (1976)
 100. Helbig H F, Adelman P J *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 488 (1977)
 101. Christensen D L et al. *Nucl. Instrum. Meth.* **149** 587 (1978)
 102. Zartner A, Taglauer E, Heiland W *Phys. Rev. Lett.* **40** 1259 (1978)
 103. Helbig H F, Orvek K J *Nucl. Instrum. Meth.* **170** 505 (1980)
 104. Mikhailov S N, van den Oetelaar L C A, Brongersma H H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **93** 210 (1994)
 105. Goebel D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 485006 (2013)
 106. Erickson R L, Smith D P, US Patent 3,929,989 dated Nov. 18 (1975)
 107. Vaničková E, Průša S, Šikola T *Surf. Sci. Spectra* **30** 024201 (2023)
 108. Vaničková E, Průša S, Šikola T *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **553** 165385 (2024)
 109. Tolstogouзов A et al. *Surf. Sci.* **531** 95 (2003)
 110. Tolstogouзов A, Daolio S, Pagura C *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **217** 246 (2004)
 111. Canário A R et al. *Phys. Rev. B* **71** 121401 (2005)
 112. Hecht T et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 2517 (2000)
 113. Taglauer E et al. *Phys. Rev. Lett.* **45** 740 (1980)
 114. Borisov A G et al. *Phys. Rev. B* **54** 17166 (1996)
 115. Gainullin I K *Surf. Sci.* **677** 324 (2018)
 116. Romero M A, Iglesias-García A, García E A *Surf. Sci.* **721** 122070 (2022)
 117. Koppers W R et al. *Phys. Rev. B* **57** 13246 (1998)
 118. Heiland W, Taglauer E *Nucl. Instrum. Meth.* **132** 535 (1976)
 119. Бабенко П Ю, Микушкин В М, Шергин А П *ЖТФ* **75** (12) 82 (2005); Babenko P Yu, Mikoushkin V M, Shergin A P *Tech. Phys.* **50** 1617 (2005)
 120. Hagstrum H D, in *Inelastic Ion-Surface Collisions* (Eds N H Tolk et al.) (New York: Academic Press, 1977)
 121. MacDonald R J, O'Connor D J *Surf. Sci.* **124** 423 (1983)
 122. Bertrand P, Pierson E, Beuken J M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **33** 396 (1988)
 123. Tolstogouзов A, Daolio S, Pagura C *Surf. Sci.* **441** 213 (1999)
 124. Бабенко П Ю, Шергин А П *ЖТФ* **79** (7) 32 (2009); Babenko P Yu, Shergin A P *Tech. Phys.* **54** 958 (2009)
 125. Xu F et al. *Phys. Rev. A* **57** 1096 (1998)

126. Draxler M et al. *Phys. Rev. A* **68** 022901 (2003)
127. Markin S N et al. *Phys. Rev. B* **78** 195122 (2008)
128. LEIS Energy Calculator. Institut für Angewandte Physik. Technische Univ. Wien, <https://www2.iap.tuwien.ac.at/www/surface/leis>
129. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter, <http://srim.org>
130. Robinson M T, Torrens I M *Phys. Rev. B* **9** 5008 (1974)
131. Yamamura Y, Kimura H *Surf. Sci.* **185** L475 (1987)
132. Robinson M, Torrens I *Phys. Rev. B* **9** 5008 (1974)
133. Robinson M T *J. Nucl. Mater.* **103** 525 (1981)
134. Mutzke A et al., SDTrimSP Version 7.00. IPP Report 2024-06 (Greifswald: IPP, 2024)
135. Shulga V I *Radiation Effects* **70** 65 (1983)
136. Bykov V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **114** 371 (1996)
137. Мелузова Д С и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (4) **74** (2019); Meluzova D S et al. *J. Surf. Investig.* **13** 335 (2019)
138. Babenko P Yu et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **406** 460 (2017)
139. Thompson A P et al. *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171 (2022)
140. Karolewski M A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **230** 402 (2005)
141. Johnson P R, Sosolik C E *Comput. Phys. Commun.* **280** 108479 (2022)
142. Соловьев А В, Толстогузов А Б *ЖТФ* **57** 953 (1987); Solov'ev A V, Tolstoguzov A B *Sov. Phys. Tech. Phys.* **32** 580 (1987)
143. IQE 12/38 Wien Filter. SPECS Group, <https://www.specs-group.com/specs/products/detail/iqe-1238-wien-filter/>
144. Афанасьев В П, Явор С Я *Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц* (М.: Наука, 1978)
145. ESCALAB QXi XPS Microprobe. Thermo Fisher Scientific Inc., <https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/electron-microscopy/products/xps-instruments/escalab.html>
146. Teodoro O M N D, Silva J A M C, Moutinho A M C *Vacuum* **46** 1205 (1995)
147. Волков С С и др. *Электронная промышленность* (5) **42** (1987)
148. Кессельман Л А, Томашевский А Г *Электронная промышленность* (11–12) **102** (1978)
149. McKinney J T, US Patent 4,117,322 dated Sept. 26 (1978)
150. Gisler E, Bas E B *Vacuum* **36** 715 (1986)
151. Brongersma H H et al. *Rev. Sci. Instrum.* **49** 707 (1978)
152. Hellings G J A et al. *Surf. Sci.* **162** 913 (1985)
153. Ackermans P A J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **35** 541 (1988)
154. Brongersma H H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **190** 11 (2002)
155. Schultz J A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **118** 758 (1996)
156. Schultz J A, Schmidt H K, US Patent 5,087,815 dated Feb. 11 (1992)
157. Linnarsson M K et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 095107 (2012)
158. Sortica M A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **463** 16 (2020)
159. Brongersma H H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **142** 377 (1998)
160. Ackermans P A J, Krutzen G C R, Brongersma H H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **45** 384 (1990)
161. Jacobs J-P et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2308 (1994)
162. Průša S et al. *Surf. Sci. Spectra* **27** 024201 (2020)
163. Wilson R G, Stevie F A, Magee C W *Secondary Ion Mass Spectrometry: a Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* (New York: J. Wiley and Sons, 1989)
164. Wilson R G *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.* **143** 43 (1995)
165. Drozdov M N et al. *Thin Solid Films* **607** 25 (2016)
166. Zhao H et al. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **31** 7900208 (2025) DOI:10.1109/JSTQE.2024.3456439
167. Karpuzov D S *Surf. Sci.* **45** 342 (1974)
168. Poelsema B, Verheij L K, Boers A L *Surf. Sci.* **133** 344 (1983)
169. Hecht D, Strehblow H-H *J. Electroanal. Chem.* **436** 109 (1997)
170. Welton T *Chem. Rev.* **99** 2071 (1999)
171. Мажаров П А, Дудников В Г, Толстогузов А Б *УФН* **190** 1293 (2020); Mazarov P, Dudnikov V G, Tolstoguzov A B *Phys. Usp.* **63** 1219 (2020)
172. Yang P et al. *J. Chem. Phys.* **135** 034502 (2011)
173. Caporali S, Bardi U, Lavacchi A *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **151** 4 (2006)
174. Villar-Garcia I J et al. *Chem. Sci.* **5** 4404 (2014)
175. Andersson G, Ridings C *Chem. Rev.* **114** 8361 (2014)
176. Kumar A, Andersson G G *Adv. Colloid Interface Sci.* **333** 103302 (2024)
177. Almeida R M et al. *J. Non-Cryst. Solids* **385** 124 (2014)
178. Виттмаак К, в кн. *Распыление под действием бомбардировки частицами III. Характеристики распыленных частиц, применения в технике* (Под ред. Р Бериша, К Виттмаака) (М.: Мир, 1998); Пер. с англ. яз.: Wittmaack K, in *Sputtering by Particle Bombardment III. Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 64, Eds R Behrisch, K Wittmaack) (Berlin: Springer, 1991) p. 161, DOI:10.1007/3540534288_18
179. Fujimoto T, Iiyama M, Nakamura T, European Patent EP 06 46 786 dated Sept. 29 (1993)
180. Quantitative top atomic layer characterisation. The Qtac. ONTOF GmbH, <https://www.iontof.com/qtac-low-energy-ion-scattering-leis-surface-analysis.html>
181. Bare S R et al. *Surf. Sci.* **648** 376 (2016)
182. Šik O et al. *Vacuum* **152** 138 (2018)
183. ARXPS, Depth Profiling, XPD. SPECS Group, <https://www.specs-group.com/specs/knowledge/methods/detail/arxps-depth-profiling-xpd/>
184. Андерсен Х, Бай Х, в кн. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой I. Физическое распыление одноэлементных твердых тел* (Под ред. Р Бериша) (М.: Мир, 1984); Пер. с англ. яз.: Andersen H H, Bay H, in *Sputtering by Particle Bombardment I. Physical Sputtering of Single-Element Solids* (Topics in Applied Physics, Vol. 47, Ed. R Behrisch) (Berlin: Springer, 1981) p. 145, DOI:10.1007/3540105212_9
185. Rousset J L, Renouprez A J, Cadrot A M *Phys. Rev. B* **58** 2150 (1998)
186. Rafati A, ter Veen R, Castner D G *Surf. Interface Anal.* **45** 1737 (2013)
187. Kolibal M et al. *Surf. Sci.* **566–568** 885 (2004)
188. Dittmar K et al. *Surf. Interface Anal.* **49** 1175 (2017)
189. Valpreda A et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **41** 043203 (2023)
190. Аристархова А А и др. *Письма в ЖТФ* **15** (19) 81 (1989)
191. Аристархова А А и др. *Письма в ЖТФ* **16** (2) 43 (1990)
192. Волков С С, Китаева Т И, Николин С В *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (10) **94** (2024); Volkov S S, Kitaeva T I, Nikolin S V *J. Surf. Investig.* **18** 1233 (2024)
193. Мамедов Н В и др. *Известия РАН. Сер. физ.* **76** 764 (2012); Mamedov N V et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **76** 683 (2012)
194. Mamedov N V et al. *Vacuum* **148** 248 (2018)
195. Мамедов Н В, Мамедов И М *Известия РАН. Сер. физ.* **84** 863 (2020); Mamedov N V, Mamedov I M *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **84** 713 (2020)
196. Бабенко П Ю, Шергин А П *Письма в ЖТФ* **33** (9) 37 (2007); Babenko P Yu, Shergin A P *Tech. Phys. Lett.* **33** 377 (2007)
197. Волков С С, Рутковский С В, Толстогузов А Б *Электронная промышленность* (10–11) **41** (1982)
198. Rabalais J W *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **14** 319 (1988)
199. Rabalais J W *Science* **250** 521 (1990)
200. Волков С С и др. *Электронная промышленность* (5) **42** (1987)
201. Borisov A M, Mashkova E S, Molchanov V A *Phys. Lett. A* **66** 129 (1978)
202. Mitrovic B C, O'Connor D J, Shen Y G *Surf. Rev. Lett.* **5** 599 (1998)
203. Bastasz R et al. *Surf. Sci.* **571** 31 (2004)
204. Синельников Д Н и др. "Анализ изотопов водорода на поверхности вольфрама с помощью спектроскопии малоуглового ионного рассеяния", в сб. *Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии, Материалы III Международ. конф., 16–21 октября 2023, Таруса* (М.: Изд. дом МЭИ, 2023) с. 100; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54792663>
205. Spectroscopy vs. Spectrometry, Verichek Technical Services, <https://verichek.net/spectroscopy-vs-spectrometry.html>
206. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05848>
207. Бабенко П Ю и др. *Письма в ЖТФ* **48** (14) 10 (2022); Babenko P Yu et al. *Tech. Phys. Lett.* **48** (7) 50 (2022)
208. Verbeek H, Eckstein W, Bhattacharya R S *J. Appl. Phys.* **51** 1783 (1980)
209. Бабенко П Ю, Михайлов В С, Зиновьев А Н *Письма в ЖЭТФ* **117** 723 (2023); Babenko P Yu, Mikhailov V S, Zinoviev A N *JETP Lett.* **117** 725 (2023)

210. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978) пер. 5-го англ. изд.; Kittel C *Introduction to Solid State Physics* 8th ed. (Hoboken, NJ: J. Wiley and Sons, 2005)
211. Rabalais J W *Surf. Sci.* **299–300** 219 (1994)
212. Masson F, Rabalais J W *Chem. Phys. Lett.* **179** 63 (1991)
213. Shi M, Wang Y, Rabalais J W *Phys. Rev. B* **48** 1689 (1993)
214. Bolotin I L et al. *Surf. Sci.* **472** 205 (2001)
215. Rabalais J W *Analytical Chem.* **73** 206A (2001)
216. Bykov V, Houssiau L, Rabalais J W *J. Phys. Chem. B* **104** 6340 (2000)
217. Bolotin I L, Houssiau L, Rabalais J W *J. Chem. Phys.* **112** 7181 (2000)
218. Houssiau L et al. *J. Chem. Phys.* **110** 8139 (1999)
219. Moisson J M, Bensoussan M *J. Vac. Sci. Technol.* **21** 315 (1982)
220. Aono M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **37–38** 264 (1989)
221. Aono M, Katayama M "Impact collision ion scattering spectroscopy", in *Compendium of Surface and Interface Analysis* (Singapore: Springer, 2018) p. 275, DOI:10.1007/978-981-10-6156-1_45
222. Miret-Artés S, Pollak E *Surf. Sci. Rep.* **67** 161 (2012)
223. Юрасова В Е, Карпузов Д С *ФТТ* **9** 2508 (1967)
224. Tiwald P et al. *Phys. Rev. B* **82** 125453 (2010)
225. Babenko P Yu et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **406** 460 (2017)
226. Бабенко П Ю и др. *ЖЭТФ* **155** 612 (2019); Babenko P Yu et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **128** 523 (2019)
227. Hulpke E, Mann K *Surf. Sci.* **133** 171 (1983)
228. Tenner A D et al. *Surf. Sci.* **172** 121 (1986)
229. Tongson L L, Cooper C B *Surf. Sci.* **52** 263 (1975)
230. Wallington M J *J. Phys. E* **4** 1 (1971) DOI:10.1088/0022-3735/4/1/001
231. Аристархова А А и др. *Письма в ЖТФ* **17** (4) 81 (1991)
232. Волков С С, Путилин И К *Известия РАН. Сер. физ.* **62** 2026 (1998)
233. Gordon M J, Giapis K P *Rev. Sci. Instrum.* **76** 083302 (2005)
234. Tolstogouзов A, Daolio S, Pagura C *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **183** 116 (2001)
235. Gordon M J, Mace J, Giapis K P *Phys. Rev. A* **72** 012904 (2005)
236. Kutana A, Gordon M J, Giapis K P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **248** 16 (2006)
237. Rezayat T, Shukla A K *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **264** 400 (2007)
238. Johnson P R, Sosolik C E *Comput. Phys. Commun.* **280** 108479 (2022)
239. Yang M C et al. *Surf. Sci.* **357–358** 595 (1996)
240. Dahl E B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **125** 237 (1997)
241. Векслер В И *ЖЭТФ* **49** 90 (1965); Veksler V I *Sov. Phys. JETP* **22** 65 (1966)
242. Ferleger V Kh, Wojciechowski I A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **164–165** 641 (2000)
243. Smith R (Ed.) *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory Simulation and Applications* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997)
244. Губин С П *Химия кластеров: Основы классификации и строение* (М.: Наука, 1987)
245. Аристархова А А и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (7) 27 (2006)
246. Bundaleski N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256** 86 (2007)
247. Grundner M, Heiland W, Taglauer E *Appl. Phys.* **4** 243 (1974)
248. Bernheim M, Slodzian G *Nucl. Instrum. Meth.* **132** 615 (1976)
249. Schultz J A, Kumar R, Rabalais J W *Chem. Phys. Lett.* **100** 214 (1983)
250. Толстогузов А Б и др. *Письма в ЖТФ* **42** (17) 70 (2016); Tolstogouзов A B et al. *Tech. Phys. Lett.* **42** 915 (2016)
251. Wittmaack K *Phys. Rev. B* **56** R5701 (1997)
252. Wittmaack K *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2557 (1997)
253. Franzreb K et al. *Surf. Interface Anal.* **26** 597 (1998)
254. Franzreb K, Williams P *Appl. Surf. Sci.* **203–204** 98 (2003)
255. Products. Hiden Analytical, <https://www.hidenanalytical.com/products/>
256. Tolstogouзов A et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **214** 327 (2002)
257. Толстогузов А Б, Гусев С И, Фу Д Ж *Письма в ЖТФ* **49** (1) 35 (2023); Tolstogouзов A B, Gusev S I, Fu D J *Tech. Phys. Lett.* **49** (1) 32 (2023)
258. Daolio S, Pagura C, Tolstogouзов A *Appl. Surf. Sci.* **222** 166 (2004)
259. De Ruitz M *Monete a Venezia nel tardo Medioevo. Un ritorno alle fonti* (Treviso: Canova, 2001)
260. Tolstogouзов A B, Greenwood C L *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (12) 33 (2002)
261. Bardi U et al. *Appl. Surf. Sci.* **252** 7373 (2006)
262. Tondare V N *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 1498 (2005)
263. Hill R, Notte J, Ward B *Phys. Proced.* **1** 135 (2008)
264. Sijbrandij S et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 2103 (2008)
265. Sijbrandij S et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 73 (2010)
266. Klingner N et al. *Ultramicroscopy* **162** 91 (2016)
267. Newbury D E *Scanning* **27** 227 (2005)
268. Grachev S Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **219–220** 593 (2004)
269. Wang Y et al. *J. Nucl. Mater.* **593** 154975 (2024)
270. Efimov N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **546** 165177 (2024)
271. Efimov N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **567** 165823 (2025)

Surface analysis by low-energy ion scattering spectroscopy

A.B. Tolstogouзов^{(1,2,3,*), P.Yu. Babenko^{(4), A.N. Zinoviev⁽⁴⁾}}

⁽¹⁾ *Utkin Ryazan State Radio Engineering University, ul. Gagarina 59/1, 390005 Ryazan, Russian Federation*

⁽²⁾ *Zhuhai Tsinghua University Research Institute Innovation Center, 519000 Zhuhai, China*

⁽³⁾ *Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*

⁽⁴⁾ *Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Politehnicheskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation*

E-mail: ^(*) tolstogouзов52@mail.ru

The physical processes underlying the technique that uses low-energy (0.5–5 keV) backscattered ions of noble gases (LEIS) and its hardware implementation are reviewed. The specific features of LEIS surface diagnostics, including the interpretation of energy spectra, quantitative elemental analysis, and options for studying the surface structure, the particle–surface interaction potential, and the presence of clusters in solid solutions, are discussed. Software codes for computer modeling of ion–surface interaction processes are presented. The advantages of energy-mass analysis of scattered ions are considered; the application of ion scattering in state-of-the-art ion microscopes is discussed, and the scattering of noble gas ions in the hyperthermal energy range is examined. The main areas of LEIS application for the analysis of the surface and near-surface layers of various materials and devices are overviewed, and the prospects for further development of low-energy ion scattering spectroscopy are assessed.

Keywords: surface diagnostics, ion scattering, neutralization, dispersion, fast ionized recoil atoms, energy-mass analysis, hyperthermal energy, ion microscopes

PACS numbers: **34.35. + a, 68.49.Sf, 79.20.Rf**

Bibliography — 271 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (1) 48–82 (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040043>

Received 13 January 2025, revised 23 September 2025

Physics – Uspekhi **69** (1) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.09.040043>