

Электронно-стимулированная десорбция атомов лития с поверхности окисленного молибдена

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 10 августа 1999 г.)

Измерены выход и энергораспределения атомов лития (Li) при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) из адсорбированных слоев лития на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, в зависимости от энергии облучающих электронов и степени покрытия поверхности литием. Измерения выполнены с помощью времяпролетного метода и детектора на основе поверхностной ионизации.

Порог появления ЭСД атомов Li составляет 25 eV, что близко к энергии ионизации уровня кислорода 2s. Выше порога 25 eV выход атомов Li увеличивается линейно с ростом покрытия лития. Дополнительный порог наблюдается при энергии 55 eV в области покрытий от 0 до 0.45. Этот порог может быть связан с энергией ионизации уровня лития 1s. Для энергий электронов выше порога 55 eV выход атомов Li с ростом покрытия проходит через максимум при покрытии около 0.1. Дополнительные пороги для ЭСД атомов Li видны при энергиях электронов 40 и 70 eV для покрытий больше 0.6 и 0.75 соответственно. Эти пороги коррелируют с энергиями ионизации уровней молибдена 4s и 4p. Относительно широкие пики в области этих порогов указывают на резонансное возбуждение связи и могут быть интерпретированы на основе возбуждения электронов в зону свободных состояний выше уровня Ферми.

Средняя кинетическая энергия атомов Li составляет несколько десятых eV. Энергораспределения атомов Li при энергиях электронов меньше 55 eV состоят из одного пика с максимумом около 0.18 eV. При степени покрытия литием меньше 0.45 и энергиях электронов больше 55 eV в энергораспределениях появляется второй пик с максимумом при 0.25 eV.

Полученные результаты могут быть интерпретированы на основе модели оже-стимулированной десорбции, в которой нейтрализация адсорбированных ионов лития происходит после заполнения дырок во внутренних оболочках атомов подложки и лития.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17972).

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) находит широкое применение для анализа и модификации адсорбированных слоев и пленочных покрытий. Однако современный уровень знания физических процессов, лежащих в основе этого явления, еще недостаточен для его всестороннего использования. В первую очередь это вызвано тем, что в большинстве работ до сих пор регистрировались только заряженные частицы, а сведения об ЭСД нейтральных частиц получали косвенным способом [1].

Мы применили детектор на основе поверхностной ионизации для детектирования десорбирующихся нейтральных частиц, что позволило измерить поперечные сечения и энергораспределения при ЭСД атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на окисленном вольфраме и предложить модель ЭСД, основанную на оже-стимулированной десорбции, которая учитывает релаксацию локального поля поверхности [2,3]. Измерения выхода атомов K, Na и Cs и их энергораспределений при ЭСД из слоев, адсорбированных на молибдене, покрытом монослоем кислорода, показали, что ЭСД может вызываться не только ионизацией уровня 2s кислорода, но и уровней 4p и 4s молибдена, причем в последнем случае ионизация является резонансным процессом и сопровождается затяжкой энергораспределений атомов щелочных металлов в область очень низких энергий [4].

В настоящей статье приведены результаты измерений выхода атомов Li и их энергораспределений при ЭСД из адсорбированного слоя Li на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода. Эта работа является частью программы, в которой выясняется механизм ЭСД атомов щелочных металлов с поверхности окислов переходных металлов.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений выхода и энергораспределений атомов щелочных металлов при ЭСД с помощью времяпролетного метода и детектора на основе поверхностной ионизации подробно описаны ранее [5]. Здесь только кратко напомним основные особенности прибора и методики измерений. Измерения проводились в прогреваемой камере из нержавеющей стали при давлении остаточных газов ниже 5×10^{-10} Торр. Десорбированные атомы лития ионизировались в детекторе на основе поверхностной ионизации, состоящем из текстурированной иридиевой ленты, нагретой до $T = 1800$ К. Амплитудная модуляция электронного пучка с последующим синхронным детектированием сигнала на выходе детектора позволила улучшить отношение сигнала к шуму. Энергораспределения десорбированных

атомов лития измерялись времяпролетным методом путем облучения мишени импульсами электронов длительностью $1 \mu\text{s}$ с частотой 1 kHz .

В качестве мишени использовалась текстурированная молибденовая лента размерами $70 \times 2 \times 0.01 \text{ mm}^3$. Чтобы обеспечить преимущественную ориентацию поверхности (100) лента прогревалась переменным током в высоком вакууме при $T = 2000 \text{ K}$ в течение 5 часов. Очистка ленты от углерода производилась путем отжига в атмосфере кислорода при давлении $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ при $T = 1800 \text{ K}$ в течение 3 часов. После откачки из камеры кислорода лента нагревалась до $T = 2200 \text{ K}$ в течение 3 минут, чтобы десорбировать кислород. Чистота ленты контролировалась с помощью оже-электронной спектроскопии, измерений работы выхода и термодесорбционной спектроскопии. Монослойное покрытие кислорода создавалось путем выдержки ленты в кислороде при давлении $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ и температуре $T = 1400 \text{ K}$ в течение 10 с.

Литий наносился на окисленную поверхность ленты при $T = 300 \text{ K}$ из испарителя, в котором окись лития восстанавливалась алюминием пропусканием электрического тока. Концентрация осажденного лития определялась по времени осаждения при постоянном потоке. Интенсивность потока лития измерялась по полному току поверхностной ионизации на ленте, нагретой до $T > 1750 \text{ K}$. Концентрация адсорбированного лития, соответствующая монослойному покрытию на окисленной грани $\text{Mo}(100)$, принималась равной $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, так как выход атомов Li при этой концентрации достигал максимума.

Состав остаточных газов и чистота потоков атомов лития контролировались квадрупольным масс-спектрометром. Плотность тока электронов не превышала 10^{-6} A/cm^2 при энергии электронов 100 eV , поэтому бомбардировка электронами не вызывала заметного нагрева ленты.

2. Результаты

Выход атомов Li при ЭСД из адслоя лития на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, зависит от энергии бомбардирующих электронов и степени покрытия поверхности литием, причем в отличие от случая ЭСД атомов лития с окисленного вольфрама выход атомов лития с окисленного молибдена не является линейной функцией покрытия лития [4]. На рис. 1 приведены графики зависимостей выхода q атомов Li с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, от энергии бомбардирующих электронов для различных покрытий литием при $T = 300 \text{ K}$. Видно, что порог появления ЭСД не зависит от покрытия литием и его величину 25 eV можно считать близкой к энергии ионизации уровня $2s$ кислорода, принимаемая во внимание контактную разность потенциалов между эмиттером электронов и мишенью. При покрытиях лития $\Theta < 0.45$ на кривых выхода атомов Li от энергии

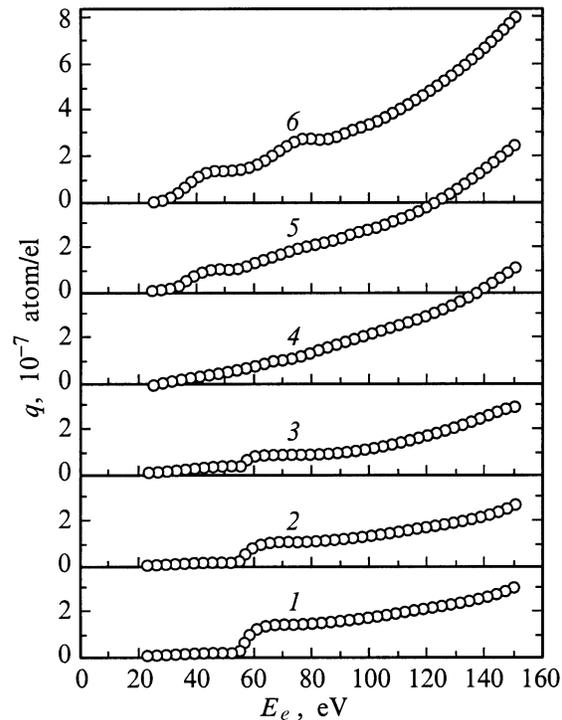


Рис. 1. Графики зависимостей выхода q атомов лития при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, от энергии бомбардирующих электронов E_e при $T = 300 \text{ K}$ для различных покрытий литием Θ : 1 — 0.10, 2 — 0.15, 3 — 0.25, 4 — 0.45, 5 — 0.60, 6 — 0.75.

электронов наблюдается ступенчатое увеличение выхода при энергии электронов $E_e \approx 55 \text{ eV}$, которое соответствует энергии ионизации уровня $1s$ лития. Интересно, что при $\Theta \approx 0.1$ выход атомов Li, связанный с этим порогом, достигает максимума, а при дальнейшем росте покрытия уменьшается и становится пренебрежимо малым при $\Theta > 0.45$. Когда покрытие лития увеличивается выше 0.6, на кривых $q(E_e)$ появляется широкий пик при $E_e \approx 40 \text{ eV}$, который коррелирует с энергией ионизации уровня $4p$ Мо. При покрытиях лития $\Theta > 0.75$ появляется второй широкий пик при $E_e \approx 70 \text{ eV}$, которая близка к энергии ионизации уровня $4s$ молибдена [6]. Положение этих особенностей на шкале энергий электронов не зависит от степени покрытия лития. С увеличением энергии электронов выход атомов Li постепенно растет и не обнаруживает насыщения вплоть до $E_e \approx 160 \text{ eV}$. Форма особенностей при $E_e \approx 40$ и 70 eV свидетельствует о резонансном возбуждении связи, приводящем к ЭСД атомов Li в области этих энергий.

На рис. 2 изображены графики зависимостей выхода q атомов Li от степени покрытия Θ литием поверхности молибдена, покрытой монослоем кислорода, для различных энергий бомбардирующих электронов E_e . Видно, что при $E_e < 50 \text{ eV}$ выход q атомов Li с ростом Θ увеличивается почти линейно, а при $E_e > 50 \text{ eV}$ в области покрытий $0 < \Theta < 0.45$ выход атомов лития

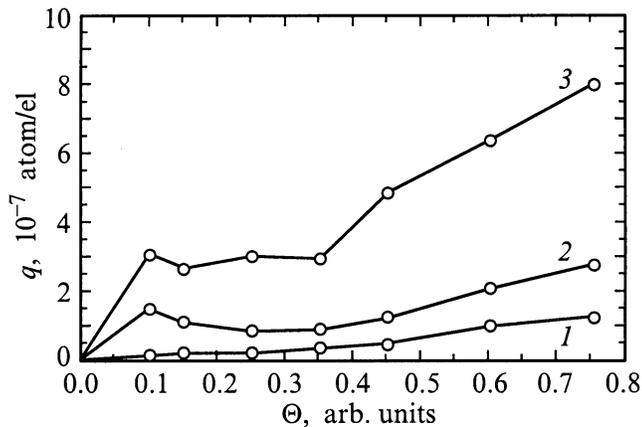


Рис. 2. Графики зависимостей выхода q атомов лития от степени покрытия литием Θ поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для различных энергий бомбардирующих электронов E_e (eV): 1 — 50, 2 — 80, 3 — 150.

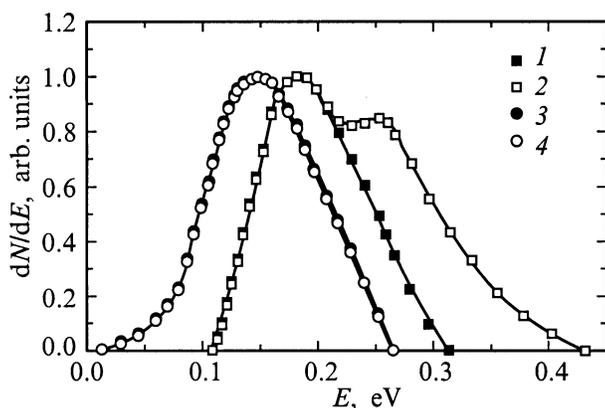


Рис. 3. Графики нормированных энергораспределений атомов лития при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, для покрытий литием Θ : 1, 2 — 0.10 и 3, 4 — 0.75 и энергий электронов E_e (eV): 1, 3 — 50, 2, 4 — 80.

от покрытия не является линейной функцией и проходит через максимум при $\Theta \approx 0.1$. При $\Theta > 0.45$ выход q снова линейно увеличивается с ростом Θ .

На рис. 3 демонстрируются графики нормированных энергораспределений атомов Li при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода для двух энергий электронов $E_e = 50$ и 80 eV и двух покрытий лития $\Theta = 0.1$ и 0.75 . При $E_e < 50$ eV энергораспределение напоминают гауссовскую кривую с небольшим расширением в область больших энергий. С увеличением покрытия лития энергораспределения смещаются в область меньших энергий. При $E_e = 80$ eV на энергораспределениях появляется высокоэнергетический пик с максимумом при $E = 0.275$ eV. При $\Theta > 0.45$ этот пик исчезает, и энергораспределения расширяются в область низких энергий.

3. Обсуждение результатов

Щелочные металлы, адсорбированные на поверхности окислов переходных металлов, уменьшают работу выхода поверхности, причем уменьшение зависит от покрытия и потенциала ионизации щелочного металла. При низких покрытиях щелочные металлы, по-видимому, адсорбируются в ионной форме. С ростом степени покрытия ионная форма постепенно превращается в нейтральную, так как скорость спада работы выхода плавно уменьшается до нуля при монослойном покрытии. Это может быть связано с взаимной деполаризацией диполей, образованных соседними адсорбированными частицами. Из-за отталкивания соседних диполей теплота адсорбции щелочных металлов непрерывно уменьшается, когда покрытие увеличивается, и связь адчастиц с поверхностью становится слабее. Соответственно расстояние адсорбированных частиц до поверхности увеличивается [7].

Основные закономерности ЭСД атомов Li можно объяснить с помощью модели оже-стимулированной десорбции, которая ранее была развита для описания ЭСД атомов и ионов щелочных металлов из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама [2,3] и применена для описания ЭСД атомов Na, K и Cs из их адсорбированных слоев на поверхности окисленного молибдена [8,9].

Пусть первичный электрон создает дырку на уровне $2s$ кислорода, энергия ионизации которого близка к порогу появления ЭСД атомов Li (≈ 25 eV). Эта дырка может быть заполнена электроном с более высоко расположенного уровня $2p$ кислорода, вызывая Оже-процесс. Испускаемый Оже-электрон может быть захвачен соседним адсорбированным ионом Li^+ . Если образовавшийся в результате Оже-процесса ион O^+ восстановит свой первоначальный отрицательный заряд, захватывая электроны из подложки быстрее, чем атом Li ионизируется, то ион O^- начинает отталкивать атом Li за счет перекрытия их валентных оболочек, и атом Li покидает поверхность. Чем больше перекрытие оболочек, тем большую кинетическую энергию приобретает десорбирующийся атом Li. С увеличением покрытия лития увеличивается отталкивание между атомами лития и соответственно увеличивается равновесное расстояние между атомами Li и ионами O^- . Поэтому средняя кинетическая энергия десорбирующихся атомов Li с ростом покрытия уменьшается. Разность между атомным и ионным радиусами уменьшается при переходе от Cs к Li, и соответственно в этом направлении уменьшаются средние кинетические энергии десорбирующихся атомов [4].

Если первичный электрон удаляет электрон с уровня $1s$ атома Li^+ (энергия ионизации ~ 55 eV), то вследствие увеличения потенциала изображения и уменьшения отталкивания внешних орбиталей образованный ион Li^{++} начинает двигаться в направлении подложки [10]. На некотором расстоянии от иона O^- происходит межатомный Оже-процесс, в результате которого ион Li^{++} снова превращается в ион Li^+ , который в свою очередь

может захватить Оже-электрон, становясь атомом Li. С увеличением покрытия лития увеличивается равновесное расстояние между атомами Li и подложкой. Поэтому атомы Li приобретают большую кинетическую энергию до точки поворота, и соответственно десорбирующиеся атомы Li приобретают большую кинетическую энергию в сравнении с атомами Li, покидающими поверхность с равновесного расстояния после ионизации уровня $2s$ кислорода (высокоэнергетический пик на рис. 3). С увеличением кинетической энергии атомы Li, двигающиеся к поверхности, приближаются ближе к положительным ионам O^+ , и их потенциал ионизации вследствие действия сил изображения уменьшается, что увеличивает вероятность их реионизации [11]. Поэтому выход атомов Li, связанный с ионизацией уровня $1s$ Li, уменьшается с ростом степени покрытия лития.

Атомы Li обладают наибольшим потенциалом ионизации среди атомов щелочных металлов и соответственно наименьшей вероятностью реионизации при движении к поверхности. Поэтому неудивительно, что только ЭСД атомов Li наблюдается после ионизации их остовных уровней. ЭСД атомов Li с окисленного вольфрама после ионизации уровня $1s$ Li, по-видимому, не видна из-за резкого увеличения выхода атомов Li с ростом энергии первичных электронов в этом случае.

Дополнительные особенности на зависимости $q(E_e)$ при энергии электронов 40 и 70 eV могут быть вызваны резонансной ионизацией уровней $4p$ и $4s$ молибдена [6]. Наличие этих особенностей подразумевает, что существуют Оже-процессы, включающие уровни $4p$ Mo и $4s$ Mo, которые приводят к нейтрализации адсорбированных ионов Li^+ . Нейтрализация этих ионов не может происходить с помощью Оже-электронов, освобождаемых прямо из валентной зоны после заполнения дырок на уровнях $4p$ Mo и $4s$ Mo, так как энергии этих Оже-электронов слишком велики. Это подтверждается отсутствием выхода атомов щелочных металлов при ЭСД из слоев щелочных металлов, адсорбированных на вольфраме, покрытом пленкой кремния [12], для которого наименьшая энергия Оже-электронов составляет около 90 eV. По-видимому, более эффективная нейтрализация адсорбированных ионов Li^+ может происходить путем захвата электронов, освобождаемых при каскадных Оже-процессах, включающих уровни $4s$ Mo, $4p$ Mo, $2s$ O и $2p$ O. Пикообразный характер этих особенностей можно объяснить, если предположить, что при ионизации уровней $4p$ Mo и $4s$ Mo электроны с этих уровней переходят в зону свободных состояний выше уровня Ферми. Эти электроны уменьшают время релаксации ионов кислорода и тем самым увеличивают выход атомов Li. Плотность состояний в зоне свободных состояний увеличивается с увеличением степени покрытия поверхности литием, причем для изолированного слоя лития плотность состояний в зоне свободных состояний значительно более равномерная, чем в соответствующих слоях Cs, K и Na [13]. Поэтому особенности при 40 и 70 eV для атомов Li появляются при больших степенях

покрытия и заметно менее резко выражены, чем в случае ЭСД атомов Cs, K и Na [8,9].

С увеличением энергии остовной дырки может увеличиваться время ее релаксации [14] и соответственно возрастает вероятность реионизации атомов Li, а их выход при ЭСД уменьшается. Поэтому особенность при $E_e \approx 40$ eV становится заметной при меньших степенях покрытия литием, чем особенность при $E_e \approx 70$ eV. Особенности при $E_e \approx 40$ и 70 eV не заметны на зависимостях $q(E_e)$ для ЭСД из слоев лития, адсорбированных на окисле молибдена, что, по-видимому, связано со слишком медленной релаксацией заряда на положительных ионах кислорода в этом случае.

Низкоэнергетические "хвосты" в энергораспределениях атомов Li могут быть вызваны либо с реверсивным движением атомов Li в поле положительных ионов кислорода, либо с неполной релаксацией заряда на ионах кислорода, а возможно, и поляризацией внешней орбитали отрицательного иона кислорода в поле положительных ионов молибдена. Атом Li, образованный рядом с положительным ионом кислорода, будет двигаться в направлении этого иона. Чем ближе атом приблизится к иону, тем большую кинетическую энергию он приобретет после релаксации заряда на кислороде. Поэтому, чем меньше масса атома, тем короче низкоэнергетический "хвост" в энергораспределениях его атомов. Это согласуется с увеличением протяженности "хвостов" при переходе от Li к Cs [8,9]. Поскольку равновесное расстояние ионов щелочных металлов до поверхности увеличивается с ростом покрытия, то и протяженность "хвостов" энергораспределений также возрастает с ростом Θ .

С другой стороны, затяжка энергораспределений атомов Li в низкоэнергетическую область может быть связана с частичной релаксацией заряда на положительных ионах кислорода, которая тем не менее вызывает отталкивание атомов Li. В этом случае атомы Li будут отталкиваться слабее, чем при полной релаксации заряда на кислороде, и будут приобретать меньшую энергию. Весьма возможно, что электрон, захваченный в зону свободных состояний, является причиной частичной релаксации заряда на кислороде. В этом случае протяженность "хвоста" должна возрастать с ростом покрытия.

Наконец, поляризация внешней орбитали отрицательного иона кислорода в поле положительных ионов молибдена должна приводить к уменьшению плотности заряда между ионом кислорода и атомом щелочного металла, что должно вызывать уменьшение отталкивания между ионом кислорода и атомом щелочного металла и соответственно появление низкоэнергетических "хвостов" в энергораспределениях атомов щелочного металла. Ясно, что протяженность низкоэнергетических "хвостов" в этом случае должна также возрастать с ростом степени покрытия поверхности щелочным металлом и, что важно, появление низкоэнергетических "хвостов" в этом случае должно коррелировать с появлением дополнительных порогов на кривых $q(E_e)$, что и наблюдается в эксперименте.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 1–2, 55 (1994).
- [2] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, B.V. Yakshinskii, M. Akbulut, T.E. Madey. *Nucl. Instr. Meth.* **B101**, 69 (1995).
- [3] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. *Surf. Sci.* **367**, 1, 113 (1996).
- [4] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. *Phys. Low-Dim. Structr.* 1/2, 113 (1999).
- [5] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987).
- [6] D. Briggs, M.P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley and Sons, Chichester (1983).
- [7] C.T. Campbell. *Surf. Sci. Reports* **27**, 1–2, 1 (1997).
- [8] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **390**, 1–3, 146 (1997).
- [9] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *Phys. Rev.* **B58**, 4, 2248 (1998).
- [10] P.R. Antoniewicz. *Phys. Rev.* **B21**, 9, 3811 (1980).
- [11] V.N. Ageev, S.Yu. Davydov. *Surf. Sci.* **425**, 152 (1999).
- [12] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **32**, 3, 801 (1990).
- [13] E. Wimmer. *J. Phys.* **F13**, 2313 (1983).
- [14] P.J. Feibelman. *Surf. Sci.* **102**, L51 (1981).