

УДК 537.533

©1995

## ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Li}^+$ И $\text{Na}^+$ ИЗ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЕВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ИРИДИЯ, ПОКРЫТОГО ПЛЕНКОЙ КРЕМНИЯ

*В.Н.Агеев, Б.В.Якшинский*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Поступила в Редакцию 14 июля 1994 г.

С помощью статического магнитного масс-спектрометра изучалась электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  из адсорбированных слоев лития и натрия на поверхности иридиевых (Ir) лент, покрытых пленкой кремния. Исследовались зависимости ионного тока от энергии первичных электронов, концентрации адсорбата, количества предварительно нанесенного кремния и температуры подложки. Энергетические пороги при ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  соответствуют энергиям ионизации остовных уровней как лития, так и кремния, а при ЭСД ионов  $\text{Na}^+$  — только уровня  $2s$  Na. Вклад в ионный ток, связанный с возбуждением остовных уровней адсорбата, растет с температурой подложки. Предварительный отжиг Ir-Si подложки при  $T > 1500$  К приводит к многократному увеличению выхода как ионов  $\text{Li}^+$ , так и  $\text{Na}^+$ . Результаты находят объяснение в рамках модели релаксации локального поля поверхности (РЛПП).

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) находит все более широкое применение для анализа и модификации адсорбированных слоев и пленочных покрытий [1,2].

Однако закономерности этого явления еще недостаточно изучены, что сдерживает его использование. Например, мы обнаружили, что выход ионов из адсорбированных слоев (адслоев) щелочных металлов на поверхности вольфрама, покрытого пленкой кремния, существенно превышает выход атомов [3], хотя ранее считалось, что выход нейтралей при ЭСД превалирует над выходом ионов. Предварительный высокотемпературный отжиг этой подложки при  $T = 1500$  К до нанесения щелочных металлов при  $T = 300$  К в десятки раз увеличивал выход ионов  $\text{Na}^+$  [4] и практически не влиял на выход ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cs}^+$  [4,5]. Для того чтобы выяснить в какой мере эти эффекты связаны с электронной структурой адсорбционной системы, в настоящей работе были выполнены исследования ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  из адслоев лития и натрия на поверхности иридия, покрытого пленкой кремния. В отличие от вольфрама, на котором адсорбция кремния увеличивает работу выхода, адсорбция кремния на иридии уменьшает его работу выхода, и, следовательно, кремний, адсорбированный на вольфраме, имеет отрицательный заряд, а кремний, адсорбированный на иридии, — положительный [6,7].

## 1. Экспериментальная техника

Ионы, образующиеся при ЭСД, регистрировались с помощью статического магнитного масс-спектрометра, совмещенного с энергоанализатором с задерживающим электрическим полем [8]. В качестве мишени использовались текстурированные иридиевые (Ir) ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (111) размером  $20 \times 2 \times 0.01$  мм. Кремний напылялся из прямонакального штабика кремния *p*-типа (с концентрацией сурьмы  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> размером  $20 \times 1 \times 1$  мм), расположенного параллельно Ir ленте. Концентрация напыленного кремния определялась по времени напыления в постоянном потоке, величина которого оценивалась по установлению тока поверхностной ионизации ионов  $\text{Li}^+$  при температуре подложки  $T = 1200$  К. При этой температуре на поверхности грани Ir (111) концентрация атомов Si составляет  $1.4 \cdot 10^{15}$  см<sup>2</sup>, что, согласно данным электронной оже-спектроскопии, соответствует образованию двух монослоев [9]. Напыление лития и натрия производилось при температуре подложки  $T = 300$  К из прямонакальных испарителей, в которых окись лития восстанавливалась алюминием, а хромат натрия реагировал с цирконием. Концентрация адсорбированного щелочного металла определялась по времени напыления при постоянном потоке, интенсивность которого измерялась методом поверхностной ионизации. Чистота напыляемых веществ контролировалась с помощью масс-спектрометра.

## 2. Результаты измерений

Независимо от температуры Ir ленты в процессе напыления кремния и от количества осажденного кремния после адсорбции лития и натрия при бомбардировке подложки электронами наблюдались только ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ . ЭСД атомов щелочных металлов не была обнаружена, и оценки, основанные на чувствительности аппаратуры к регистрации ионов и нейтралей, позволяют заключить, что выход ионов по крайней мере в  $10^2$  раз выше выхода нейтралей.

На рис. 1 приведены графики  $q^+$  выхода ионов  $\text{Li}^+$  из адсорбированного слоя лития на Ir ленте, покрытой пленкой кремния, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$  для различных температур подложки  $T$ . Видно, что порог появления ионов  $\text{Li}^+$  не зависит от температуры  $T$  и близок к энергии ионизации уровня  $1s$  Li. С ростом  $E_e$  выход  $q^+$  постепенно увеличивается, а при энергиях электронов  $E_e \sim 133$  и  $154$  eV на графике  $q^+ = f(E_e)$  отчетливо проявляются экстремумы, называемые вторичными порогами. Увеличение  $T$  приводит к возрастанию вклада в  $q^+$  от возбуждения уровня  $1s$  Li, а вклад в  $q^+$  от возбуждения вторичных порогов практически не зависит от температуры подложки. Таким образом, имеется существенное отличие в форме графиков  $q^+ = f(E_e)$  и влиянии на них температуры поверхности при ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  из адслоев лития на поверхностях W и Ir, покрытых пленкой кремния. В первом случае порог появления ионов  $\text{Li}^+$  составлял  $\sim 133$  eV и  $q^+$  оставался постоянным при изменении  $T$  [3,10].

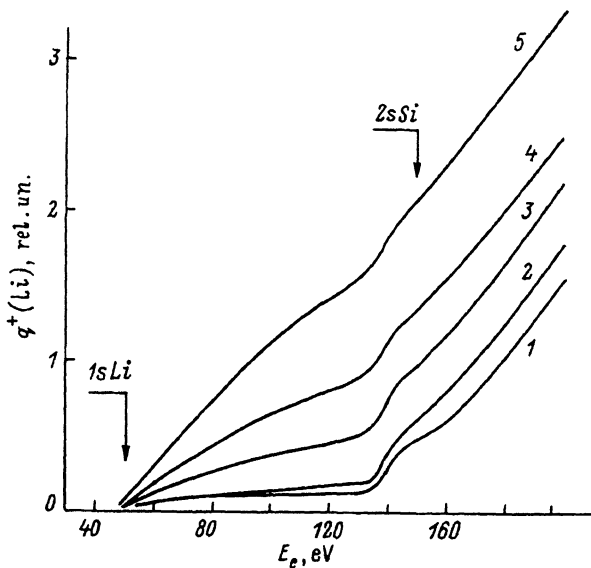


Рис. 1. Зависимости  $q^+$  выхода ионов  $\text{Li}^+$  при ЭСД с поверхности Ir-Si-Li от энергии  $E_e$  бомбардирующих электронов для различных температур подложки.  $T$  (K): 1 — 300, 2 — 450, 3 — 510, 4 — 560, 5 — 620.  $i_e = 10^{-5}$  А.

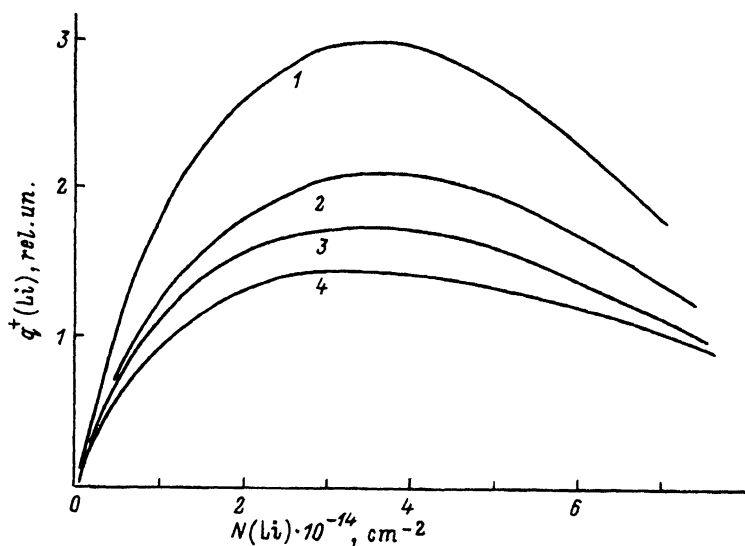


Рис. 2. Зависимости  $q^+$  выхода ионов  $\text{Li}^+$  от концентрации  $N$  лития с поверхности Ir-Si-Li, содержащей различное количество нанесенного при температуре 900 К кремния: 1 (1), 1.25 (2), 2 (3), 3 монослоя (4).  $i_e = 10^{-5}$  А,  $E_e = 250$  eV.

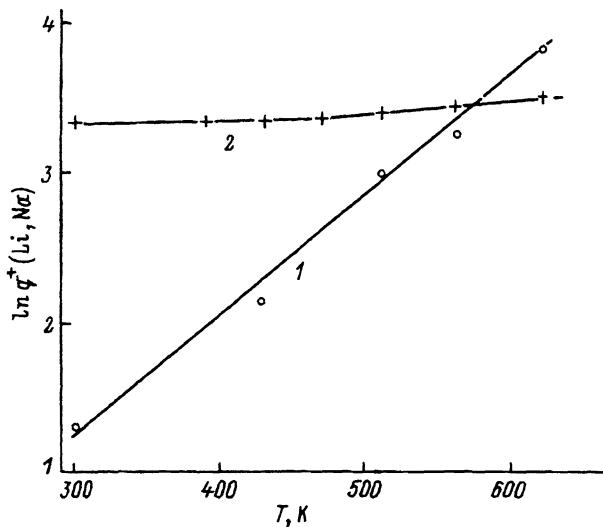


Рис. 3. Зависимости выхода  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  (1) и  $\text{Na}^+$  (2) из адслоев лития и натрия на поверхности Ir-Si от температуры подложки.

$E_e = 90 \text{ eV}$ ,  $i_e = 10^{-5} \text{ A}$ .

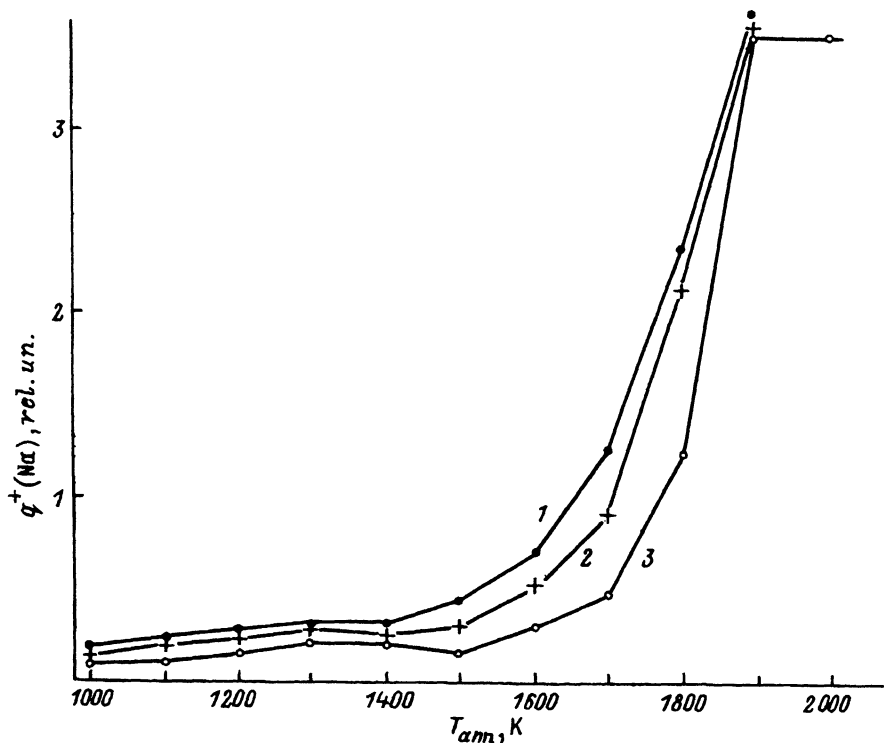


Рис. 4. Зависимости выхода  $q^+$  ионов  $\text{Na}^+$  от температуры предварительного отжига  $T_{\text{ann}}$  в течение 5 min Ir-Si подложки, содержащей различное количество нанесенного при  $T = 900 \text{ K}$  кремния: 2 (1), 4 (2), 8 монослоев (3).

$E_e = 250 \text{ eV}$ ,  $i_e = 10^{-5} \text{ A}$ .

Также имеется существенное отличие в виде графиков  $q^+ = f(E_e)$  для ионов  $\text{Na}^+$  из адслоя натрия на W и Iг лентах, покрытых пленкой кремния. В первом случае порог появления ионов,  $\text{Na}^+$  соответствует энергии ионизации уровня  $2p$  Na, а вторичные пороги наблюдаются при энергиях облучающих электронов  $E_e$ , близких к энергиям ионизации остовных уровней  $2s$  Na,  $2p$  Si и  $2s$  Si причем с ростом температуры подложки  $T$  увеличивается вклад в  $q^+$ , связанный с ионизацией остовных уровней натрия [3]. Во втором случае порог появления ионов  $\text{Na}^+$  близок к энергии ионизации уровня  $2s$  Na, вторичные пороги не обнаружены, а выход  $q^+$  увеличивается с  $T$ .

На рис. 2 изображены графики зависимостей выхода  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  при ЭСД от концентрации  $N$  адсорбированного лития на поверхности Iг ленты с различными концентрациями кремния, предварительно напыленного при температуре подложки  $T = 900$  К. С увеличением  $N$  выход  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  проходит через максимум, высота которого достигает наибольшего значения при покрытии Iг ленты кремнием, близкой к монослойному. При ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  с поверхности W ленты выход  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  также проходит через максимум с ростом концентрации  $N$  адсорбированного лития, однако высота этого максимума монотонно увеличивается с концентрацией напыленного при  $T = 900$  К кремния и постепенно стремится к насыщению [4].

Рис. 3 иллюстрирует графики зависимостей  $\ln q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  (кривая 1) и ионов  $\text{Na}^+$  (кривая 2) от температуры  $T$  покрытой кремнием Iг ленты при энергии бомбардирующих электронов  $E_e \approx 90$  eV. Графики хорошо аппроксимируются прямыми, причем наклон прямой для ионов  $\text{Li}^+$  к оси абсцисс значительно превосходит наклон прямой для ионов  $\text{Na}^+$ . Выход  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , связанный с ионизацией остовных уровней кремния, практически не зависит от температуры подложки.

На рис. 4 представлены графики зависимостей выхода  $q^+$  ионов  $\text{Na}^+$  из адсорбированного при температуре  $T = 300$  К слоя натрия на поверхности Iг ленты с различными концентрациями осажденного кремния от температуры предварительного отжига ленты  $T_{\text{ann}}$  в течение 5 min. С ростом  $T_{\text{ann}} > 1000$  К выход  $q^+$  сначала очень слабо увеличивается и проходит через пологий максимум в области  $T_{\text{ann}} \approx 1300$  К, а затем возрастает почти в десять раз при  $T_{\text{ann}} > 1500$  К. Максимум проявляется более отчетливо с увеличением концентрации осажденного кремния. Подобный эффект наблюдался и для ионов  $\text{Li}^+$  при ЭСД из адслоя лития на Iг ленте после отжига осажденного слоя кремния. Отжиг пленки кремния на W ленте увеличивал только выход  $q^+$  ионов  $\text{Na}^+$  и практически не влиял на  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  [4].

### 3. Обсуждение результатов

Полученные результаты можно попытаться понять в рамках модели релаксации локального поля поверхности (РЛПП), которая ранее была использована для описания ЭСД щелочных металлов с окисленного вольфрама и вольфрама, покрытого пленкой кремния [8,11]. Согласно этой модели, ЭСД положительных ионов происходит в результате внутриатомных или межатомных оже-распадов остовных вакансий в адатомах и атомах подложки, которые создают пары соседних положительных ионов, вызывая кулоновский взрыв адсорбционной связи.

В процессе удаления иона от поверхности осуществляется релаксация заряда оставшегося на поверхности иона, а удаляющийся от поверхности ион оказывается в тормозящем поле сил зеркального изображения. Если до завершения РЛПП ион приобретает кинетическую энергию больше потенциального барьера сил зеркального изображения, то он десорбируется, в противном случае — вернется на поверхность.

Поскольку на графиках  $q^+ = f(E_e)$  ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  обнаружены особенности, связанные только с ионизацией остовных уровней щелочных металлов и кремния, то можно предположить, что ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  происходит в результате разрыва связи между атомами щелочных металлов и кремния.

Адаомы кремния на поверхности Ir заряжены положительно, так как работа выхода Ir уменьшалась на  $0.22\text{eV}$  после адсорбции монослоя кремния и еще на  $0.06\text{eV}$  после завершения образования силицидной пленки в приповерхностной области. Адаомы лития и натрия на поверхности Ir-Si также заряжены положительно, так как их адсорбция сопровождается дальнейшим уменьшением работы выхода подложки. К сожалению, мы не имеем сведений о заряде атомов кремния в адсорбционных системах Ir-Si-Li и Ir-Si-Na, однако, учитывая, что при адсорбции щелочного металла к положительному иону кремния в системе Ir-Si может перейти не более одного электрона, отрицательный заряд кремния в системе Ir-Si-M не должен превышать заряда электрона.

В адсорбционной системе Ir-Si-Li ион  $\text{Li}^+$  после ионизации первичным электроном уровня  $1s\text{Li}$  превращается в ион  $\text{Li}^{2+}$  и вследствие увеличения потенциала сил зеркального изображения и уменьшения отталкивания электронных оболочек начинает перемещаться в направлении поверхности [12]. На некотором расстоянии от поверхности  $X^*$  может произойти межатомный оже-процесс, в результате которого возникают соседние ионы  $\text{Si}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Последний начнет покидать поверхность после того, как на расстоянии  $X^{**}$  от поверхности его кинетическая энергия, приобретенная в поле сил зеркального изображения, станет равной нулю. Иная ситуация имеет место в системе W-Si-Li, в которой кремний обладает отрицательным зарядом, а литий — небольшим положительным. Соответственно межатомный оже-процесс после ионизации уровня  $1s\text{Li}$  не может привести к кулоновскому взрыву, и ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  в этом случае не наблюдается. Только удаление трех электронов из адсорбционной связи в результате двойной ионизации и последующего оже-процесса вызывает ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  с порогом  $\sim 133\text{eV}$  [10]. Интересно, что при этой же энергии наблюдается вторичный порог для ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  из адсорбционной системы Ir-Si-Li, хотя не видно каких-либо особенностей  $q^+ = f(E_e)$  для ионов  $\text{Li}^+$  при энергии первичных электронов около энергии ионизации уровня  $2p\text{Si}$ . По-видимому, время жизни иона  $\text{Si}^+$ , образующегося при внутриатомном оже-распаде вакансии на уровне  $2p\text{Si}$ , недостаточно, чтобы десорбировать ион  $\text{Li}^+$  с равновесного расстояния  $X_0$ . Только отталкивание иона  $\text{Li}^+$  от иона  $\text{Si}^{2+}$ , возникающего при энергии электронов  $\sim 133\text{eV}$ , обеспечивает ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  с расстояния  $X_0$ . Аналогичная ситуация появляется после ионизации уровня  $2s\text{Si}$  ( $\sim 154\text{eV}$ ), обеспечивающей также удаление из адсорбционной связи Si-Li трех электронов в результате каскадного оже-процесса [10].

При ЭСД ионов  $\text{Na}^+$  с подложки W-Si-Na особенности на графике  $q^+ = f(E_e)$  хорошо коррелируют с энергиями ионизации остовных уровней натрия и кремния, что свидетельствует о значительной доле ионной составляющей связи иона  $\text{Na}^+$  с этой подложкой [3]. На подложке Ir-Si натрий должен обладать еще большим положительным зарядом, потому что работа выхода этой подложки примерно на 0.1 eV больше работы выхода подложки W-Si [6,7]. Отсюда следует, что более высокая величина порога появления ЭСД ионов  $\text{Na}^+$  с подложки Ir-Si, чем с подложки W-Si, связана не с зарядом ионов  $\text{Na}^+$ , а с меньшим временем РЛПП.

Действительно, в области порога ЭСД ионов  $\text{Na}^+$  с обеих подложек происходит в результате реверсивного движения ионов, так же как и ионов  $\text{Li}^+$  с подложки Ir-Si. Однако ЭСД ионов  $\text{Na}^+$  с подложки Ir-Si начинается после ионизации уровня  $2s\text{Na}$ , а с подложки W-Si — после ионизации уровня  $2p\text{Na}$ . Вакансия на более глубоком уровне  $2s\text{Na}$  иона  $\text{Na}^{2+}$  позволяет ему прежде, чем произойдет межатомный оже-процесс, подойти ближе к поверхности, и соответственно ион  $\text{Na}^+$  оказывается после межатомного оже-процесса в более сильном отталкивающем кулоновском поле, чем ион  $\text{Na}^+$ , имевший вакансию на уровне  $2p\text{Na}$ , и, следовательно, может десорбироваться даже при меньшем времени РЛПП [11]. По-видимому, эта же причина приводит к отсутствию заметных вторичных порогов, соответствующих ионизации остовных уровней кремния, на графиках  $q^+ = f(E_e)$  для ионов  $\text{Na}^+$  при ЭСД с подложки Ir-Si-Na, так как в этом случае ионы  $\text{Na}^+$  должны покидать поверхность прямо с равновесного расстояния  $X_0$  и соответственно, оказываясь в более слабом отталкивающем кулоновском поле, должны затратить больше времени, чтобы десорбироваться.

Различие распределений электронной плотности в адсорбционных системах W-Si-M и Ir-Si-M проявляется также в температурных зависимостях выхода  $q^+$  ионов при ЭСД. Выход  $q^+$  ионов из адсорбционной системы W-Si-Li практически не зависит от температуры подложки  $T$  [3], а из адсорбционных систем Ir-Si-Li, W-Si-Na, Ir-Si-Na экспоненциально увеличивается с ростом  $T$ , причем рост  $q^+$  наблюдается, когда первичное электронное возбуждение связано с ионизацией адсорбированных ионов щелочных металлов, и отсутствует после ионизации остовных уровней кремния. Следовательно, температурная зависимость  $q^+$  возникает в процессе реверсивного движения десорбирующихся ионов.

С ростом температуры подложки вследствие ангармонизма адсорбционного потенциала и заселения более высоких колебательных уровней должно увеличиваться равновесное расстояние адсорбированных частиц от поверхности. Однако этот эффект не проявляется в температурной зависимости  $q^+$ , так как не наблюдается уменьшения  $q^+$  с ростом  $T$  для ионов, десорбирующихся в результате ионизации остовных уровней кремния.

По-видимому, температурная зависимость  $q^+$  связана с увеличением начальной скорости ухода иона от поверхности с ростом  $T$ , которое возникает в результате передачи десорбирующемуся иону тепловой энергии твердого тела. Согласно модели РЛПП, вероятность ухода иона от поверхности  $P^+$  экспоненциально возрастает с увеличением

скорости удаления иона [8]. Начальная скорость удаления иона от поверхности должна быть пропорциональна температуре подложки и обратно пропорциональна массе иона, причем очевидно, что передача тепловой энергии твердого тела десорбирующемуся иону наиболее вероятна, когда ион десорбируется через реверсивное движение, так как при этом он подходит к поверхности ближе, чем в случае прямого кулоновского взрыва. Эти выводы качественно согласуются с экспериментальными графиками, приведенными на рис. 3.

Наиболее существенное качественное различие в ЭСД ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  из адсорбированных слоев лития и натрия на подложках  $\text{W-Si}$  и  $\text{Ir-Si}$  заключается в том, что выход  $q^+$  этих ионов с подложки  $\text{W-Si}$  и работа выхода поверхности увеличиваются с ростом толщины силицидной пленки в пределах нескольких монослоев, а с подложки  $\text{Ir-Si}$  — уменьшаются. Следовательно, изменение  $q^+$  с ростом толщины силицидной пленки не является результатом взаимодействия ионов с поверхностью, а происходит, по-видимому, вследствие изменения времени жизни на поверхности положительных ионов кремния. Этот эффект указывает на то, что релаксация электронного возбуждения, ведущего к ЭСД, в основном определяется локальным распределением электронной плотности, которая в силициде вольфрама смещена в направлении кремния, а в силициде иридия — в направлении иридия.

С другой стороны, отжиг при температуре  $T > 1500 \text{ K}$  монослойной пленки кремния на поверхности  $\text{Ir}$ , так же как и на поверхности  $\text{W}$  [4], приводит к многократному увеличению выхода  $q^+$  ионов  $\text{Na}^+$  из адсорбированного при температуре  $300 \text{ K}$  слоя натрия и практически не влияет на выход  $q^+$  ионов  $\text{Li}^+$  из адсорбированного на подложку  $\text{W-Si}$  при  $T = 300 \text{ K}$  слоя лития. По-видимому, этот эффект вызывается высокотемпературной перестройкой монослойного слоя кремния на поверхности  $\text{Ir}$  и  $\text{W}$ , которая приводит к соответствующему изменению структуры адсорбированной пленки щелочного металла. Причина избирательного воздействия высокотемпературного отжига монослоя кремния в системах  $\text{Ir-Si-M}$  и  $\text{W-Si-M}$  на выход ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  при ЭСД пока не ясна и требует дальнейших исследований.

#### Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // УФН. 1989. Т. 158. № 3. С. 389–416.
- [2] Агеев В.Н. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 284–291.
- [3] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Магомедов А.М., Якшинский Б.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 801–809.
- [4] Агеев В.Н., Магомедов А.М., Якшинский Б.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 158–165.
- [5] Агеев В.Н., Магомедов А.М., Якшинский Б.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 4. С. 39–43.
- [6] Агеев В.Н., Афанасьев Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7–13.
- [7] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1989. № 10. С. 47–53.
- [8] Агеев В.Н., Якшинский Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 99–105.
- [9] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Соловьев С.М., Григорьева А.К. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 486–491.
- [10] Агеев В.Н., Магомедов А.М., Якшинский Б.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 6. С. 66–68.
- [11] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Yakshinskii B.V. // Surf. Sci. 1988. V. 194. P. 101–114.
- [12] Antoniewicz P.R. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 9. P. 3811–3815.