

# Электронно-стимулированная десорбция отрицательных ионов $O^-$ с окисленной поверхности O/Ru

© Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Soloviev@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2009 г.)

В окончательной редакции 29 июля 2009 г.)

Исследована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) отрицательных ионов кислорода с поверхности O/Ru, которая является дополнительной причиной разрушения защитного окисного слоя зеркал, используемых в ультрафиолетовой литографии. Определено сечение деградации слоя O/Ru за счет ЭСД ионов  $O^+$ ,  $O^-$  и атомов O, которое равно  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Из сравнения зависимостей выхода ЭСД ионов  $O^+$  и  $O^-$  от энергии облучающих электронов  $E$  с сечением ионизации основного уровня адсорбата  $\sigma_{O2s}(E)$  показано, что основным каналом ЭСД ионов  $O^-$  является ионизация уровня O  $2s$ .

## 1. Введение

Одним из наиболее перспективных методов производства интегральных микрочипов нового поколения является ультрафиолетовая литография, в которой используется излучения с длиной волны 13.5 nm [1]. Короткая длина волны позволяет значительно увеличить разрешение и уменьшить размеры рисунка на микрочипе. Зеркала, используемые в источниках для фокусировки ультрафиолетового излучения (УФИ), работают в экстремально жестких условиях, и их поверхность подвержена сильной деградации. Было найдено, что покрытие поверхности зеркала тонкой пленкой рутения толщиной  $\sim 2 \text{ nm}$  сильно уменьшает деградацию поверхности зеркала и продлевает его время жизни [1]. Однако и эти покрытия подвержены разрушению под действием облучения. Рутений — химически активный металл: взаимодействуя с кислородом и водяными парами, он образует поверхностный окисел. Исследование причин разрушения окисленной поверхности Ru под действием УФИ является важной нерешенной задачей. Одной из возможных причин деградации поверхности являются электронные возбуждения. Доминирующими продуктами взаимодействия УФИ с поверхностью являются десорбирующиеся ионы или нейтралы и каскад вторичных электронов. Возможны не прямые процессы, происходящие с участием вторичных электронов, эмитированных приповерхностной областью. В некоторых случаях [2,3] процессы на поверхности, вызванные низкоэнергетичными вторичными электронами, являются определяющими. Наиболее вероятная кинетическая энергия вторичных электронов составляет от единиц до нескольких десятков электронвольт. При облучении поверхности O/Ru электронами с такими энергиями обнаружена интенсивная десорбция положительных ионов кислорода  $O^+$  [4]. Однако десорбция ионов  $O^+$ , по-видимому, является не единственным источником разрушения поверхности защитного

окисла. В более ранних работах [5–8] было показано, что с поверхности окислов могут десорбироваться так же нейтральные частицы и отрицательно заряженные ионы.

Помимо прикладного значения изучение электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) отрицательных ионов имеет и научный интерес. Работ по изучению механизма появления отрицательных ионов при ЭСД крайне мало по сравнению с работами по изучению ЭСД положительных ионов. Причина кроется в экспериментальных трудностях, связанных с регистрацией отрицательных ионов на фоне превосходящего на  $\sim 4\text{--}5$  порядков сигнала вторичных электронов. Отсутствие достаточного количества экспериментальных работ по разным системам и приводит к трудностям в описании механизма явления.

Целью настоящего исследования является установление десорбции отрицательно заряженных ионов  $O^-$  как дополнительного канала деградации поверхности O/Ru и объяснение механизма этого явления. До настоящего времени работ по исследованию ЭСД ионов  $O^-$  с окислов RuO и поверхности O/Ru, по нашим сведениям, не опубликовано.

## 2. Экспериментальная установка

Работа была выполнена на экспериментальной установке в лаборатории модификации поверхности Ратгеровского университета США под руководством Т.Е. Madey. Детально установка и использованные методики были описаны в [9,10]. В настоящей публикации мы только напомним ее основные части.

Высоковакуумная камера установки откачивается до  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$  с помощью магниторазрядного и ионсорбционного насосов. Камера снабжена квадрупольным масс-спектрометром, который используется для анализа состава остаточных газов в камере и для детектирования положительных и отрицательных ионов при ЭСД.

В состав установки входят электронный Оже-спектрометр со сферическим энергоанализатором и детектор, позволяющий прямое измерение углового распределения положительных и отрицательных ионов при ЭСД, который также мог быть использован в режиме низкоэнергетичной дифракции электронов для анализа структуры поверхности. Для очистки поверхности образцов применялась аргонная пушка. Облучение поверхности образца при ЭСД производилось с помощью электронной пушки ELG-2 с возможностью изменять энергию электронов в диапазоне 20–500 eV при диаметре пучка  $\sim 2$  мм. Используемый в эксперименте электронный ток был  $\sim 4$ –10 nA. При измерении ЭСД отрицательных ионов пушка работала в режиме коротких импульсов электронного тока. Анализ отрицательных ионов при ЭСД производился квадрупольным спектрометром во времяпролетном режиме. Для этого на входе спектрометра были смонтированы несколько сеток, на которые подавались импульсы, синхронизированные с электронным импульсом пушки и отпирающие вход спектрометра на время прихода импульса тока детектируемых отрицательных ионов. В остальное время вход спектрометра был заперт отрицательным напряжением для защиты усилителя и умножителя от тока вторичных электронов, которые на несколько порядков превосходили ионный ток. В качестве образца использовался монокристалл Ru(0001) с диаметром 8 мм. Поверхность образца подвергалась стандартной процедуре очистки от углерода: бомбардировке ионами аргона с последующим прогревом в кислороде при  $T = 1100$  К и периодическими „вспышками“ до 1600 К. Температура образца контролировалась вольфрам-рениевой термопарой. После очистки поверхности проводилось ее окисление для получения монослойного покрытия  $O/Ru$  по методу, предложенному в [1]: поверхность нагревалась до температуры 700 К и экспонировалась в кислороде.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены масс-спектры отрицательных ионов в диапазоне 12–22 amu, десорбированных с поверхности  $O/Ru$  под действием электронов различных энергий. Спектры регистрировались в режиме счета импульсов, время измерения каждой точки соответствовало 0.1 s и число сканов для измерения спектров было равно 15.

Как следует из рисунка, при этих энергиях электронов в спектре присутствуют ионы с массой 16 amu, соответствующие ионам  $O^-$ . При энергиях электронов  $E > 90$  eV начинает проявляться слабый максимум при 19 amu, соответствующий ионам  $F^-$ . Фтор обладает максимальным сродством к электрону, и поэтому даже незначительные примеси его всегда проявляются в ЭСД-спектрах отрицательных ионов. На всех приведенных спектрах отрицательный ион кислорода является основным. Спектры начинали измерять при

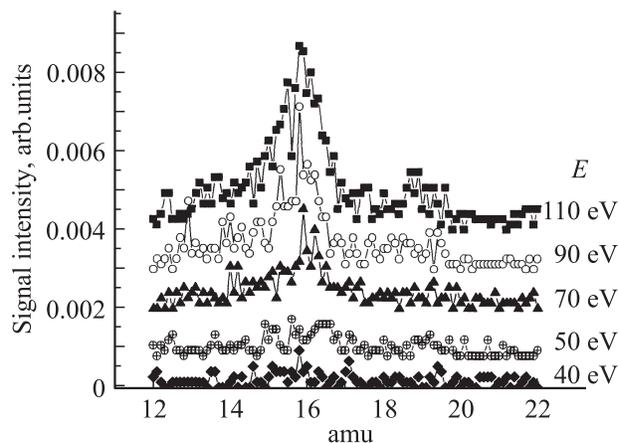


Рис. 1. Масс-спектры отрицательных ионов, десорбирующихся с поверхности  $O/Ru$  под действием электронов с энергиями, указанными на рисунке.

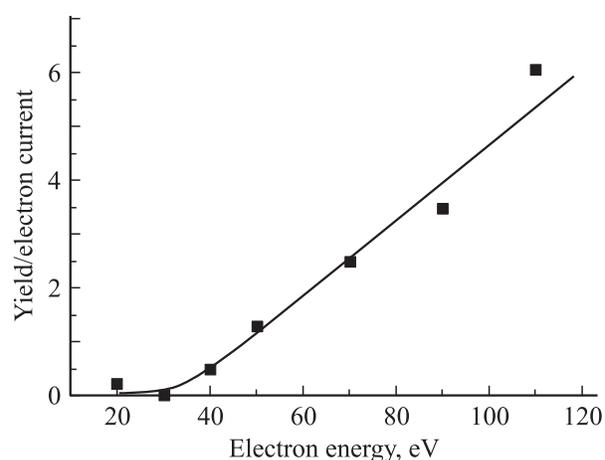


Рис. 2. Зависимость выхода отрицательных ионов кислорода при ЭСД от энергии облучающих поверхность  $O/Ru$  электронов.

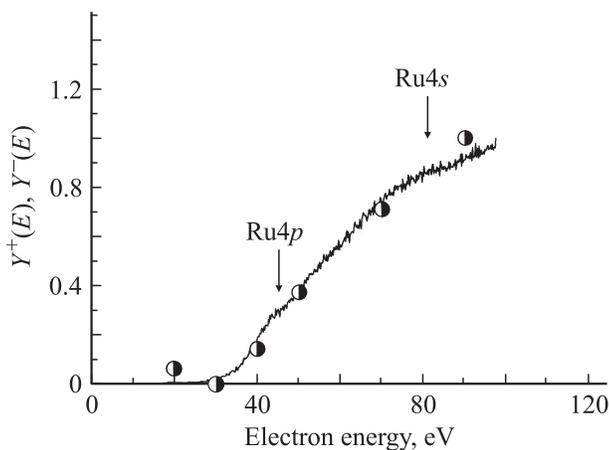
энергиях электронов 20 eV, однако вплоть до 40 eV сигнал отрицательных ионов  $O^-$  не превышал уровня шумов даже при значительном увеличении числа циклов сканирования спектра. Интегрируя спектры на рис. 1 в интервале 14–17 amu, можно получить величину, пропорциональную количеству ионов  $O^-$ , десорбирующихся с поверхности под действием потока электронов разных энергий, падающих на поверхность. Поскольку величина электронного тока пушки ELG-2 была разной для электронов с разными энергиями и увеличивалась с ростом энергии от 3 до 9 nA, при обработке полученных спектров сигнал отрицательных ионов был отнесен к величине электронного тока пушки. Из рис. 1 получена зависимость выхода отрицательных ионов кислорода от энергии облучающих электронов. Эта зависимость, нормированная на электронный ток пучка за вычетом фона, изображена на рис. 2. Как следует из рисунка, с увеличением энергии электронов наблюдается моно-

тонный рост числа десорбирующихся с поверхности ионов  $O^-$ . Порог появления ионов составляет  $25 \pm 5$  eV. Используя данные работы [4] по десорбции положительных ионов  $O^+$ , полученные в тех же условиях с той же поверхности O/Ru, но на другой установке, можно сравнить между собой зависимости выхода ионов  $O^+$  и  $O^-$  от энергии электронов. Ввиду сильного различия в сигналах десорбирующихся с поверхности положительных и отрицательных ионов (выход ионов  $O^-$  приблизительно на 2–3 порядка меньше выхода ионов  $O^+$ ) обе зависимости были нормированы на значение сигнала при энергии электронов 90 eV. Полученные результаты приведены на рис. 3, где зависимость выхода ЭСД от энергии электронов для положительных ионов кислорода  $Y^+(E)$  изображена сплошной линией, а для отрицательных ионов  $Y^-(E)$  — точками. Из рисунка видно, что пороги появления положительных и отрицательных ионов кислорода практически совпадают и соответствуют величине  $E_c \approx 25-30$  eV, которая близка к энергии основного уровня кислорода O 2s [10]. На кривой  $Y^+(E)$  можно заметить небольшие изломы, которые близки к энергии ионизации остовных уровней Ru 4p и 4s ( $\sim 50$  и  $\sim 81$  eV) [14].

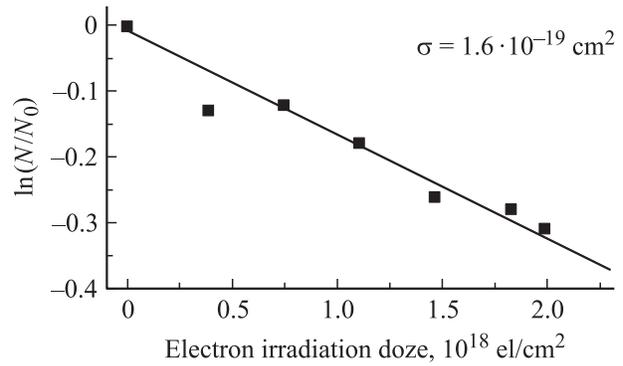
Данные, найденные в экспериментах ЭСД отрицательных ионов кислорода, позволили получить сведения о деградации слоя окисла O/Ru под действием электронного облучения. Выражение для изменения числа атомов кислорода в слое окисла при ЭСД за счет десорбции  $O$ ,  $O^+$  и  $O^-$  имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = \sigma i_e N, \quad (1)$$

где  $N$  — концентрация атомов O в слое окисла,  $i_e$  — электронный ток,  $\sigma$  — сечение деградации слоя за счет ЭСД частиц  $O$ ,  $O^+$  и  $O^-$ . Сведения о концентрации



**Рис. 3.** Нормированные на значение сигнала при энергии электронов  $E = 90$  eV зависимости выхода ЭСД для положительных  $Y^+(E)$  (линия) и отрицательных  $Y^-(E)$  (точки) ионов кислорода от энергии электронов. Стрелками показаны энергии, соответствующие ионизации остовных уровней рутения 4p и 4s ( $\sim 50$  и  $\sim 81$  eV) [10].



**Рис. 4.** Зависимость от электронной дозы отношения концентрации кислорода  $N$  в слое O/Ru после облучения его поверхности электронами к начальной концентрации кислорода в слое  $N_0$ . Доза определялась как плотность потока электронов, падающих на поверхность, умноженная на интервал времени облучения  $\Delta t$ .

атомов кислорода можно получить из данных о десорбции отрицательных ионов  $O^-$ . Полагаем, что в первом приближении число десорбирующихся ионов  $O^-$  пропорционально концентрации кислорода в слое. В этом случае из зависимости  $\ln(N/N_0)$  как функция электронной дозы (плотность потока электронов, падающих на поверхность, умноженная на интервал времени  $\Delta t$ ) можно определить сечение деградации  $\sigma$ .

График такой зависимости для энергии облучающих электронов 100 eV представлен на рис. 4. Вычисленное из графика сечение ЭСД кислорода, равное

$$\sigma = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2, \quad (2)$$

сравнимо по порядку величины с оценкой сечения ЭСД кислорода с поверхности Ru/O, полученной в работе [4], и на порядок меньше сечения ЭСД из слоя кислорода на поверхности W при  $E = 400-1000$  eV [7], где это значение было  $\sigma = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ .

## 4. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы образования отрицательных ионов при ЭСД. При совпадении энергии бомбардирующего электрона с энергией возбуждения  $E^*$  поверхностного комплекса, состоящего из атомов подложки и связанного с ними атома кислорода, бомбардирующий электрон может резонансно захватываться на этот уровень с образованием заряженного переходного комплекса, при распаде которого возникает отрицательный ион кислорода. Этот процесс называется механизмом диссоциативного электронного присоединения и может быть записан в виде следующей схемы:



Вторым механизмом является нерезонансный захват свободного электрона молекулой с последующим распа-

дом молекулы на положительный и отрицательный ион по схеме



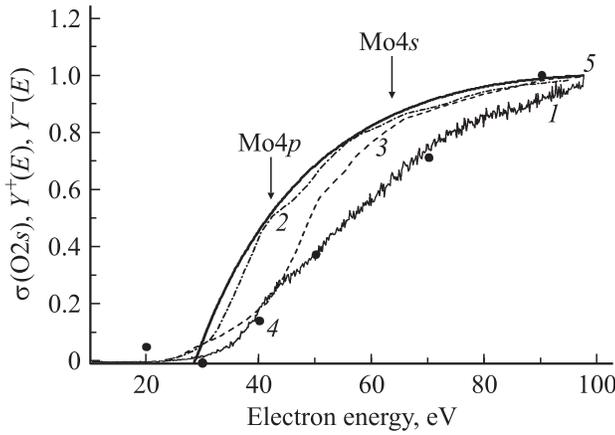
Захват происходит, когда электрон имеет кинетическую энергию, достаточную для возбуждения молекулы в антисвязанное состояние. Этот процесс получил название дипольной диссоциации и обычно происходит при энергиях электронов в диапазоне 25–100 eV [11,12]. Указанные выше механизмы хорошо объяснили десорбцию отрицательных ионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F_2^-$ ,  $FCl^-$ ) при ЭСД, адсорбированных на поверхности окисла хлора и фторсодержащих соединений [8]. Для соединений этого типа физадсорбированные молекулы имели небольшую энергию диссоциации и слабую связь с поверхностью. Эта ситуация, вероятно, имела место также в работе [8], где из адслоя молекул  $O_2$  на поверхностях W и Mo при их облучении электронами с энергией  $E < 100$  eV наблюдалась десорбция ионов  $O^-$  с порогом около 4 eV, соответствующим реакции (3), в то время как порог ЭСД ионов  $O^+$  имел величину 20–25 eV.

Однако в работах [6,7] при изучении ЭСД ионов  $O^+$  и  $O^-$  из хемосорбированного кислорода на поверхностях Mo(100) и поликристаллического W было показано, что при энергии облучения  $E > 100$  eV оба иона происходят из одного и того же слабосвязанного состояния адсорбции, которое появляется при покрытиях  $\Theta \geq 0.5$ , и что механизм ЭСД ионов  $O^+$  и  $O^-$  один и тот же. Авторы отдали предпочтение механизму Редхеда–Гомера–Мензеля (RGM) [13,14], основанному на возбуждении молекулярной связи адсорбат–поверхность ( $A-S$ ) по аналогии с молекулярными системами. В этом механизме связь  $A-S$  под действием облучения переходит в возбужденное антисвязанное состояние, приводящее к десорбции нейтралей или ионов  $O^+$  и  $O^-$ . Большую роль при этом играет резонансный обмен зарядом между поверхностью и адсорбатом. Однако в рамках модели RGM нельзя было объяснить большие энергии порогов появления ионов  $O^+$  при ЭСД, обычно наблюдающиеся при облучении окислов металлов, где кислород имеет сильную связь с поверхностью. Новый механизм ЭСД и фотостимулированной десорбции для положительных ионов  $O^+$  с поверхности окислов  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$  был предложен в работах [15,16]. Основанием для него послужило отмеченное авторами совпадение порогов появления ионов  $O^+$  при ЭСД с энергией остоновых уровней металлов Ti 3*p*, V; W 4*f*, 5*f* [11]. Десорбция  $O^+$  в механизме Knotek–Feibelman (KF) [15,16] происходит при межатомной Оже-нейтрализации ( $O\ 2p \rightarrow Ti\ 3p$ ) остоновой дырки металла, сопровождаемой удалением еще двух электронов из валентной оболочки кислорода  $2pO$ . Анион окисла при этом превращается в положительный ион  $O^+$ , который выталкивается с поверхности кулоновским полем ионов металла. В этом механизме межатомная нейтрализация и сопровождающее ее одновременное удаление двух электронов из валентной

оболочки  $O\ 2p$  кажутся очень маловероятными процессами. Работы [17–20] были посвящены подтверждению и дальнейшему развитию механизма KF [15,16].

В связи с появлением сведений об ЭСД ионов  $O^+$  с поверхностей окислов с немаксимальной валентностью (например,  $Cr_2O_3$  [20]), которые противоречили механизму KF, в работе [21] был предложен новый механизм ЭСД для  $O^+$  при возбуждении остоновых уровней металла. Он основан на расчетах электронной структуры окислов переходных металлов [22,23], из которых следует, что как валентные, так и незанятые зоны окислов переходных металлов описываются ковалентной смесью волновых функций металла и кислорода. Поэтому  $3d$ -состояния металлов в валентной зоне окислов не будут пустыми даже для  $TiO_2$ . Кроме того, в этих работах показано, что вероятность многодырочного конечного состояния в Оже-процессе может оказаться достаточно большой. Вместо маловероятного процесса межатомной нейтрализации остоновой дырки авторы работы [21] использовали механизм Kotany–Toyazawa [24], предложенный ранее для описания остоновых спектров возбуждения в газах. В нем учитывается, что в поле остоновой дырки металла уровни незанятых состояний (с большой долей  $d$ -орбиталей металла) опускаются до уровня валентной зоны и заполняются электронами из нее, уменьшая отрицательный заряд кислорода, так как валентная зона образована  $2p$ -электронами кислорода. Дальнейшая, отчасти уже внутриаомная нейтрализация Ti 3*p*-дырки с этой гибридной орбитали, сопровождаемая уходом с нее еще двух электронов, приводит к трехдырочному отталкиваемому состоянию и к возможности десорбции  $O^+$ . Если в ЭСД возбуждаются более глубокие остоновые уровни металла (Ti 3*s*, 2*p*, 2*s* или Mo 4*s*, 3*d*, 3*p*, 3*s* [18]), то они, как это и предполагалось ранее в [18], нейтрализуются с верхних занятых уровней металла внутриаомными переходами, а верхняя дырка Ti 3*p* или Mo 4*p* заполняется электронами валентной связи  $O-Me$ . В этой схеме заменой маловероятной межатомной Оже-нейтрализации служит резонансный перенос  $O\ 2p$ -электрона на металл в поле остоновой дырки металла. Этот перенос фактически является процессом „внешней“ экранизации остоновой дырки, которая, согласно [25], происходит быстрее, чем распад дырки. Последующая за этим нейтрализацией верхней остоновой дырки металла электронами валентной орбитали является отчасти внутриаомным процессом.

Первое сообщение о десорбции отрицательных ионов при возбуждении остоновых уровней появилось в работе [26] при ЭСД ионов  $O^+$  с поверхности  $SiO_2$ . Ранее с поверхностей  $SiO_2$  и  $O_2/Si(111)$  при образовании остоновых дырок [27,28] наблюдалась десорбция только положительных ионов. Порог появления ЭСД ионов  $O^-$  в [26]  $\sim 130$  eV указывал на возбуждение остонового уровня Si 2*s*. Так как сама по себе Оже-нейтрализация дырки Si 2*s* не ведет к образованию отрицательных ионов, но производит лишь двух-трехдырочное конечное состояние в связывающей орбитали, то авторы [26]



**Рис. 5.** Зависимости выхода положительных  $Y^+(E)$  (кривые 1–3) и отрицательных  $Y^-(E)$  (точки 4) ионов кислорода для различных поверхностей: 1 — O/Ru [4], 2 — O/Mo, 3 — O/Cr [30], а также зависимости сечения ионизации уровня  $\sigma_{O2s}(E)$  (сплошная кривая 5), рассчитанная по формуле (5).

предположили, что образование  $O^-$  происходит при захвате электронов вблизи поверхности слетающими при ЭСД атомами O или ионами  $O^+$ . Идея связи выхода ЭСД ионов  $O^-$  с десорбцией ионов  $O^+$  с поверхности  $SiO_2$  подтвердилась в работе [29], где показано, что выходы ионов  $Y^+(E)$  и  $Y^-(E)$  имеют одни и те же пороги, максимумы и весь ход изменения с ростом  $E$ . Это означает, что выходу ионов  $O^-$  и  $O^+$  при ЭСД соответствует один и тот же механизм, при котором положительные ионы или атомы кислорода, образованные при Оже-нейтрализации остовных дырок, превращаются при десорбции в ионы  $O^-$  путем захвата электрона из валентной зоны окисла или из потока вторичных электронов.

Выше было показано (рис. 3), что с поверхности окисленного рутения зависимости выхода ЭСД ионов  $O^-$  и  $O^+$  от  $E$  также практически совпадают. При этом порог появления ЭСД ионов  $O^+$  и  $O^- \approx (25 \pm 5)$  eV на рис. 3 соответствует энергии ионизации уровня O 2s. Интересно, что в давней работе [30] по изучению выхода ЭСД ионов  $O^+$  с покрытых кислородом поверхностей W, Mo, Cr были получены зависимости выхода ЭСД ионов  $O^+$  от энергии электронов  $Y^+(E)$ , очень похожие на  $Y^+(E)$  из работы [4] для окисла рутения (рис. 5). Кривая  $Y^+(E)$  для поверхности O/W проходит между кривыми 2 и 3 (на рисунке не изображена). Для всех изученных окислов выход  $Y^+(E)$  после порога появления  $O^+$  при  $E \approx (25 \pm 5)$  eV плавно растет до  $E \approx 100$  eV с небольшими особенностями при энергиях возбуждения остовных уровней металлов. Начало ЭСД для всех окислов при  $E \approx 25$  eV указывает на ионизацию остовного уровня O 2s. Но в работах [4,30] предполагается, что общий плавный рост  $Y^+(E)$  от 25 до 100 eV складывается из возбуждений разных остовных уровней металла. При этом авторы работы [30] недоумевают, почему энергораспределения слетающих

ионов для всех металлов W, Mo, Cr не зависят от энергии облучающих электронов, что могло бы быть лишь при одном механизме ЭСД для всех энергий возбуждения  $E$  в каждом окисле, а не при возбуждении разных остовных уровней. Мы предполагали в отличие от [4,30], что основным каналом ЭСД атомов и ионов кислорода с поверхностей рассмотренных выше окисленных металлов является ионизация остовного уровня 2s-кислорода. Для подтверждения этого предположения мы провели сравнение полуэмпирической зависимости сечения ионизации уровня O 2s от  $E$  [31] с кривыми выхода  $Y^+(E)$  ионов  $O^+$  из работ [4,30].

Зависимость нормированного на максимум сечения ионизации уровня O 2s от энергии электронов  $E$ ,  $\sigma_{O2s}(E)$ , вычисленная по интерполяционным формулам Лотца [31], также приведена на рис. 5 (кривая 4), где

$$\sigma_i(E) = a_i n_i / P_i \{1 - b_i \exp[-c_i E / (P_i - 1)]\}, \quad E \geq P_i, \quad (5)$$

$P_i$  и  $n_i$  — энергия связи электрона и число эквивалентных электронов в  $i$ -й подоболочке соответственно;  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  — эмпирические параметры, таблицы для которых приведены в [31].

Из рисунка видно, что нормированные кривые выхода  $Y^+(E)$  и сечение ионизации  $\sigma_{O2s}(E)$  растут с ростом  $E$  от порога  $E_{O2s}$  до  $E \approx 100$  eV. Если сравнивать графики выхода  $Y^+(E)$  ионов  $O^+$  из слоев кислорода на поверхности металлов W, Mo, Cr [30] с сечением ионизации уровня O 2s, вычисленным по формуле (5), получим почти полное совпадение нормированных кривых  $\sigma_{O2s}(E)$  и  $Y^+(E)$  для металлов W, Mo, Cr (без учета мелких особенностей вблизи остовных уровней металлов) и несколько худшее совпадение в случае Ru (рис. 5, кривая 1). Из этого сравнения можно сделать вывод, что основным каналом ЭСД ионов  $O^+$ , а следовательно, и ионов  $O^-$  с окисленных поверхностей металлов при наличии порога ЭСД, совпадающего с энергией остовного уровня кислорода O 2s, является ионизация уровня O 2s. Величина выхода  $Y^+(E)$  ионов  $O^+$  при ЭСД определяется выражением

$$Y^+(E) = \sigma_{O2s}(E) Q(O2s) W_{des}^+ P^+, \quad (6)$$

где  $\sigma_{O2s}(E)$  — сечение ионизации остовного уровня,  $Q(O2s)$  — вероятность Оже-нейтрализации возникшей дырки,  $W_{des}^+$  — вероятность образования и распада антисвязанного возбужденного состояния с десорбцией иона  $O^+$ ,  $P^+$  — вероятность выживания иона  $O^+$  во время десорбции. Из всех указанных процессов от энергии  $E$  бомбардирующих электронов явно зависит лишь сечение ионизации остовного уровня. Поэтому зависимость выхода  $Y^+(E)$  ионов  $O^+$  от  $E$  должна повторять ход зависимости  $\sigma_{O2s}(E)$ , что и наблюдалось в работе [30] для ЭСД ионов  $O^+$  с окисленных поликристаллических поверхностей W, Mo, Cr. Наблюдаемое на рис. 5 отклонение кривой  $Y^+(E)$  от кривой  $\sigma_{O2s}(E)$  возникает, возможно, за счет влияния энергии падающего и возбужденного электронов на вероятность образования

определенного конечного состояния электронной системы и, следовательно, на  $W_{des}^+$ . Чувствительность выхода ионов  $O^+$  к электронной конфигурации дырочного состояния  $Cr\ 3p^{-1}$ , из которого следует влияние  $E$  на  $W_{des}^+$ , показана в работе [20]. Вероятность захвата электронов подложки слетающим ионом  $O^+$  с образованием  $O$  и  $O^-$ , как и вероятность  $P^+$  выживания иона  $O^+$ , не должна зависеть от  $E$ . Поэтому выход  $Y^-(E)$  точно следует зависимости  $Y^+(E)$  от энергии падающих электронов на рис. 5.

Возбуждения остовных уровней металлов дают добавочные пороги или изломы на кривых  $Y^+(E)$ . Различие между зависимостями  $\sigma_{O_{2s}}(E)$  и  $Y^+(E)$  в случае  $O/Ru$  (рис. 5), возможно, связано с отличием электронной структуры  $Ru$ , от  $W$ ,  $Mo$ ,  $Cr$ . Заметим, что плотность свободных  $d$ -состояний в  $Ru$  ( $4d^7 5s^1$ ) меньше, чем в  $W$  ( $5d^4 6s^2$ ),  $Mo$  ( $5d^5 5s^1$ ),  $Cr$  ( $3d^5 4s^1$ ). Поэтому электронная перестройка валентной орбитали, необходимая для десорбции  $O^+$ , после Оже-нейтрализации дырки  $O\ 2s$  в случае  $Ru$  происходит с меньшей скоростью, чем для  $W$ ,  $Mo$ ,  $Cr$ , и зависит от  $E$ . С этим согласуется и на порядок меньшая величина найденного нами (2) сечения выхода кислорода  $\sigma(O, O^+, O^-)$  при ЭСД с поверхности  $O/Ru$ , чем с поверхности  $O/W$  [7]. Однако и здесь в случае  $O/Ru$  очевидно, что главным каналом ЭСД ионов  $O^+$  и  $O^-$  является ионизация уровня  $O\ 2s$ , а возбуждение уровней металла дает лишь небольшие добавки к выходу  $O^+$ . Этот вывод объясняет независимость энергораспределения слетающих при ЭСД ионов  $O^+$  из слоя кислорода на металлах  $W, Mo, Cr$  в [30] от энергии возбуждаемых уровней, так как канал ЭСД везде один и тот же — ионизация уровня  $O\ 2s$ . Отсутствие такого канала ЭСД ( $O^+$ ) для  $TiO_2$  и других окислов переходных металлов в работах [15,16] объяснялось недостатком энергии для образования иона  $O^+(2p^3)$  из основного состояния  $O^{2-}(2p^6)$  на поверхности, т.е. для удаления из оболочки  $2p$  еще двух электронов в процессе внутриатомной нейтрализации  $2s$ -дырки. Оценим баланс энергии для случая адсорбции кислорода на металле. Пусть дырку  $O\ 2s$  нейтрализует электрон  $2p$  из иона  $O^{2-}$ , находящийся на уровне Ферми металла. При этом выделяется энергия  $E_m = E_b(O\ 2s) - \varphi \sim 24\ eV$ , так как энергия связи  $2s$ -электрона в свободном атоме кислорода  $E_b(O\ 2s) = 28.5\ eV$ , а работа выхода металлов  $Cr, Mo, W, Ru$   $\varphi = 4.6, 4.3, 4.5, 4.6\ eV$  соответственно [32]. Уровень оставшихся электронов кислорода понижается после удаления одного из них по отношению к уровню Ферми на энергию взаимодействия двух электронов  $U_{pp} = 6\ eV$  [15,27]. Такую энергию надо затратить для удаления второго электрона из оболочки  $2p^5$  на уровень  $E_F$ . Образуется нейтраль  $O(2p^4)$ . Если предположить, что для десорбции этой нейтрали затраты энергии не требуется [15], то для перехода в конечное состояние  $O^+$  необходимо ионизовать атом  $O$  ( $13.6\ eV$ ) и перенести электрон на уровень Ферми металла с затратой энергии  $[I(O) - \varphi] \sim 9\ eV$  ( $Ru$ ),  $9.3\ eV$  ( $Mo$ ). В результате для удаления иона  $O^+$  из

состояния адсорбции  $O^{2-}$  на металле необходимо затратить энергию  $\Delta E = U_{pp} + I(O) - \varphi \sim 15\ eV$ , что меньше энергии, освобожденной при нейтрализации  $O\ 2s$ -дырки ( $\sim 24\ eV$ ).

Таким образом, баланс энергии не препятствует процессу Оже-нейтрализации вакансии на уровне  $O\ 2s$  с одновременным удалением двух электронов из валентной оболочки  $2p$ -кислорода на поверхности металла в отличие от кислорода в составе окислов. В этом процессе валентная связь  $O-Me$  переходит в возбужденное антисвязывающее состояние, и ион  $O^+$  десорбируется. В процессе отхода от поверхности он может нейтрализоваться электроном валентной зоны, а нейтральный атом захватывает электрон из металла, поскольку уровень электронного сродства атома  $E_A$  вблизи поверхности металла опускается до уровня Ферми [26]. В ЭСД возникает поток ионов  $O^-$  на 2–3 порядка слабее потока ионов  $O^+$ . Заметим, что при ЭСД нейтральных атомов щелочных металлов (ЩМ) с поверхности окисленного  $W$ , покрытого слоем ЩМ [33,34], основным каналом ЭСД тоже была ионизация уровня  $O\ 2s$ . При этом рост выхода нейтралей ЩМ с ростом  $E$  повторял очень близко рост сечения ионизации уровня  $O\ 2s$  [35]. Возможно, при некоторых возбуждениях в процессе ионизации и Оже-нейтрализации остовных дырок кислорода или металла возникает конечное состояние с ионом  $O^{-1}$  из начального  $O^{-2}$ . Тогда десорбция  $O^-$  могла бы возникнуть из-за большего радиуса иона  $O^-$  ( $1.76\ \text{\AA}$ ) по сравнению с радиусом  $O^{-2}$  ( $1.32\ \text{\AA}$ ) [36] в основном равновесном состоянии. При этом ион  $O^-$  окажется в отталкивательном состоянии и сможет уйти с поверхности. Такая возможность привела бы к некоторому различию зависимостей  $Y^+(E)$  и  $Y^-(E)$ , которого пока не наблюдалось.

## 5. Выводы

- 1) Разработана методика измерения слабых потоков отрицательных ионов при ЭСД с поверхности металла.
- 2) Обнаружен дополнительный процесс, приводящий к деградации зеркала для ультрафиолетовой литографии, — разрушение защитного слоя кислорода на рутении  $O/Ru$  при ЭСД отрицательных ионов  $O^-$ .
- 3) Измерен выход ЭСД ( $O^-$ ) в широком интервале энергий электронов 20–100 eV. По грубым оценкам выход ионов  $O^-$  на  $\sim 2$ –3 порядка меньше выхода  $O^+$ .
- 4) Показано совпадение нормированных зависимостей выхода ионов  $O^+$  и  $O^-$  от энергии электронов.
- 5) Определена величина сечения деградации защитного слоя кислорода на рутении при ЭСД атомов и ионов с поверхности  $O/Ru$   $\sigma = 6 \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$ .
- 6) При сравнении зависимостей выхода ЭСД  $O^+$  и  $O^-$  от энергии  $E$  облучающих электронов с сечением ионизации  $2s$ -уровня кислорода  $\sigma_{O_{2s}}(E)$  показано, что в изученном диапазоне энергий основным каналом ЭСД  $O^+$  из адсорбированного кислорода на металле

является ионизация уровня  $O\ 2s$ . Особенности на зависимостях выхода ЭСД  $Y^+(E)$ , связанные с возбуждением остовных уровней металла, интерпертируются в соответствии с механизмами, предложенными в работах [15,16,21,26,29].

7) Отрицательные ионы являются результатом захвата электронов из металла ионом  $O^+$  при его движении от поверхности, как показано в работах [26,29].

Авторы приносят благодарность В.Н. Агееву за проявленный интерес к работе и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] T.E. Madey, N.S. Faradzhev, B.V. Yakshinskiy, N.V. Edwards. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1691 (2006).
- [2] A.D. Bass, L. Sanche. *Low Temp. Phys.* **29**, 270 (2003).
- [3] A.D. Bass, L. Sanche. *Rad. Phys. Chem.* **68**, 3 (2003).
- [4] B.V. Yakshinskiy, R. Wasielewski, E. Loginova, M.N. Hedhili, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **602**, 3220 (2008).
- [5] А.Х. Аюханов, Э. Турмашев. *ЖТФ* **47**, 6, 1234 (1977).
- [6] M.L. Yu. *Phys. Rev. B* **19**, 5995 (1979).
- [7] J.L. Hock, J.H. Craig, D. Lichtman. *Surf. Sci.* **85**, 161 (1979).
- [8] Z.X. Liu, D. Lichtman. *Surf. Sci.* **114**, 287 (1982).
- [9] S. Solovev, D. Kusmirek, T.E. Madey. *J. Chem. Phys.* **120**, 968 (2004).
- [10] D.O. Kusmirek. In: Graduate department of physics and astronomy Rutgers State Univ. of New Jersey. New Brunswick, N.Y. (2005). 121 p.
- [11] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Параметры атомов и атомных ионов*. Энергоатомиздат, М. (1986). 343 с.
- [12] Б.М. Смирнов. *Отрицательные ионы*. Атомиздат, М. (1978). 176 с.
- [13] D. Menzel, R. Gomer. *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
- [14] R.A. Redhead. *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
- [15] V.L. Khotek, P.J. Feibelman. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- [16] V.L. Khotek, P.J. Feibelman. *Surf. Sci.* **90**, 28 (1981).
- [17] D.P. Woodruff, P.D. Jonson, M.M. Traum, M.M. Farrell, N.V. Smith, B.L. Benlow, Z. Hurich. *Surf. Sci.* **104**, 282 (1981).
- [18] T.E. Madey, R. Stockbauer, J.F. van der Veen, D.E. Eastman. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 187 (1981).
- [19] K. Jaeger, J. Stohr, J. Feldhans, S. Brennan, D. Mensel. *Phys. Rev. B* **23**, 2102 (1981).
- [20] E.B. Bertel, R. Stockbauer, R.L. Kurtz, D.E. Ramaker, T.E. Madey. *Phys. Rev. B* **31**, 5580 (1985).
- [21] S. Tanaka, K. Mase, S. Nagaoka. *Surf. Sci.* **572**, 43 (2004).
- [22] F.M. de Groot, M. Gioni, J.C. Fuggl, C.A. Sawatsky, H. Petersen. *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).
- [23] E. Zimmermann, R. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Huetner, P. Blaha, P. Dufek. *J. Phys. C* **11**, 1657 (1999).
- [24] A. Kotani, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 912 (1974).
- [25] W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach, D. Menzel. *Phys. Rev. B* **35**, 7741 (1987).
- [26] A.M. Lanzillotto, T.E. Madey, R.A. Baragiola. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 232 (1991).
- [27] M.L. Knotek, J.E. Houston. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 899 (1983).
- [28] M.L. Knotek, R.H. Stulen, G. Labriel, Y. Rehn, R.A. Rosenberg, C.C. Parks. *Surf. Sci.* **133**, 291 (1983).
- [29] M. Petravic. *Phys. Rev. B* **48**, 2627 (1993).
- [30] P.H. Dawson, M.L. Den Boer. *Surf. Sci.* **122**, 588 (1982).
- [31] W. Lotz. *Z. Phys.* **232**, 107 (1970); **206**, 205 (1967).
- [32] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*. Наук. думка, Киев (1981). 337 с.
- [33] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yalshinskij. *Surf. Sci.* **194**, 101 (1988).
- [34] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. *Surf. Sci.* **367**, 113 (1994).
- [35] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, *ФТТ* **49**, 1514 (2007).
- [36] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th ed. CRC, Boca Raton (1991/1992). F 1.