

02;11

МЕХАНИЗМ ПРОХОЖДЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ ИОНОВ КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ ФИЗАДСОРБИРОВАННЫЕ СЛОИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© В.Н.Агеев

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 19.апреля 1995 г.)

Предложена модель, основанная на обратном упругом рассеянии и релаксации локального кулоновского поля поверхности, чтобы объяснить прохождение положительных ионов кислорода O^+ с энергией $E < 10$ эВ через пленки инертных газов, адсорбированные на окисленной грани W (100). Рассчитанные поперечные сечения ослабления тока ионов O^+ и их энергораспределения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

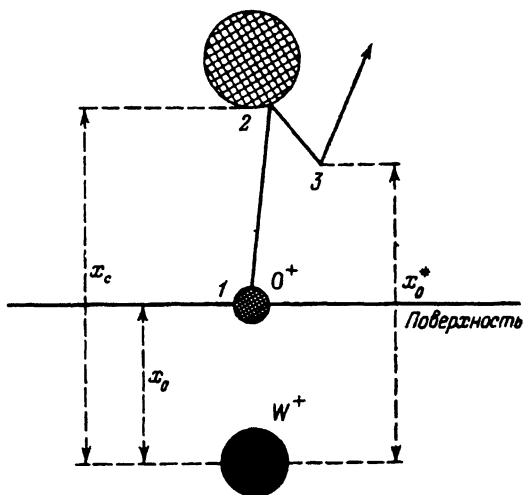
Введение

Было показано, что ионы кислорода O^+ с энергией $E < 10$ эВ могут проходить через адсорбированные на окисленной грани W (100) пленки Ag, Kг и Хе толщиной до нескольких монослоев. Для тонких пленок инертных газов (до 1 монослоя для Ag и 2 монослоя для Kг и Хе) поперечное сечение ослабления тока ионов O^+ мало, приблизительно $3 \cdot 10^{-16}$ см⁻², и практически не зависит от специфики инертного газа. Для более толстых пленок оно увеличивается от $1.5 \cdot 10^{-15}$ см⁻² для Хе до $6 \cdot 10^{-15}$ см⁻² для Ag. Сильное ослабление тока ионов O^+ сопровождается появлением низкоэнергетического пика в энергораспределении. Эти эффекты были связаны с особенностями геометрической структуры адсорбированных пленок инертных газов и в основном с упругим рассеянием ионов O^+ на атомах инертных газов [1]. В настоящей работе мы предлагаем новую модель, которая количественно объясняет это явление.

Мы предполагаем, что тонкие адсорбированные пленки инертных газов начинают расти на окисленной грани $W(100)$ в согласованной с подложкой геометрической структуре и предпочтительными адсорбционными местами являются положительно заряженные ионы вольфрама W^{+p} . С другой стороны, толстые пленки адсорбированных инертных газов могут образовывать несогласованные с подложкой структуры, в которых атомы инертных газов могут занимать места над отрицательными ионами кислорода. К сожалению, в настоящее время нет сведений о реальной геометрической структуре пленок инертных газов адсорбированных на окисленной $W(100)$ поверхности. Атомный размер и поляризуемость атомов инертных газов увеличиваются при переходе от Ag к Xe, что согласуется с увеличением в этой же последовательности толщины пленок инертных газов с низким поперечным сечением ослабления тока ионов O^+ . Согласованные с подложкой пленки инертных газов не влияют на выход ионов O^+ , так как в этих пленках имеются каналы для ионов O^+ , через которые они могут покинуть поверхность без столкновений с атомами инертных газов. Однако эти пленки экранируют подложку от облучающих электронов, что уменьшает выход ионов O^+ при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) с увеличением толщины пленки инертного газа. Вычисленная с помощью зависимости выхода ионов O^+ от степени покрытия поверхности инертными газами [1] длина свободного пробега электронов при энергии 300 эВ оказалась $\sim 6 \text{ \AA}$, что хорошо коррелирует с длиной свободного пробега электронов с энергией 300 эВ в твердом теле [2].

Мы полагаем, что сильное ослабление выхода ионов O^+ возникает вследствие их упругого обратного рассеяния, которое сопровождается десорбцией атомов инертных газов [3]. Десорбция разрушает несогласованную с подложкой адсорбированную пленку инертного газа и способствует уходу ионов O^+ с поверхности. На рисунке показан путь ионов O^+ для ухода с поверхности после упругого столкновения с атомом инертного газа. После столкновения ион O^+ движется с замедлением к поверхности, а затем ускоряется от поверхности в том же самом локальном отталкивательном кулоновском поле, которое приводит к ЭСД ионов O^+ со свободной от инертного газа окисленной поверхности $W(100)$ [4]. Поперечное сечение ЭСД ионов O^+ определяется временем жизни отталкивательного кулоновского поля. Если ион O^+ после столкновения с атомом инертного газа имеет достаточное время, чтобы приобрести кинетическую энергию, превышающую потенциальный барьер сил зеркального изображения, то он десорбируется, в противном случае остается на поверхности. Так как ион O^+ теряет меньше энергии при столкновении с более тяжелым атомом инертного газа, то поперечное сечение ослабления выхода ионов O^+ при прохождении через пленку аргона больше, чем при прохождении через пленку ксенона.

Время жизни положительного иона кислорода на поверхности металла обычно составляет $\tau = 10^{-15} - 10^{-16}$ с, что соответствует времени ухода иона с поверхности $\sim 10^{-14}$ с [5]. Однако время жиз-



Путь иона O^+ после столкновения с атомом инертного газа в отталкивательном поле поверхности.

1 — точка начала движения, 2 — точка столкновения, 3 — точка поворота.

ни двухдырочного состояния на поверхности окисла может быть $\tau = 10^{-14} - 10^{-15}$ с, обеспечивая переменный интервал для десорбции иона около 10^{-13} с. Действительно, выход ионов O^+ при ЭСД увеличивается в $10^2 - 10^3$ раз при переходе от хемосорбированного монослоя кислорода на поверхности вольфрама к окислу вольфрама [6]. Вычисленное время десорбции ионов O^+ с энергией 7 эВ после упругого столкновения с атомом Ag оказывается $1.9 \cdot 10^{-13}$ с, а после столкновения с атомом Хе — $1.4 \cdot 10^{-13}$ с. Эти величины вполне разумны и согласуются с цитированной выше оценкой времени жизни для двухдырочного состояния на поверхности окисла. Следует заметить, что время движения ионов O^+ с энергией 7 эВ после упругого столкновения с атомом инертного газа до точки поворота зависит слабо от того, с каким атомом инертного газа произошло столкновение ($7.6 \cdot 10^{-14}$ с для Ag и $8.3 \cdot 10^{-14}$ с для Хе), с другой стороны, время десорбции после точки поворота увеличивается от $5.6 \cdot 10^{-14}$ с для Хе до $11.6 \cdot 10^{-14}$ с для Ag.

Ясно, что ион O^+ после упругого столкновения с атомом инертного газа может десорбироваться, только если он не испытает повторного столкновения с тем же самым атомом инертного газа. Чтобы удовлетворить этому условию, ион O^+ должен иметь после столкновения компоненту скорости, параллельную поверхности, причем атом инертного газа приобретает соответственно компоненту скорости в противоположном направлении вдоль поверхности. Ион O^+ не испытает повторного столкновения с данным атомом инертного газа, если их суммарное перемещение вдоль поверхности в течение реверсивного движения иона O^+ превышает сумму их радиусов. Так как атом инертного газа перемещается также от поверхности после столкновения с ионом O^+ , то телесный угол для их повторного столкновения уменьшается. При-

нимая во внимание оба этих эффекта и рассматривая худший случай, когда нормаль к поверхности пересекает в начальный момент времени центры иона O^+ и атома инертного газа, максимальный угол при упругом обратном рассеянии иона O^+ должен быть 163° для Ag и 170° для Xe при начальном расстоянии между ионом O^+ и атомом инертного газа 4 \AA . Следовательно, минимальный полярный угол при ЭСД ионов O^+ , чтобы избежать повторного столкновения с атомом инертного газа, должен составлять 3° для Ag и 2° для Xe. С другой стороны, максимальный полярный угол десорбции иона O^+ , чтобы произошло столкновение с атомом инертного газа, должен быть меньше, чем 18° .

Другое важное условие для выживания ионов O^+ после упругого столкновения с атомом инертного газа заключается в том, чтобы точка поворота при реверсивном движении была ближе к точке начала движения, чем радиус области отталкивающего кулоновского поля, который составляет около 2 \AA (расстояние между соседними отрицательными ионами кислорода на поверхности окисленного вольфрама). Это условие всегда выполняется при минимальном полярном угле, необходимым, чтобы ион O^+ мог избежать повторное столкновение. Расстояние, которое ион O^+ проходит до точки поворота после столкновения с атомом Ag, не превышает 2 \AA , и поэтому максимальный полярный угол в этом случае может быть $\sim 18^\circ$. Однако после столкновения с атомом Xe ион O^+ до точки поворота может пройти приблизительно 3.3 \AA . Поэтому в этом случае максимальный полярный угол может быть не больше 9° . Эта величина меньше, чем полуширина углового распределения ионов O^+ при ЭСД с окисленной грани W(100); однако большинство ионов O^+ может выжить после упругого столкновения с атомами Xe, чтобы повторить попытку покинуть поверхность через адсорбированную пленку.

Если поперечное сечение ослабления тока ионов O^+ при прохождении через пленки инертных газов Q_i и поперечное сечение экранировки подложки от облучающих электронов Q_e не зависят от толщины пленки инертного газа, то выражение для ослабления тока i^+ ионов O^+ , основанное на непрерывной модели ослабления в веществе, может быть записано в виде

$$i^+ = i_0^+ \exp -(Q_e + Q_i)Nd, \quad (1)$$

где i_0^+ — ток ионов O^+ с окисленной поверхности W(100) без адсорбированного инертного газа, N — плотность пленки инертного газа, d — толщина пленки инертного газа.

Чтобы найти Q_i , предположим, что ослабление тока ионов O^+ происходит как двухступенчатый процесс,

$$Q_i = Q_{i0}P_0, \quad (2)$$

где Q_{i0} — поперечное сечение упругого обратного рассеяния ионов O^+ от несогласованной с подложкой пленкой инертного газа, P_0 — вероятность для иона O^+ после упругого столкновения остаться на поверхности.

P_0 может быть получено из условия

$$P_0 + P_d = 1, \quad (3)$$

где P_d — вероятность для иона O^+ после упругого столкновения с атомом инертного газа покинуть поверхность.

P_d может быть вычислено с помощью модели ЭСД, основанной на релаксации локального поля поверхности [7],

$$P_d = \exp\left(-\frac{1}{\tau} \left[\int_{x_0}^{x_c} \frac{dx}{v(x)} + \int_{x_0^*}^{x_c} \frac{dx}{v(x)} + \int_{x_0^*}^{x_k} \frac{dx}{v(x)} \right]\right), \quad (4)$$

где τ — время жизни отталкивательного поверхностного потенциала, x_0 — равновесное расстояние между O^{-q} и W^{+p} ионами; x_c — минимальное расстояние между ионом W^{+p} и адсорбированным атомом инертного газа; x_0^* — расстояние между точкой поворота иона O^+ после упругого столкновения и ионом W^{+p} ; x_k — минимальное расстояние, которое ион O^+ после упругого столкновения с атомом инертного газа должен пройти от иона W^{+p} после точки поворота без релаксации локального поля поверхности, чтобы оставить поверхность; $v(x)$ — классическая скорость иона O^+ вдоль отталкивательного терма.

Использование выражения (4) подразумевает, что при расчете рассматривается одномерный случай, т.е. ион O^+ движется вдоль нормали к поверхности, а перемещение иона O^+ и атома инертного газа вдоль поверхности после их столкновения открывает свободный путь для него, чтобы десорбироваться.

Так как максимальная кинетическая энергия ионов O^+ с поверхности окисла вольфрама не превышает 12 эВ [1], то удаление двух электронов из отрицательного иона кислорода в результате оже-процесса [7] должно создавать отталкивательное кулоновское поле для иона O^+ , соответствующее заряду, близкому к $p = 2$ на ионе вольфрама. Отсюда можно вычислить равновесное расстояние между ионами O^{-q} и W^{+p} , которое составляет 1.8 Å близко к сумме радиусов ионов W^{+4} и O^{-2} , равной 2.02 Å [8]. Если ион O^+ ускоряется отталкивательным кулоновским полем и задерживается потенциалом изображения, то условие десорбции иона можно записать в виде

$$E(\infty) = \frac{pe^2}{x_0} - \frac{e^2}{2x_0} - \frac{pe^2}{x_k} \geq 0, \quad (5)$$

где $F(\infty)$ — кинетическая энергия иона O^+ при $x \rightarrow \infty$, e — заряд электрона.

После преобразования (5) можно получить соотношение $x_k \geq \geq 2px_0/2p-1$, которое переходит в $x_k \geq 2x_0$ при $p = 1$ [4]. Предполагаем для простоты, что ион O^+ после столкновения движется до точки поворота с постоянной скоростью, тогда величина второго интеграла в (4) отличается для столкновения с Ag и Xe только на 3%. Дело в том, что чем выше скорость иона O^+ после столкновения, тем большее расстояние $x_c - x_0^*$ он должен преодолеть, а время, которое он затрачивает, чтобы достичь точки поворота, остается примерно одинаковым. Поэтому можно считать, что первый и второй интегралы в (4) не зависят от сорта адсорбированного инертного газа. Тогда, принимая во внимание формулы (13) и (14) в [7], выражение (4) может быть переписано

$$P_d = A \exp -K(x_0^*)^{3/2}, \quad (6)$$

где K и A — постоянные.

Пренебрегая повторными столкновениями, изменение потенциальной энергии иона O^+ после упругого обратного рассеяния на угол 180° в столкновении с атомом инертного газа можно записать как

$$1/x_0^* = \left[(m_i - m_0)/(m_i + m_0) \right]^2 \left(\frac{1}{x_0} - \frac{1}{x_c} \right), \quad (7)$$

где m_i — масса атома инертного газа, m_0 — масса иона O^+ .

Так как $1/x_0 > 1/x_c$, то (7) можно преобразовать к виду

$$x_0^* = x_0 \left[(m_i + m_0)/(m_i - m_0) \right]^2. \quad (8)$$

С помощью (3), (6) и (8) выражение (2) можно записать в следующем виде:

$$Q_i = Q_{i0} \left\{ 1 - A_i \exp -K \left[(m_i + m_0)/(m_i - m_0) \right]^3 \right\}. \quad (9)$$

В принципе Q_{i0} и A_i могут отличаться для атомов разных инертных газов, потому что Q_{i0} — поперечное сечение для упругого обратного рассеяния иона O^+ , а A_i характеризует время, которое ион O^+ затратит, чтобы пролететь от точки x_0 до точки поворота x_0^* по отношению к τ . Однако в первом приближении можно пренебречь этими различиями и положить $Q_{i0} = 6.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (Q_{i0} должно быть больше экспериментальной величины для $Q(\text{Ar}) = 5.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$) и $A_i = 1$. Тогда, зная экспериментальное значение Q_i для Кг, из (9) можно найти, что $K = 0.1$. Так как K не зависит от m_i , то с помощью (9) можно вычислить поперечное сечение ослабления тока ионов O^+ для Аг и Хе. Эти величины оказались равными $Q(\text{Ar}) = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $Q(\text{Xe}) = 1.3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$. Экспериментальные величины $Q_e + Q(\text{Ar}) = 6 \pm 0.8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и $Q_e + Q(\text{Xe}) = 1.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ находятся в хорошем согласии с расчетными.

Предположим, что ионы O^+ приобретают большую часть их кинетической энергии до столкновений. Тогда, используя классическое выражение для потери энергии при упругом обратном рассеянии на угол 180°

$$E_1 = E_0 \left[(m_i - m_0)/(m_i + m_0) \right]^2 \quad (10)$$

и приняв среднюю кинетическую энергию для ионов O^+ до столкновений $E = 7 \text{ эВ}$, можно вычислить энергии низкоэнергетических пиков $E_1 = 3.2 \text{ эВ}$ для К₂ и $E_1 = 4.3 \text{ эВ}$ для Хе. Эти величины находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [1]. С помощью уравнения (1) можно вычислить отношение интенсивности низкоэнергетического пика i_2^+ к интенсивности высокоэнергетического пика i_1^+ в энергораспределении ионов O^+ . Суммарный ток i^+ ионов O^+ после прохождения через пленку инертного газа может быть записан в виде

$$i^+ = i_1^+ + i_2^+, \quad (11)$$

где i_1^+ — ток ионов O^+ , которые прошли пленку инертного газа без столкновений; i_2^+ — ток ионов O^+ , которые испытали упругое рассеяние, но прошли пленку инертного газа после реверсивного движения в отталкивательном кулоновском поле.

Следовательно,

$$i_1^+ = i_0^+ \exp -Q_{i0} N d, \quad (12)$$

где $i_0^+ = i_0^+ \exp -Q_e N d$,

$$i_2^+ / i_1^+ = \exp Q_{i0} N d \left\{ \exp -K \left[(m_i + m_0) / (m_i - m_0) \right]^3 \right\} - 1. \quad (13)$$

С помощью (13) можно получить $i_2^+ / i_1^+ = 0.48$ для 0.5 монослоя Хе и $i_2^+ / i_1^+ = 1.8$ для 1.3 монослоя Хе, а для 0.5 монослоя Кг — отношение $i_2^+ / i_1^+ = 0.42$ и для 1.5 монослоя Кг — отношение $i_2^+ / i_1^+ = 1.86$. Качественно эти оценки также находятся в согласии с экспериментальными результатами.

Следовательно, модель, основанная на упругом обратном рассеянии ионов O^+ от адсорбированной пленки инертного газа и релаксации локального поля поверхности, обеспечивает не только качественное, но и количественное описание прохождения низкоэнергетических ионов кислорода через адсорбированные пленки инертных газов.

Список литературы

- [1] Sack N.J., Akbulut M., Madey T.E. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. N 6. P. 794-797.
- [2] Margaritondo G., Weaver J.H. // Sol. St. Phys. Surfaces. Orlando: Academic Press, 1985. P. 131.
- [3] Zhang Q.J., Gomer R. // Surf. Sci. 1981. Vol. 109. N 3. P. 567-573.
- [4] Агеев В.Н., Якшинский Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 1. С. 99-105.
- [5] Avouris Ph., Walkup R.E. // Annual Rev. Phys. Chem. 1989. Vol. 40. P. 173.
- [6] Агеев В.Н., Джалилов С.Т., Ионов Н.И., Потехина Н.Д. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 5. С. 1019-1029.
- [7] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Yakshinskii B.V. // Surf. Sci. 1988. Vol. 194. P. 101-114.
- [8] Lide D.R. // Handbook of Chem. and Phys. Boston: CRC Press, 1991-1992. Vol. 74. P. 1073.