

Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия с вольфрама, покрытого пленкой германия

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

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

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

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2006 г.)

Измерены выход и энергораспределения атомов натрия при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) из слоев натрия, адсорбированных на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, в зависимости от электронной энергии, степени покрытия натрия и температуры поверхности. Измерения выполнены времяпролетным методом с использованием детектора на основе поверхностной ионизации. Обнаружены три канала ЭСД атомов Na: канал, связанный с ионизацией адсорбированного натрия; самый эффективный канал, вызванный ионизацией германия; канал, связанный с образованием экситонов вольфрама, приводящий к десорбции молекул NaGe.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.434.11.2027).

PACS: 68.43.Rs, 68.47.De, 79.20.La

1. Введение

Бомбардировка поверхности твердого тела электронами является наиболее часто используемым методом исследования свойств поверхности. Однако при бомбардировке электронами существенно изменяется состояние поверхности твердого тела, и это необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных. Одним из наиболее важных процессов, влияющих на состояние поверхности твердого тела при электронной бомбардировке, является электронно-стимулированная десорбция (ЭСД), которая уменьшает концентрацию адсорбированных частиц в результате прямого перехода потенциальной энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию десорбирующихся частиц [1]. К сожалению, имеется мало надежных измерений потоков нейтральных частиц при ЭСД, хотя нейтральные частицы во многих случаях являются основными компонентами выхода ЭСД. Поэтому мы предприняли специальные исследования ЭСД нейтральных частиц. В качестве адсорбированных слоев использовались щелочные металлы, нанесенные на полупроводниковые пленки. Эти системы оказались весьма эффективными для изучения ЭСД нейтральных частиц, так как атомы щелочных металлов могут быть ионизованы с высокой эффективностью методом поверхностной ионизации [2].

Мы измерили выход и энергораспределения (ЭР) атомов щелочных металлов из слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [3,4] и молибдена [5], а также атомов цезия, адсорбированных на вольфраме, покрытом пленкой германия [6,7]. Кроме того, нами был измерен ЭСД-выход атомов европия, самария [8] и бария [4] из соответствующих слоев, адсорбированных на окисленном вольфраме.

В настоящей работе мы сообщаем об измерениях ЭСД атомов натрия из слоев, адсорбированных на поверхности вольфрама, покрытого пленкой германия.

2. Экспериментальная техника

Установка и процедуры, использованные в процессе приготовления образцов для измерений, детально описаны ранее [9]. Эксперименты выполнены в прогреваемой камере из нержавеющей стали с остаточным давлением ниже $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. В качестве образца использовалась текстурированная вольфрамовая лента размером $70 \times 2 \times 0.01$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Для этого лента отжигалась при температуре $T = 2000$ К переменным током в течение 5 h. Для очистки от углерода образец прогревался при $T = 1800$ К в атмосфере кислорода при давлении $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ Торр в течение 3 h. Контроль за чистотой адсорбента проводился методом Оже-электронной спектроскопии в отдельных экспериментах.

Германий осаждался на вольфрамовую ленту при $T = 300$ К из прямонакального испарителя, сделанного из вольфрамовой трубки, содержащей кусочка германия с концентрацией примеси менее 10^{16} at./cm³, расположенной параллельно вольфрамовой ленте и имевшей несколько отверстий для однородного напыления германия вдоль ленты.

Натрий напылялся при температуре мишени $T = 300$ К путем термического разложения хроматов. Концентрация натрия определялась по времени напыления при постоянном потоке, а поток измерялся путем регистрации ионного тока во время поверхностной ионизации на поверхности мишени. Концентрация натрия, соответствующая одному монослою ($\Theta = 1$) на поверхности вольфрама, покрытой германием, прини-

малась равной $N_0 = 1 \cdot 10^{15}$ ат./см², так как ЭСД-выход атомов натрия достигал максимума при этой величине.

Образец мог охлаждаться потоком газообразного азота, протекающего в полых вводах и охлажденного до $T = 77$ К в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Температура образца изменялась в диапазоне 160–300 К путем изменения скорости потока, а измерения температуры основывались на измерении сопротивления образца. Дополнительно образец мог нагреваться путем пропускания электрического тока, и температура в области пирометрических температур определялась оптическим микропирометром, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости сопротивления к комнатной температуре.

3. Результаты измерений

Электронная бомбардировка слоя натрия, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия (толщина пленки Ge порядка монослоя) пленкой германия, при степени покрытия натрия $\Theta < 0.07$ и температуре поверхности $T < 240$ К приводит к ЭСД атомов Na. На рис. 1 представлены графики выхода q атомов Na при ЭСД с вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e для двух степеней покрытия натрия ($\Theta = 0.05$ и 0.1) при температуре $T = 160$ К. При $\Theta = 0.1$ порог появления выхода атомов Na составляет 31 eV, что хорошо соответствует энергии ионизации основного уровня Na $2p$ [10]. Выход атомов Na резко растет с энергией электронов, достигает плато при $E_e = 40$ eV и затем плавно стремится к нулю при $E_e > 80$ eV. При $\Theta = 0.05$ порог выхода атомов Na имеет то же самое значение, график достигает плато при несколько большей величине выхода и обнаруживает пик с порогом $E_e = 64$ eV. Эта величина близка к энергии ионизации уровня Na

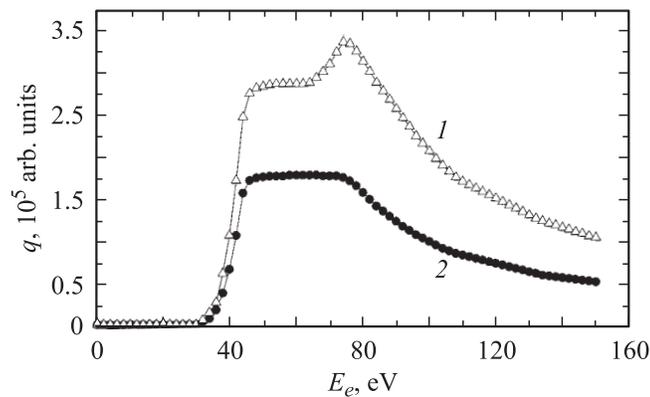


Рис. 1. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия при температуре поверхности $T = 160$ К в зависимости от энергии электронов для степеней покрытия натрия $\Theta = 0.05$ (1) и 0.1 (2).

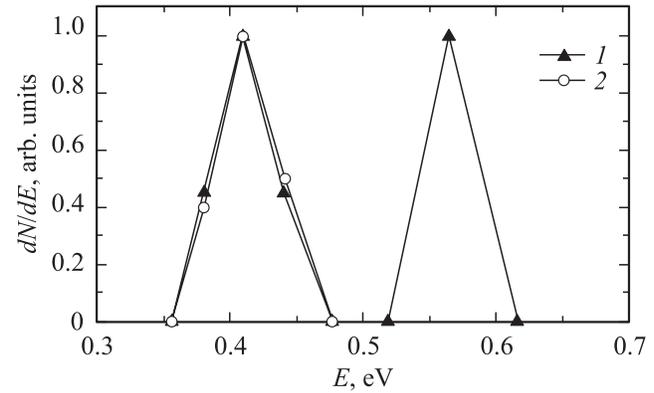


Рис. 2. Нормированные энергораспределения атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, при температуре поверхности $T = 160$ К и энергии электронов $E_e = 74$ eV для степеней покрытия натрия $\Theta = 0.05$ (1) и 0.1 (2).

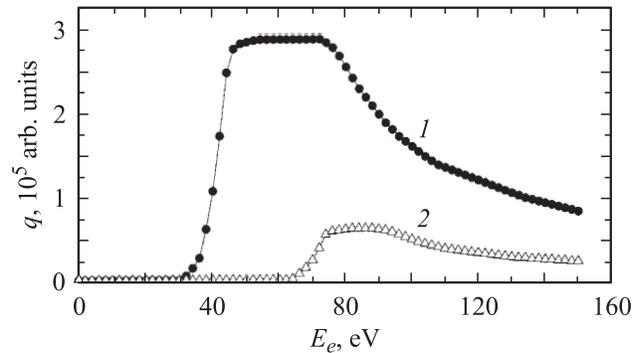


Рис. 3. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, в низкоэнергетическом (1) и высокоэнергетическом (2) пиках в зависимости от энергии электронов для покрытия натрия $\Theta = 0.05$ и температуры поверхности $T = 160$ К.

$2s$ [10], что свидетельствует о наличии двух каналов возбуждения ЭСД атомов Na.

На рис. 2 приведены нормированные ЭР атомов Na при ЭСД для двух степеней покрытия натрия ($\Theta = 0.05$ и 0.1) при температуре поверхности $T = 160$ К и энергии электронов $E_e = 74$ eV. При $\Theta = 0.05$ график состоит из двух пиков с максимумами при $E = 0.41$ и 0.56 eV, а при $\Theta = 0.1$ пик с максимумом при $E = 0.56$ eV исчезает в соответствии с рис. 1.

На рис. 3 приведены графики интенсивности выхода q атомов Na в этих пиках в зависимости от энергии электронов при степени покрытия $\Theta = 0.05$ и температуре поверхности $T = 160$ К. Низкоэнергетический (НЭ) пик имеет порог при энергии электронов ~ 31 eV, а высокоэнергетический (ВЭ) пик появляется при энергии электронов ~ 64 eV, что коррелирует с энергиями ионизации уровней натрия $2p$ и $2s$ [10]. Интенсивность пиков с ростом энергии электронов достигает плато, а затем плавно стремится к нулю.

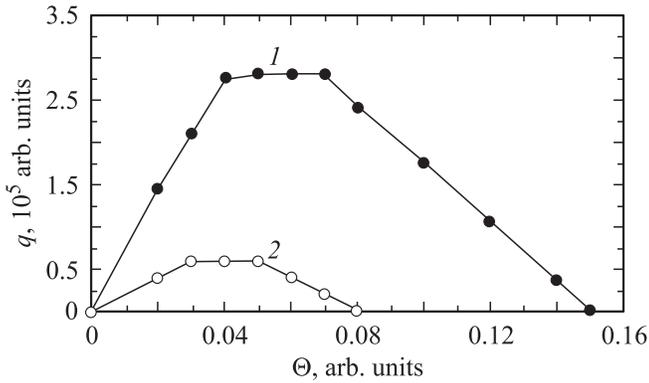


Рис. 4. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, в низкоэнергетическом (1) и высокоэнергетическом (2) пиках в зависимости от степени покрытия натрия для температуры поверхности $T = 160$ К.

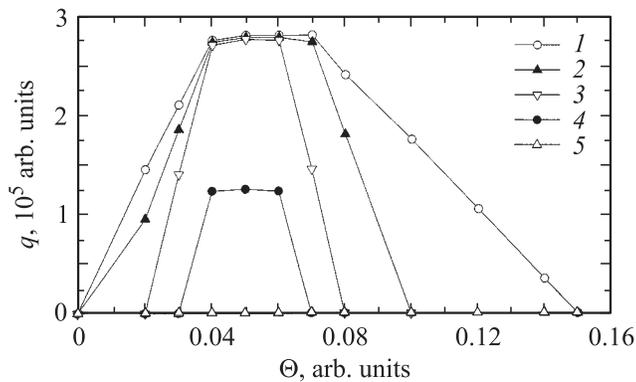


Рис. 5. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, при энергии электронов $E_e = 50$ eV в зависимости от степени покрытия натрия для различных температур поверхности. T , К: 1 — 160, 2 — 180, 3 — 200, 4 — 220, 5 — 240.

На рис. 4 показаны графики выхода q атомов Na в НЭ- и ВЭ-пиках в зависимости от степени покрытия натрия для двух энергий бомбардирующих электронов при температуре поверхности $T = 160$ К. При энергии электронов $E_e = 50$ eV выход атомов Na в НЭ-пике сначала растет линейно с покрытием, а затем достигает плато и при $\Theta > 0.15$ стремится к нулю. При энергии электронов $E_e = 80$ eV график имеет аналогичный вид, но достигает плато при меньших покрытиях и стремится к нулю при $\Theta > 0.08$. Следовательно, после ионизации уровня Na $2p$ выход атомов Na больше, чем после ионизации уровня Na $2s$.

На рис. 5 показаны графики выхода q атомов Na при энергии электронов $E_e = 50$ eV в зависимости от степени покрытия натрия Θ при температуре поверхности в интервале $T = 160$ – 240 К. При температуре $T = 160$ К выход растет линейно с покрытием, а при температуре $T > 180$ появляется порог, который увеличивается с температурой T . С ростом степени покрытия Θ выход

атомов Na достигает плато, а затем стремится к нулю, причем тем резче, чем выше температура T . При $T = 220$ К плато начинает уменьшаться, при $T = 240$ К сигнал падает до нуля.

С ростом покрытия натрия сигнал появляется вновь, но при пороге 32 eV. На рис. 6 представлены графики выхода q атомов Na при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, в зависимости от энергии электронов E_e для двух степеней покрытия натрия ($\Theta = 0.25$ и 1.0) при температуре $T = 300$ К. Выход атомов Na при $\Theta = 0.25$ начинается при 32 eV и постепенно стремится к насыщению, а при $\Theta = 1.0$ достигает максимума при энергии электронов $E_e \approx 120$ eV. При $\Theta = 0.1$ на графике отчетливо видны пики при энергиях электронов $E_e = 50$ и 80 eV, которые хорошо коррелируют с энергиями возбуждения основных уровней вольфрама $5p$ и $5s$ [10]. Эти пики сохраняются при понижении температуры до 160 К (рис. 7).

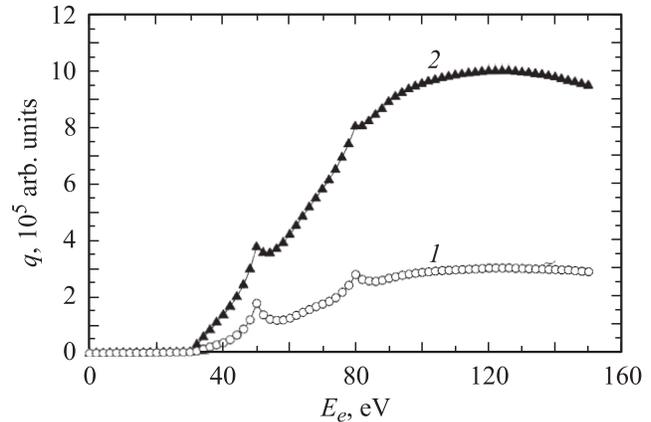


Рис. 6. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, при температуре поверхности $T = 300$ К в зависимости от энергии электронов для степеней покрытия натрия $\Theta = 0.25$ (1) и 1.0 (2).

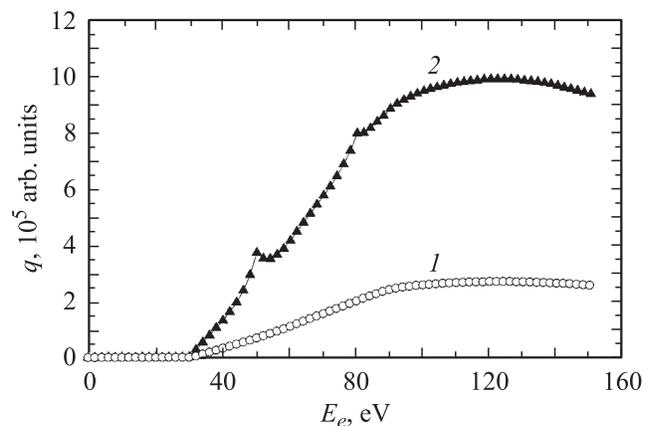


Рис. 7. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, в зависимости от энергии электронов для покрытия натрия $\Theta = 1.0$ и температур поверхности $T = 160$ (1) и 300 К (2).

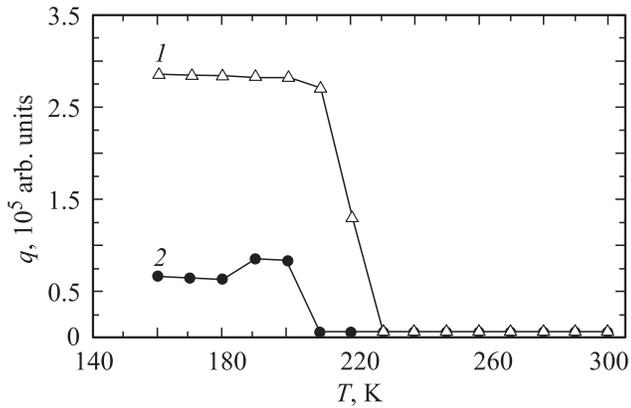


Рис. 8. Выход атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, в низкоэнергетическом (1) и высокоэнергетическом (2) пиках в зависимости от температуры поверхности T для покрытия натрия $\Theta = 0.05$.

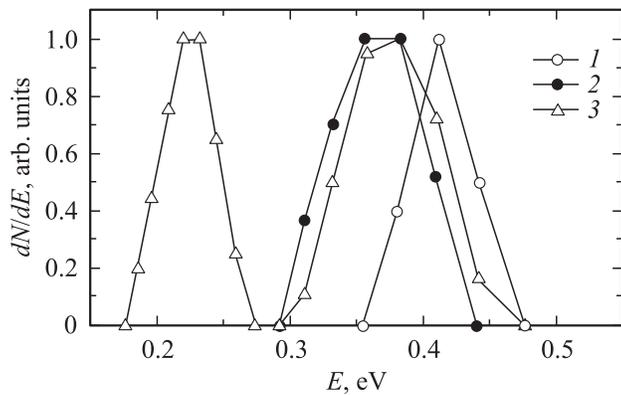


Рис. 9. Нормированные энергораспределения атомов Na при ЭСД из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия, при энергии электронов $E_e = 50$ eV и температуре поверхности $T = 160$ K для степеней покрытия натрия $\Theta = 0.1$ (1), 0.25 (2) и 1.0 (3).

На рис. 8 приведены температурные зависимости выхода q атомов Na для НЭ- и ВЭ-пиков при энергиях электронов 50 и 80 eV соответственно. При низких температурах выход постоянный, а затем с ростом T он стремится к нулю. НЭ-пик исчезает при $T > 230$ K, а ВЭ-пик — при $T > 210$ K. Выход в обоих пиках воспроизводится независимо от направления изменения температуры, т. е. температурные кривые обратимы.

На рис. 9 показаны нормированные ЭР атомов натрия при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, при степенях покрытия натрия $\Theta = 0.1, 0.25$ и 1.0 для энергии возбуждающих электронов $E_e = 50$ eV и температуры поверхности $T = 160$ K. ЭР имеют вид колоколообразных кривых. При покрытии $\Theta = 0.1$ ЭР состоит из одного пика с максимумом при $E = 0.41$ eV, положение которого не зависит от степени покрытия. При $\Theta = 0.25$ ЭР состоит из пика с максимумом при $E = 0.37$ eV, который смещается с

ростом Θ к высоким энергиям, а при $\Theta > 0.25$ ЭР расщепляется на два пика с максимумами при $E = 0.37$ и 0.22 eV. Отсюда следует, что ЭСД атомов натрия с поверхности вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, происходит по трем каналам возбуждения, и каждому такому каналу соответствует свое ЭР.

4. Обсуждение результатов

При адсорбции натрия на германии работа выхода понижается, и соответственно атомы натрия приобретают положительный заряд [11]. При ионизации электронами могут образовываться ионы Na^{2+} , которые начинают смещаться в сторону поверхности за счет увеличения потенциала изображения и уменьшения отталкивания между электронными оболочками ионов Na^{2+} и отрицательных ионов Ge^- [12]. На некотором расстоянии от поверхности происходит межатомный Оже-процесс, который обеспечивает полную нейтрализацию иона Na^{2+} путем заполнения остовой дырки и валентного уровня. Поскольку равновесное расстояние от поверхности атома Na больше, чем в случае иона Na^{2+} , атом Na удаляется от поверхности за счет перекрытия электронных оболочек атома Na и иона Ge^- , восстановившего свой заряд после релаксации. После нейтрализации уровня $2s$ перекрытие электронных оболочек оказывается больше, чем после нейтрализации уровня $2p$; соответственно кинетическая энергия десорбирующихся атомов Na в первом случае больше (рис. 2). Возможно, это связано с большей энергией Оже-электронов в первом случае.

Атомы Na проходят через слой адсорбированных ионов Na^+ , где они могут испытывать перезарядку. Вероятность перезарядки возрастает с уменьшением расстояния между ионами Na^+ и десорбирующимися атомами Na, которое является функцией концентрации адсорбированного натрия. Соответственно выход атомов Na уменьшается с ростом концентрации адсорбированного натрия (рис. 5). Вероятность ионизации электронами уменьшается с ростом глубины энергетического уровня, и поэтому выход атомов Na при ионизации уровня $2s$ меньше, чем при ионизации уровня $Na\ 2p$ [13].

ЭСД атомов Na происходит в том случае, когда реионизация атомов Na осуществляется медленнее, чем релаксация ионов Ge. Поскольку существует энергетический барьер для перехода электронов от нейтрального атома Na к иону Ge, при увеличении температуры поверхности T растет скорость этих переходов и соответственно уменьшается ЭСД-выход атомов Na. Скорость спада выхода атомов Na с ростом T увеличивается, так как растет амплитуда колебаний адсорбированных ионов в направлении, параллельном поверхности (рис. 5).

Другой канал ЭСД атомов Na связан с ионизацией уровня $\text{Ge}\ 3d$, его порог близок к 32 eV [10]. Дырка на уровне $\text{Ge}\ 3d$ заполняется валентным электроном и ион Na^+ нейтрализуется с помощью Оже-электрона. Если релаксация заряда на ионе Ge^+ происходит быстрее

реионизации атома Na, то может возникать ЭСД атомов Na за счет перекрытия электронных оболочек атома Na и иона Ge^- . Выход в этом канале ЭСД увеличивается с ростом T , так как при этом растет скорость релаксации заряда на ионе Ge. При температуре $T = 160$ К ЭР атомов Na в этом канале имеют колоколообразную форму с максимумом вблизи ~ 0.35 eV при $\Theta = 0.25$ и смещаются к большим энергиям при $\Theta = 1.0$. Это смещение, по-видимому, может быть связано с образованием соединения Na с Ge, германий смещается к вольфраму за счет соединения с натрием, и это смещение компенсирует сдвиг ионов Na^+ . Этот канал является самым эффективным, так как не имеет лимитирующих факторов, и проявляется начиная с покрытия $\Theta \approx 0.2$.

Наконец, третий канал ЭСД атомов Na связан с возбуждением остовных уровней $W 5p_{1/2}$ и $W 5s$ и возникновением остовных экситонов вольфрама, которые вызывают образование антисвязанного состояния, что приводит к десорбции молекул NaGe. Молекулы проявляются в выходе ЭСД в виде резонансных пиков, а их ЭР имеют колоколообразную форму с максимумом при $E \sim 0.21$ eV. ЭСД молекул EuO и SmO наблюдалась нами ранее с окисленного вольфрама, причем были обнаружены резонансы выхода ЭСД при возбуждении уровней $W 5p_{3/2}$, $W 5p_{1/2}$ и $W 5s$ [8]. На возможность образования молекул NaGe указывает и регистрация молекулярных ионов CsGe^+ при бомбардировке ионами Cs^+ соединений $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [14]. Интенсивность резонансов соответствует соотношению сечений ионизации электронами различных энергетических уровней, причем максимальную интенсивность имеет резонанс на уровне $W 5p_{3/2}$. В проведенных нами экспериментах резонанса на уровне $W 5p_{3/2}$ не обнаружено, что, по-видимому, связано с быстрой релаксацией этого возбуждения при наличии близкого заполненного уровня Ge $3d$. Дело в том, что около поверхности уровни адсорбата расширяются и уровень $W 5p_{3/2}$ перекрывается с уровнем Ge $3d$.

В целом ЭСД атомов Na из адслоя на поверхности вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, сходна с ЭСД атомов цезия. Порог ЭСД атомов цезия ниже и составляет 25 eV, причем дополнительных порогов в этом случае не обнаруживается. ЭР атомов цезия смещены примерно на 0.2 eV к большим энергиям по сравнению с соответствующими ЭР атомов Na.

5. Заключение

Таким образом, показано, что ЭСД атомов Na из слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом пленкой германия, происходит по трем каналам, связанным с возбуждением остовных уровней натрия, германия и вольфрама. После возбуждения натрия ЭСД происходит в результате реверсивного движения, после возбуждения германия — в результате перекрытия валентных оболочек атома Na и иона Ge^- , а после возбуж-

дения вольфрама — в результате десорбции молекул NaGe в антисвязанном состоянии.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 55 (1994).
- [2] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация*. Наука, М. (1969). 432 с.
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **24**, 349 (1982).
- [4] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. *Surf. Sci.* **367**, 113 (1996).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. *Phys. Low-Dim. Structr.* *1/2*, 113 (1999).
- [6] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **47**, 1715 (2005).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **48**, 558 (2006).
- [8] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **46**, 945 (2004).
- [9] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 1740 (1987).
- [10] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). 567 с.
- [11] L. Surnev, M. Tichov. *Surf. Sci.* **85**, 413 (1979).
- [12] P.R. Antoniewicz. *Phys. Rev. B* **21**, 3811 (1980).
- [13] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, М. (1989). 564 с.
- [14] A. Mikami. *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, 2745 (2004).