

Электронно-стимулированная десорбция атомов калия и цезия с поверхности окисленного молибдена

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

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

(Поступила в Редакцию 12 ноября 1996 г.)

Времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации при температуре поверхности $T = 300$ К измерены выход и энергораспределения атомов калия и цезия при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) с поверхности молибдена с различной степенью окисления. Порог появления ЭСД атомов калия и цезия независимо от степени окисления молибдена находится около 25 eV. Для молибдена, покрытого монокристаллической пленкой кислорода, обнаружены вторичные пороги при ~ 40 и ~ 70 eV, а также затяжка энергораспределений атомов в область очень малых энергий. Наиболее вероятные кинетические энергии атомов составляют несколько десятых электрон-вольта. Полученные результаты объясняются с помощью модели, основанной на Оже-нейтрализации адсорбированных ионов щелочных металлов при релаксации вакансий на остоновых уровнях $2s$ O, $4s$ Mo и $4p$ Mo. Впервые показана возможность ЭСД нейтральных частиц вследствие ионизации остоновых уровней катионов окисла.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) успешно используется для изучения адсорбированных слоев и модификации первоначального состояния поверхности твердого тела. Однако механизм этого явления еще недостаточно ясен в первую очередь из-за ограниченности имеющихся сведений об ЭСД нейтральных частиц, что сдерживает его более широкое использование [1]. Мы выполнили детальные измерения поперечных сечений и энергораспределений атомов щелочных металлов [2,3] и бария [4] при ЭСД из адсорбированных слоев на окисленном вольфраме в широком интервале температур поверхности и покрытий адсорбированных частиц с помощью детектора на основе поверхностной ионизации [5]. Было показано, что ЭСД нейтральных частиц может инициироваться ионизацией остоновых уровней адсорбированных частиц и кислорода, причем канал десорбции зависит от локализации адсорбированных частиц относительно атомов подложки. Настоящая работа посвящена исследованию ЭСД атомов калия и цезия из адсорбированных слоев на окисленном молибдене с целью получения информации о влиянии природы подложки на ЭСД нейтральных частиц.

1. Экспериментальная техника

Измерения были выполнены при температуре поверхности $T = 300$ К времяпролетным методом при импульсном облучении мишени электронами. Ионизация атомов щелочных металлов с целью их дальнейшей регистрации осуществлялась в детекторе на основе поверхностной ионизации. Экспериментальный прибор и методика измерений детально описаны ранее [6].

В качестве мишени использовалась молибденовая лента размером $70 \times 2 \times 0.01$ мм³. Очистка и текстурирование ленты производились с помощью следующей процедуры. Сначала лента отжигалась в вакууме при температуре $T = 2000$ К в течение 5 h переменным

током для того, чтобы вывести на поверхность преимущественно грань (100) [7]. Затем она подвергалась прокаливанию при $T = 1800$ К в кислороде при давлении $p(\text{O}_2) \cong 1 \cdot 10^{-6}$ Торг в течение 3 h для того, чтобы удались растворенный углерод, и, наконец, после откачки кислорода выдерживалась при $T = 2200$ К в течение 3 min для удаления кислорода.

Окисление молибденовой ленты производилось в двух режимах. Для получения монослойного покрытия кислорода лента экспонировалась 10 s при давлении кислорода $p(\text{O}_2) \cong 1 \cdot 10^{-6}$ Торг и температуре $T = 1400$ К, а для создания на поверхности толстого слоя окисла лента выдерживалась час при давлении $p(\text{O}_2) \cong 1 \cdot 10^{-6}$ Торг и температуре $T = 1000$ К [8].

Щелочные металлы напылялись на мишень при температуре $T = 300$ К потоком атомов из прямонакальных испарителей путем термического разложения соответствующих хроматов. Поверхностная концентрация напыленного металла определялась по времени напыления при постоянном потоке. Интенсивность потока атомов измерялась по току ионов, образующихся при поверхностной ионизации на мишени, нагретой до температуры, необходимой для достижения насыщения в токе ионов. Поверхностная концентрация атомов калия и цезия, соответствующая монослойному покрытию поверхности, полагалась равной $N_0 = 5 \cdot 10^{14}$ ат/см². При этой величине концентрационная зависимость выхода атомов при ЭСД достигает насыщения.

2. Результаты

Бомбардировка электронами пленок калия и цезия, адсорбированных на окисленном молибдене при $T = 300$ К, приводит к десорбции атомов К и Cs. Качественно наблюдавшиеся зависимости ЭСД для атомов К и Cs оказались подобными, поэтому в дальнейшем иллюстрироваться будут только зависимости для атомов Cs.

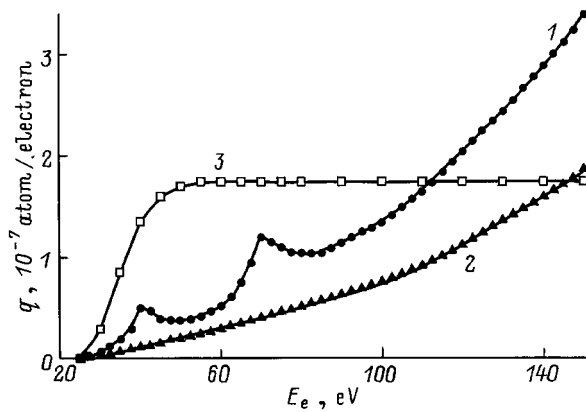


Рис. 1. Выход q атомов цезия как функция энергии бомбардирующих электронов E_e при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода (1), с поверхности окисла молибдена (2) и с поверхности окисленного вольфрама (3) при $T = 300$ К. Покрытие цезием $\Theta = 0.5$.

На рис. 1 представлены графики зависимостей выхода q атомов Cs от энергии бомбардирующих электронов E_e с поверхности молибдена, покрытой монослоем кислорода (кривая 1), и с поверхности окисла молибдена (кривая 2). Для обеих кривых наблюдается один и тот же порог появления выхода атомов Cs при энергии электронов $E_e \approx 25$ eV, которая близка с учетом контактной разности потенциалов между эмиттером электронов и мишенью к энергии ионизации уровня $2s$ O [9]. На кривой 1 отчетливо выделяются два вторичных порога при энергиях электронов $E_e \approx 40$ и ≈ 70 eV, которые могут быть сопоставлены с энергиями ионизации остовных уровней молибдена $4p$ Mo и $4s$ Mo [9]. С другой стороны, кривая 2 носит монотонный характер, но также, как и кривая 1, не обнаруживает насыщения вплоть до энергии электронов $E_e = 500$ eV. Отметим, что зависимость $q(E_e)$ для ЭСД атомов Cs с вольфрама при любой степени окисления поверхности не имеет вторичных порогов, однако выход q становится практически постоянным при энергиях электронов $E_e > 50$ eV (кривая 3) [5]. Другое качественное отличие между ЭСД атомов Cs с окисленного вольфрама и с окисленного молибдена заключается в том, что выход q не зависит от степени окисления вольфрама, в то время как в случае окисленного молибдена выход уменьшается примерно в 2 раза независимо от E_e и степени покрытия поверхности щелочным металлом Θ при переходе от монослойного покрытия кислорода к слою окисла.

Положение вторичных порогов на шкале E_e не зависит от степени покрытия Θ поверхности цезием (рис. 2), причем выход q атомов Cs с поверхности окисленного молибдена при ЭСД линейно увеличивается с ростом степени покрытия Θ , а при $\Theta > 0.9$ стремится к насыщению (рис. 3). Такой же характер зависимости $q(\Theta)$ атомов Cs наблюдается при ЭСД с окисленного вольфрама [5].

Энергораспределения атомов Cs при ЭСД с окисленного молибдена имеют вид кривых с одним максимумом, причем форма кривых и положение максимума не зависят от энергии электронов E_e . Однако при переходе от пленки окисла к монокристаллическому покрытию молибдена кислородом в энергораспределениях появляется низкоэнергетический "хвост", который простирается до очень низких энергий, в то время как высокоэнергетическая часть энергораспределения заметно не изменяется (рис. 4). Заметим, что аналогичное изменение степени окисления вольфрама не приводит к изменению энергораспределения атомов Cs [6]. При увеличении степени покрытия цезия Θ в интервале $0.1 < \Theta < 0.8$ на поверхности молибдена независимо от степени окисления энергораспределения атомов Cs сдвигаются в область меньших энергий без заметного изменения формы (рис. 5). Этот сдвиг примерно в 2 раза меньше аналогичного сдвига энергораспределения атомов Cs при ЭСД с окисленного вольфрама [6].

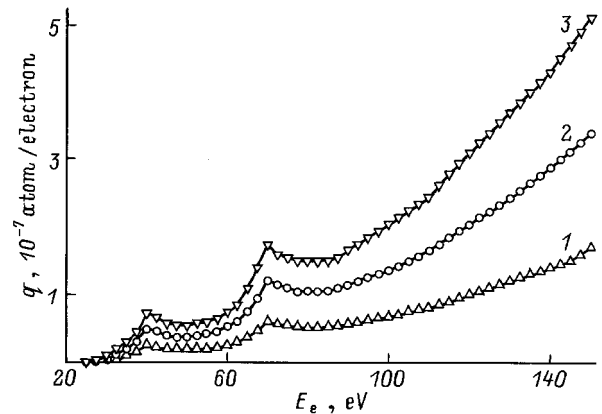


Рис. 2. Выход q атомов цезия как функция энергии бомбардирующих электронов E_e при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода при $T = 300$ К для различных покрытий цезием Θ : 1 — 0.25, 2 — 0.5, 3 — 0.75.

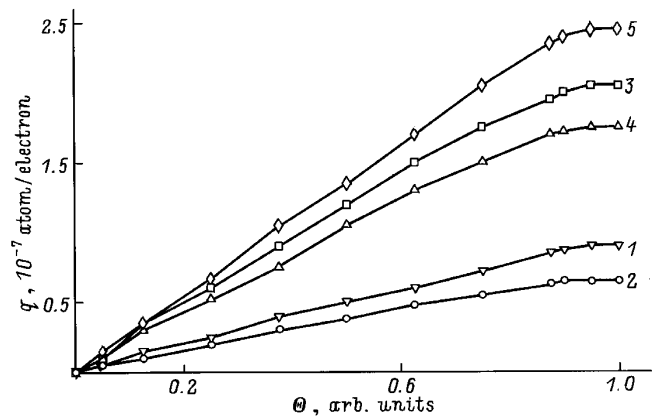


Рис. 3. Выход q атомов цезия как функция степени покрытия цезием Θ при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для различных энергий бомбардирующих электронов E_e (eV): 1 — 40, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 85, 5 — 100.

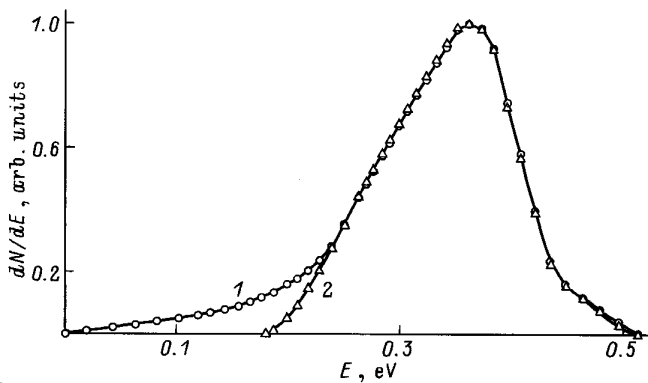


Рис. 4. Нормированные энергораспределения атомов цезия при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода (1), и с поверхности окисла молибдена (2) при $T = 300$ К для покрытия цезием $\Theta = 0.125$. Энергия бомбардирующих электронов $E_e = 80$ eV.

Форма графиков зависимостей $q(E_e)$ при ЭСД атомов Cs с окисленного молибдена не зависит от их кинетической энергии (рис. 6). Следовательно, механизм приобретения кинетической энергии атомами Cs одинаков для различных порогов возбуждения адсорбционной связи.

При общем качественном сходстве зависимостей атомов Cs и K при ЭСД с окисленного молибдена обнаружены следующие небольшие количественные отличия. Во-первых, выход атомов K примерно на 20% больше выхода атомов Cs при одних и тех же степенях покрытия и энергиях бомбардирующих электронов. Во-вторых, протяженность низкоэнергетического "хвоста" в энергораспределении атомов K несколько меньше, чем атомов Cs.

3. Обсуждение результатов

Порог появления атомов K и Cs при ЭСД с поверхности окисленного молибдена, близкий к энергии ионизации уровня $2s$ O, позволяет сделать вывод о том, что модель, предложенная нами для описания ЭСД атомов щелочных металлов с поверхности окисленного вольфрама [10], может быть использована и в случае ЭСД атомов K и Cs с поверхности окисленного молибдена. Согласно этой модели, вакансия, созданная первичным электроном на уровне $2s$ O, может быть заполнена электроном с уровня $2p$ O, что вызывает Оже-нейтрализацию адсорбированного иона щелочного металла. Если релаксация отрицательного заряда на положительном ионе кислорода (образовавшемся в результате Оже-распада на уровне $2s$ O) происходит быстрее, чем реионизация атома щелочного металла, то будет происходить десорбция этого атома в результате отталкивания его валентной оболочки от электронной оболочки отрицательного иона кислорода.

Однако наличие вторичных порогов при энергиях электронов $E_e \approx 40$ и ≈ 70 eV для выхода атомов K и Cs с молибдена, покрытого монослоем кислорода, указывает на дополнительный канал возбуждения ЭСД в этом случае. Можно предположить, что эти пороги связаны с образованием вакансий на уровнях молибдена $4p$ и $4s$, которые могут заполняться электронами с более высоко лежащих уровней кислорода и молибдена. Заполнение этих вакансий электронами с уровня $2p$ O и валентных уровней молибдена не может привести к эффективной нейтрализации адсорбированных ионов щелочных металлов из-за слишком высокой энергии Оже-электронов, возникающих при этих переходах. Более вероятна их нейтрализация в результате переходе электрона с уровня $2s$ O на вакансию на уровне $4p$ Mo или каскадных Оже-процессов с участием уровней $4p$ Mo, $4s$ Mo, $2s$ O и $2p$ O. После нейтрализации атом щелочного металла

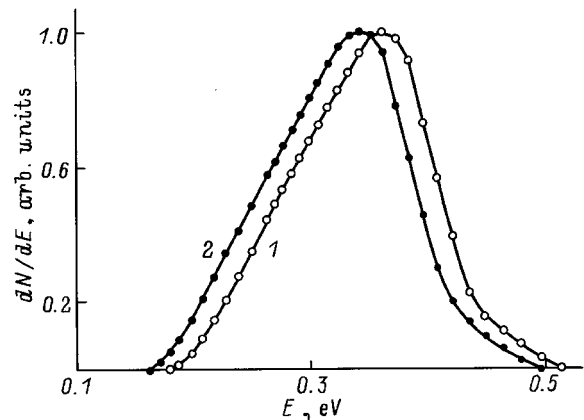


Рис. 5. Нормированные энергораспределения атомов цезия при ЭСД с поверхности окисла молибдена при $T = 300$ К для различных покрытий цезием Θ : 1 — 0.125, 2 — 0.75. Энергия бомбардирующих электронов $E_e = 80$ eV.

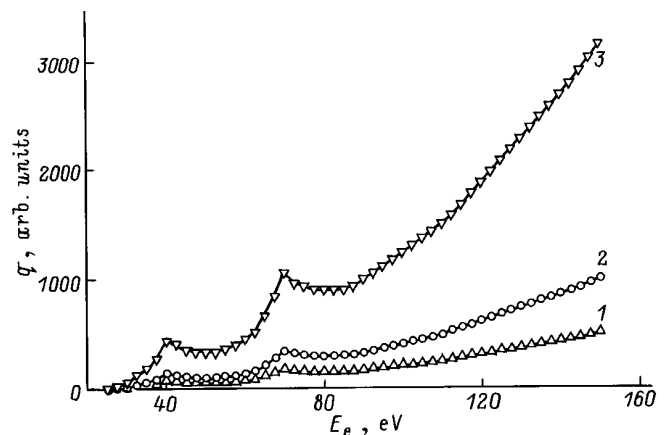


Рис. 6. Выход q атомов цезия как функция энергии бомбардирующих электронов E_e при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для различных кинетических энергий E (eV): 1 — 0.008–0.12, 2 — 0.24–0.26, 3 — 0.35–0.37. Покрытие цезием $\Theta = 0.125$.

оказывается рядом с положительным ионом кислорода, заряд которого в результате каскада Оже-распадов может превышать заряд иона кислорода, образовавшегося при распаде вакансии на уровне $2s$ O, созданной первичным электроном. Соответственно атом щелочного металла, возникший в результате каскада Оже-распадов, имеет большую вероятность быть реионизованным по сравнению с атомом, образованным после заполнения вакансии на уровне $2s$ O. Поскольку атом щелочного металла десорбируется только, если положительный ион кислорода восстанавливает отрицательный заряд до реионизации атома щелочного металла, то сечение ЭСД атомов в первом случае должно быть меньшим, чем во втором. Для окисла молибдена вероятность восстановления отрицательного заряда на ионе кислорода значительно меньше, чем для монослоя кислорода, из-за отсутствия свободных электронов в зоне проводимости. Поэтому этот канал ЭСД атомов щелочных металлов наблюдается только для монослоя кислорода. Однако нам не удалось наблюдать вторичные пороги при ЭСД атомов щелочных металлов не только с окисла вольфрама, но и с вольфрама, покрытого монослоем кислорода [2,3]. По-видимому, это связано со значительно меньшим сечением ионизации электронами остовных уровней вольфрама $5s$ и $5p$ по сравнению с остовными уровнями молибдена $4s$ и $4p$ при одинаковой энергии электронов [11] и меньшей вероятностью Оже-распада соответствующих остовных вакансий для вольфрама [9]. В результате не удается выделить слабое увеличение выхода атомов щелочных металлов за счет распада остовных вакансий вольфрама на фоне интенсивного потока этих атомов, связанного с ионизацией уровня $2s$ кислорода.

В рамках предложенной модели можно объяснить низкоэнергетические "хвосты" в энергораспределениях атомов Cs при ЭСД с молибдена, покрытого монослоем кислорода, притяжением атомов Cs к поверхности в поле положительных ионов кислорода. Те атомы Cs, которые к моменту релаксации отрицательного заряда на ионе кислорода успевают достаточно приблизиться к поверхности, приобретают большую кинетическую энергию, а те, которые не успевают, получают меньшую кинетическую энергию. В окисле молибдена релаксация заряда положительного иона кислорода происходит медленнее, чем в моноатомной пленке, и все атомы Cs получают большую энергию. На вольфраме уже при любой степени окисления поверхности атомы Cs успевают за время релаксации заряда кислорода подойти достаточно близко к поверхности. Это согласуется с большим выходом атомов Cs с окисленного вольфрама по сравнению с окисленным молибденом. Атомы K легче атомов Cs, и поэтому они быстрее приближаются к поверхности. Соответственно вклад низкоэнергетического "хвоста" в их энергораспределения меньше, чем у атомов Cs.

С другой стороны, потенциал ионизации атомов Cs меньше, чем для атомов K, и соответственно вероятность реионизации атомов Cs больше, чем в случае атомов K. По-видимому, именно этот фактор, а не

скорость приближения атомов к поверхности приводит к меньшему выходу атомов Cs по сравнению с выходом атомов K.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-1.27).

Авторы также выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему эту работу через грант № 95-02-04081a.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 1–2, 55 (1994).
- [2] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, B.V. Yakshinskii, T.E. Madey. *Nucl. Instr. Meth.* **B101**, 1–4, 69 (1995).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **38**, 2, 609 (1996).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **36**, 5, 1444 (1994).
- [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **24**, 2, 349 (1982).
- [6] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987).
- [7] Э.Ф. Чайковский, Г.М. Пятигорский, Ю.Ф. Деркач. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38**, 2, 376 (1974).
- [8] Н.П. Васко, Ю.Г. Птушинский. *УФЖ* **13**, 2, 347 (1968).
- [9] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М. (1987). 600 с.
- [10] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. *Surf. Sci.* **194**, 1, 101 (1988).
- [11] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. М. (1989). С. 182.