

01;02;11

О связи температурной зависимости выхода ионов с характером их первоначального движения при электронно-стимулированной десорбции

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 31 мая 1996 г.)

В рамках релаксационной модели электронно-стимулированной десорбции изучено влияние реверсивного движения ионов на температурную зависимость их выхода. Полученные результаты применены для объяснения экспериментов по десорбции ионов натрия с поверхности вольфрама, покрытого монослойной пленкой кремния.

Целенаправленное исследование влияния температуры на выход ионов при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) началось сравнительно недавно. В работах [1–3] изучалась ЭСД ионов лития и натрия с поверхности вольфрамовой и иридиевой лент, покрытых монослоем кремния. Эксперименты показали, что с ростом температуры T выход ионов q увеличивается. Величина температурного коэффициента

$$\gamma = \frac{\partial \ln q}{\partial T}, \quad (1)$$

оставаясь всегда положительной, существенно зависит как от адсорбционной системы, так и от условий возбуждения. Например, при бомбардировке системы Li, Na–Si/W потоком электронов с энергией 300 eV температурный коэффициент выхода ЭСД ионов γ имел величину порядка 10^{-1} K^{-1} для Na^+ и 10^{-4} K^{-1} для Li^+ . Однако при возбуждении той же системы электронами с энергией 100 eV для натрия получили $\gamma \cong 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [1,2]. С другой стороны, в системе Li, Na–Si/W, облучаемой электронами с энергией 90 eV, $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ионов лития и $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ионов натрия [3]. Анализ порогов десорбции привел авторов работ [1–3] к выводу, что большие значения температурного коэффициента выхода связаны с реверсивным механизмом десорбции. Этот механизм, на возможность которого указывалось еще в работе [4], заключается в том, что в первый момент десорбции, сразу же после разрыва адсорбционной связи 1–2 (рис. 1), ион (или атом) 2 начинает двигаться в сторону подложки и лишь затем, после межатомного оже-процесса и соответствующего перераспределения электронной плотности, начинает удаляться от поверхности. Отметим, что первоначально [4] реверсивный механизм был предложен для случая физической адсорбции. На возможность его реализации в хемосорбционных системах указано в работах [5–7].

Условимся в дальнейшем именовать температурную зависимость выхода ЭСД ионов, связанную с реверсивным механизмом, аномальной, отличая ее от нормальной, имеющей место при прямом механизме десорбции,

когда после разрыва связи 1–2 ион 2 сразу же удаляется от поверхности. Теория нормальной температурной зависимости выхода ЭСД ионов была разработана в работе [8] на основе предложенной ранее [9,10] и развитой в работах [11,12] релаксационной модели. В настоящей работе предлагается обобщение теории [8] на случай аномальной температурной зависимости.

О прямом и реверсивном механизмах десорбции и релаксационной модели ЭСД

Рассмотрим адсорбционную систему, показанную на рис. 1. При прямом механизме десорбции движение десорбируемого иона 2 разбивается на два этапа. В момент времени $t = 0$ связь 1–2 разрывается. Вследствие возникновения дырочного состояния на ионе 1 и соответствующего перераспределения электронной плотности [13] ионы 1 и 2 приобретают положительные заряды и дальнейшая эволюция системы обусловлена кулоновскими силами, причем превалирует кулоновское расталкивание ионов 1 и 2. Второй этап десорбции начинается в некий произвольный момент времени t^* , когда дырочное состояние, локализованное на ионе 1, релаксирует и кулоновское расталкивание ионов 1 и 2 практически исчезает. Простая аналитическая теория этого процесса разработана в работах [11,12]. Отметим, что при прямом механизме десорбции развал адсорбционной связи можно считать чисто кулоновским коллапсом, пренебрегая влиянием некулоновского короткодействующего отталкивания электронных оболочек $V_{\text{тер}}$ ионов 1 и 2, так как после появления дырки на ионе 1 его электронная оболочка сжимается [14]. В теории [8] этому отвечает нулевое значение начальной скорости иона 2 ($v_0 = 0$).

В случае реверсивного механизма процесс десорбции содержит три этапа. На первом этапе, после разрыва связи в момент $t = 0$, ион 2 движется по направлению к подложке. Как, например, показал анализ десорбции Na^+ в системе Na–Si/W, облучаемой электронами с энергией 100 eV, ион 2 приобретает в момент разрыва

связи положительный заряд $z_2' = 2$, что и приводит к его притяжению к поверхности за счет сил изображения. Движению иона 2 к подложке препятствует отталкивание электронных оболочек V_{rep} . Предполагается [1–3], что в некоторый момент времени происходит межатомный оже-процесс, в результате которого дырка переходит с иона Na^{+2} на атом кремния. Возникает пара $\text{Na}^+ - \text{Si}^+$ и начинается второй этап десорбции, управляемый кулоновскими силами. Легко понять, что второй этап десорбции по реверсивному механизму совпадает с первым этапом нормальной десорбции, но уже с другими начальными условиями. Покажем, что трехступенчатую картину десорбции по реверсивному механизму можно свести к нормальному двухступенчатому процессу, введя в качестве начального условия ненулевую начальную скорость.

Пусть десорбция иона 2 вызывается действием со стороны иона 1 отталкивательного потенциала вида

$$V_{\text{rep}} = B \exp[-b(r - r_0)]. \quad (2)$$

Если в первый момент происходит смещение иона 2 на расстояние δr по направлению к подложке ($\delta r < 0$), то изменение его потенциальной энергии есть $\delta W = -Bp(\delta r/r_0)$, где $p = br_0$. Если затем происходит межатомный оже-процесс, то ион 2, возвратясь в исходную точку, будет иметь кинетическую энергию

$$\frac{1}{2} M v_0^2 = -Bp \frac{\delta r}{r_0}.$$

Вообще говоря, следует учесть также и кулоновские силы. Это, однако, приведет просто к перенормировке v_0 . В дальнейшем будем считать начальную скорость v_0 параметрами задачи.

Таким образом, первый этап десорбционного процесса, осуществляемого по реверсивному механизму, может быть сведен к приобретению ионом 2 ненулевой начальной скорости v_0 . Следовательно, для описания его дальнейшего движения можно воспользоваться теорией, развитой для прямой десорбции [8,11,12], заменив начальное условие $\dot{r}(0) = 0$ на $\dot{r}(0) = v_0$.

Учет начальной скорости и температуры в релаксационной модели ЭСД

Для того чтобы учесть влияние температуры, нужно, как показано в [8], учесть колебания адсорбционной системы, а именно рассмотреть изменение длины связи 1–2, пропорциональное $\cos(\omega t + \delta)$, где ω — характерная частота колебаний, δ — случайная фаза. Тогда на первом этапе¹ движение иона 2 может быть описано следующим уравнением [11]:

$$\dot{r} = \frac{4z_1 z_2}{r^3} - \frac{z_2^2}{4r^2} \quad (3)$$

¹ В дальнейшем используется нумерация этапов десорбционного процесса, присущая нормальной десорбции.

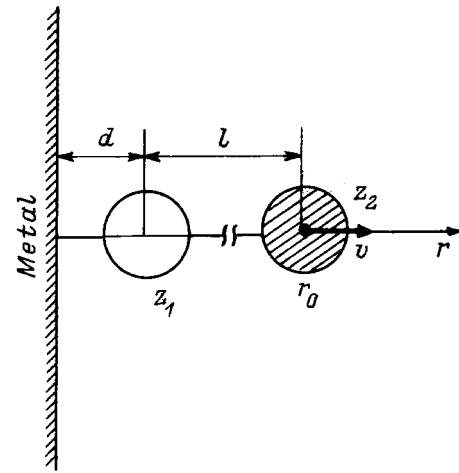


Рис. 1. Геометрия адсорбционной системы.

с начальными условиями

$$r(0) \equiv r = r_0 + \Delta r \cos \delta, \quad \dot{r}(0) \equiv v, \quad (4)$$

где через r и v обозначены зависящие от δ значения начальных координаты и скорости иона 2, колеблющегося с амплитудой Δr . Здесь и в дальнейшем используются безразмерные единицы: все расстояния измеряются в единицах длины d (рис. 1), а время — в единицах $\bar{t} = (Md^3/e^2)^{1/2}$, где M — масса десорбируемого иона, e — заряд позитрона. Отметим, что уравнения записаны для дипольной модели [8,11,12], в которой заряд иона 1 и его изображение в металлической подложке рассматриваются как точечный диполь.

В простейшем приближении малых времен [11] имеем

$$r(t) = r + vt + \frac{2W - V}{4r} t^2, \quad (5)$$

где

$$W = 4z_1 z_2 / r^2, \quad V = z_2^2 / 2r. \quad (6)$$

Связь кинетической энергии дисорбированного иона E , ушедшего на бесконечность, со временем t^* первого этапа десорбции имеет следующий вид:

$$2E = [W(2W - V) - 2Vv^2] (t^*)^2 / 2r^2 + 2W \frac{vt}{r} - V + v^2. \quad (7)$$

Здесь, как и в работах [8,11,12], учтено, что после релаксации дырочного состояния на ионе 1 его зарядом можно пренебречь. Положив $E = 0$, можно найти критическое время t_c^* .

$$t_c^* = \frac{2rWv}{2Vv^2 - W(2W - V)} \times \left[1 - \sqrt{1 + \frac{(v^2 - V)[2Vv^2 - W(2W - V)]}{2Wv^2}} \right]. \quad (8)$$

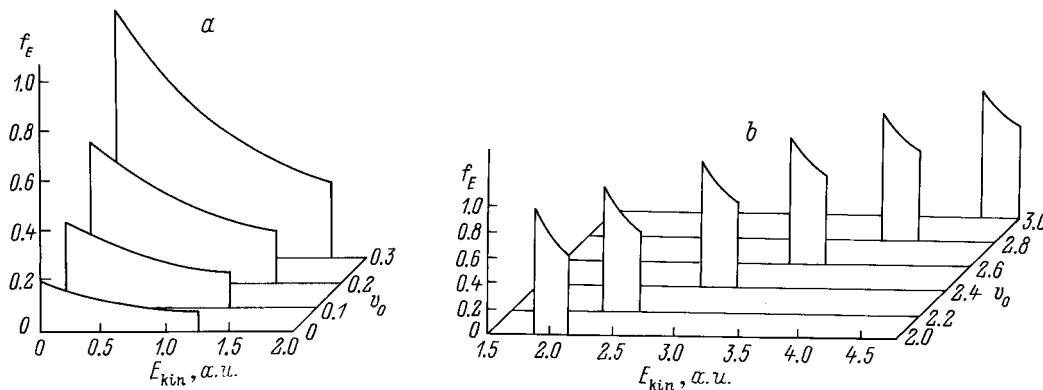


Рис. 2. Распределение ионов по энергии в случае малых (а) и больших (б) начальных скоростей. $z_1 = 0.5, z_2 = 1, \tau = 1$.

Физический смысл этой величины заключается в том, что при $t^* < t_c^*$ ион 2 не успевает набрать кинетическую энергию, достаточную для преодоления барьера, создаваемого силами изображения. Легко показать, что при выполнении неравенства

$$v^2 > V \tag{9}$$

критическое время $t_c^* = 0$, т.е. уже первоначальное отталкивание электронных оболочек ионов 1 и 2 обеспечивает уход иона 2 на бесконечность. При малых v^2 , когда

$$v^2 < V, \quad v^2 \ll W(2W - V)/2V, \tag{10}$$

получим в линейном по v приближении

$$t_c^* = r \sqrt{\frac{2V}{W(2W - V)}} - \frac{2vr}{2W - V}, \tag{11}$$

$$f_E \propto \exp\left[\frac{2Vr}{\tau(2W - V)}\right] \exp\left[-\frac{r}{\tau} \sqrt{\frac{2V + 4E}{W(2W - V)}}\right], \tag{12}$$

где τ — характерное время жизни двухдырочного состояния на ионе 1.

При больших скоростях, когда v^2 удовлетворяет неравенствам, обратным (10), функция распределения есть

$$f_E \propto \exp\left(-\frac{r}{vt} \frac{2E + V - v^2}{2W}\right). \tag{13}$$

Из выражения для максимальной кинетической энергии E_{\max} , которое можно получить из закона сохранения энергии,

$$2E_{\max} = v^2 + W - V \tag{14}$$

и выражения для функций распределения следует, что при малых начальных скоростях энергетический спектр десорбированных ионов простирается от нуля до E_{\max} , тогда как в случае больших v

$$(v^2 - V)/2 \leq E \leq E_{\max}. \tag{15}$$

На рис. 2 приведено энергораспределение ЭСД ионов для малых и больших начальных скоростей. Следует

иметь в виду, что формулы (12) и (13) описывают низкоэнергетический край спектра, а при $E \rightarrow E_{\max}$ имеет иной вид [12]. Здесь и ниже мы, однако, будем для простоты использовать функции (12) и (13) для описания всего энергетического спектра.

Интегрируя (12) и (13) по энергии, получим следующие выражения для выхода ЭСД ионов:

а) малые v

$$q = V\vartheta^{-2} \exp(K)f(\vartheta, \eta), \tag{16}$$

$$f(\vartheta, \eta) = f(\vartheta) - f(\eta), \tag{17}$$

$$f(i) = (1 + i) \exp(i), \quad i = \vartheta, \eta, \tag{18}$$

$$\vartheta = t_{c0}^*/\tau, \quad \eta = \vartheta \sqrt{1 + (2E/V)}, \tag{19}$$

где под t_{c0}^* понимается первый член в выражении (11), а под K — показатель первой экспоненты в формуле (12); б) большие v

$$q = \frac{1}{2}W\vartheta_m^{-1} [1 - \exp(-\vartheta_m)], \tag{20}$$

где $\vartheta_m = r/2v\tau$.

Вопрос о величине изотопического эффекта для случаев малых и больших начальных скоростей рассмотрен в Приложении 1.

Вычисление температурного коэффициента выхода ЭСД ионов

Найденные нами в предыдущем разделе выражения для выхода q ЭСД ионов соответствуют мгновенному стартовому положению r , зависящему от случайной фазы колебаний δ . Для сравнения с опытом необходимо усреднить q :

$$\langle q \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} q d\delta. \tag{21}$$

Процедура такого усреднения для случая $v = 0$ описана в работе [8]. Здесь же необходимо выяснить, как от параметра $\xi = \Delta r/r_0$ и от фазы δ зависит величина v .

Пусть в соответствии с реверсивным механизмом десорбции ион смещается на расстояние δr . Вводя колебания

$$\delta r(\delta) = \delta r(0) + \Delta r \cos \delta,$$

легко показать, используя выражение (2), что

$$v = v_0 \left[1 + \frac{1}{2} p \xi \cos \delta + \frac{1}{8} p^2 \xi^2 (\cos \delta)^2 \right]. \quad (22)$$

Теперь можно найти среднее значение выхода ЭСД ионов и его температурный коэффициент аналогично тому, как это проделано в работе [8]. Необходимо, однако, помнить, что в моменты отражения от "жесткой стенки" и десорбционного старта из положения r фазы нескоррелированы. Для малых v_0 получим следующее значение температурного коэффициента:

$$\gamma = A \frac{\partial \xi^2}{\partial T}, \quad (23)$$

$$A = \frac{f(\vartheta)(R_1 + P) - f(\eta)(R_2 + P)}{2f(\vartheta, \eta)}, \quad (24)$$

где коэффициенты R_1 , R_2 и P приведены в Приложении 2. Здесь и в дальнейшем все параметры вычислены для r_0 . Выход ЭСД ионов q при $T = 0$ по-прежнему определяется формулами (16)–(20), но не для r , а для r_0 .

Перейдем теперь к расчету коэффициента γ для конкретной системы — натрий, адсорбированный на монослойной пленке кремния, осажденной на вольфраме. Оценка параметров модели для системы Na–Si/W подробно описана в работе [8]. Принимая заряд атома кремния $z_1 = 1$ см [8], определим значение v_0 , воспользовавшись выражением (15) и данными эксперимента [1,2]. Принимая значение E_{\max} равным 2.5 eV, получим $v_0 = 0.265$ (или 0.23 eV). Величину p мы выбираем равной 5, что является типичным как для молекул [15], так и для адсорбционных систем [16]. По наклону кривой задержки [8, рис. 4, кривая I] определим время жизни двухдырочного состояния $\tau = 0.56 \cdot 10^{14}$ с. Воспользовавшись выражением (16) для малых энергий, можно показать, что величина $(K - \theta)$ пропорциональна логарифму угла наклона кривой задержки на начальном участке. Так как $\partial \xi^2 / \partial T = 0.98 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [8], то получим $\gamma = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что в 1.5 раз превосходит экспериментальный результат. Учитывая сложность процесса, этот результат представляется нам вполне удовлетворительным. Это свидетельствует о применимости релаксационной модели ЭСД как для описания выхода ионов, так и для его температурной зависимости.

Отметим в заключение, что с точки зрения теории было бы гораздо удобнее располагать информацией о температурной зависимости максимальной кинетической энергии ЭСД ионов.

Автор признателен В.Н. Агееву, Н.Д. Потехиной и Б.В. Якишиному за обсуждение работы.

Приложение 1

Хорошо известно [17–19], что в традиционной модели ЭСД Мензеля–Гомера–Редхеда изотопический эффект, т.е. зависимость выхода ЭСД ионов от их массы M , определяется зависимостью от M вероятности F того, что в процессе десорбции положительный ион не будет нейтрализован электронами металлического субстрата $F \propto \exp(-M^{1/2} \cdot \text{const})$. В релаксационной модели ЭСД изотопический эффект связан с зависимостью от M критического времени t_{c0}^* и имеет также экспоненциальный характер, так как в размерных единицах $t_{c0}^* \propto M^{1/2}$. Когда мы вводим в релаксационную модель начальную скорость $v_0 \propto M^{1/2}$, зависимость q от M изменяется. Это можно продемонстрировать, воспользовавшись выражениями (16) и (20). Вводя

$$\delta M = M - M_0, \quad (\text{П1.1})$$

где M_0 — масса основного изотопа, и считая, что $\delta M \ll M_0$, получим следующие выражения:

а) малые v_0

$$q = q_0(M_0) \left\{ 1 - \frac{\delta M}{M_0} \left[1 + \frac{1}{2} K + \frac{\vartheta^2 \exp(-\vartheta) - \eta^2 \exp(-\eta)}{2f(\vartheta, \eta)} \right] \right\}, \quad (\text{П1.2})$$

б) большие v_0

$$q = q_0(M_0) \left[1 - \frac{\delta M}{2M_0} \frac{1 - (1 + \vartheta_m) \exp(-\vartheta_m)}{1 - \exp(-\vartheta_m)} \right]. \quad (\text{П1.3})$$

Все величины, входящие в формулы (П1.2) и (П1.3), вычислены для массы M_0 . Из (П1.2) следует, что при малых скоростях изотопический эффект увеличивается, так как добавляется член K . Проанализируем случай больших скоростей. Так как максимум функции $\vartheta_m \exp(-\vartheta_m)$, входящей в формулу (П1.3), достигается при $\vartheta_m = 1$, то минимальное значение члена в квадратных скобках равно 0.26. Следовательно, второй член всегда положителен и с ростом отношения $\delta M / M_0$ выход ЭСД ионов уменьшается. Отметим, что для больших начальных скоростей изотопический эффект меньше, чем в случае $v_0 = 0$.

Приложение 2

Приведем значения коэффициентов, входящих в формулу (24),

$$\begin{aligned} R_1 &= 1 + 2(a_1 + a_2) + 3a_1^2 + \left(a_1 + a_2 + a_1^2 \frac{\vartheta + 3}{2} \right) \frac{\vartheta^2}{1 + \vartheta}, \\ R_2 &= 1 + 2(a_1 + a_2) + 3a_1^2 \\ &\quad + \left[b_1(1 + 2a_1) + b_2 + b_1^2 \frac{\eta - 1}{2} \right] \frac{\eta^2}{1 + \eta}, \\ P &= K \left[pc_1 + c_2 + \frac{1}{8} p^2 + \frac{1}{2} K \left(c_1 + \frac{1}{2} p \right)^2 \right], \quad (\text{П2.1}) \end{aligned}$$

где

$$a_1 = \frac{5}{2} + \frac{V_0}{2(2W_0 - V_0)}, \quad a_2 = \frac{5}{8} - \frac{V_0(4W_0 + V_0)}{8(2W_0 - V_0)^2},$$

$$b_1 = 2 + \frac{V_0}{2(2W_0 - V_0)}, \quad b_2 = \frac{1}{4} + \frac{V_0(4W_0 - V_0)}{8(2W_0 - V_0)^2},$$

$$c_1 = 3 + \frac{V_0}{2W_0 - V_0}, \quad c_2 = 3 + \frac{2V_0(3W_0 - V_0)}{(2W_0 - V_0)^2}. \quad (\text{П2.2})$$

В большинстве случаев, когда $z_1 = 1$, можно считать вторые слагаемые в формулах (П2.2) малыми поправками по сравнению с первыми. Тогда приближенно получим

$$R_1 = 26 + \frac{25}{2} \left(1 + \frac{\vartheta}{4}\right) \frac{\vartheta^2}{1 + \vartheta},$$

$$R_2 = 26 + \frac{41}{4} \left(1 + \frac{8}{41} \eta\right) \frac{\eta^2}{1 + \eta}, \quad (\text{П2.3})$$

$$P = 3K \left[1 + p + \frac{1}{24} p^2 + \frac{3}{2} K \left(1 + \frac{p}{6}\right)^2\right].$$

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Магомедов А.М., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 3. С. 801–808.
- [2] Агеев В.Н., Магомедов А.М., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 1. С. 158–165.
- [3] Агеев В.Н., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 2. С. 483–490.
- [4] Antoniewicz P.R. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 21. № 9. P. 3811–3815.
- [5] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Магомедов А.М., Якишинский Б.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 13. С. 10–13.
- [6] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Magomedov A.M., Yakshinskiy B.V. // Surf. Sci. 1990. Vol. 230. № 1/2. P. 295–298.
- [7] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 9. С. 91–96.
- [8] Давыдов С.Ю. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 109–115.
- [9] Агеев В.Н., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 1. С. 99–105.
- [10] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // УФН. 1989. Т. 158. № 3. С. 385–420.
- [11] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 9. С. 2525–2535.
- [12] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 6. С. 1758–1770.
- [13] Knotek M.I., Feibelman P. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 49. № 12. P. 6534–6539.
- [14] Feibelman P.J. // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. № 2/3. P. L51–L53.
- [15] Флюге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1. С. 191.
- [16] Nishijima M., Propst F.M. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2. № 7. P. 2368–2383.
- [17] Menzel D., Gomer R. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. № 11. P. 3311–3328.
- [18] Redhead P.A. // Can. J. Phys. 1964. Vol. 42. № 5. P. 886–905.
- [19] Ramsier R.D., Yates J.T. // Surf. Sci. Rep. 1991. Vol. 12. № 6–8. P. 224–379.