

01;11

## О природе гипертермической поверхностной ионизации

© В.Н. Агеев, С.Ю. Давыдов

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

Поступило в Редакцию 23 марта 1999 г.

На основании модели электронно-стимулированной десорбции предложена простая теория гипертермальной поверхностной ионизации (ГПИ) атомов на металлических и полупроводниковых субстратах. Получена зависимость потока ионов от кинетической энергии рассеиваемых атомов в области порога ионизации.

Явление поверхностной ионизации в условиях теплового равновесия хорошо изучено и широко применяется для получения ионных токов [1–3]. Когда атом или молекула сталкиваются с поверхностью металла, поток ионов  $J_i$ , покидающих поверхность, определяется формулами Саха–Ленгмюра: поток положительных ионов  $J^+$  пропорционален  $\exp[(\phi - I)/k_B T_s]$ , где  $\phi$  — работа выхода,  $I$  — энергия ионизации атома (молекулы),  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_s$  — температура поверхности. Для отрицательных ионов  $J^- \propto \exp[(A - \phi)/k_B T_s]$ , где  $A$  — сродство к электрону. Если, однако, нейтральные частицы (нейтрали) падают на поверхность со сверхтепловой скоростью, ионная составляющая рассеянного потока оказывается гораздо больше, чем это предписывается теорией Саха–Ленгмюра. С ростом кинетической энергии падающих нейтралей выход ионов возрастает [4–9]. Это явление называется гипертермической поверхностной ионизацией (ГПИ). В настоящей работе предлагается простая аналитическая модель ГПИ, основанная на приближении Мензеля–Гомера–Редхеда (МГР) [10,11] к описанию ренеитализации покидающих металлическую поверхность ионов. Рассмотрим нейтральную частицу, падающую на поверхность металла с кинетической энергией  $E_{in}$ . Если при столкновении с поверхностью не происходит перехода электрона с частицы на металл (или с металла на частицу), рассеянная частица остается в нейтральном состоянии и покидает поверхность с той же кинетической энергией  $E_{in}$  при условии, что рассеяние упругое. Если, однако, в результате

столкновения подобный переход электрона имеет место, положительный (отрицательный) ион удаляется от поверхности с кинетической энергией, величина которой может быть определена из закона сохранения энергии:

$$E(z) = E_{in} - \frac{e^2}{4z^*} + \frac{e^2}{4z}, \quad (1)$$

где  $z$  — расстояние от поверхности до уходящего однозарядного иона;  $z^*$  — точка поворота, в которой, по предположению, и происходит ионизация нейтрала;  $e$  — заряд позитрона. Из (1) следует, что пороговая энергия  $E^*$ , т.е. энергия, достаточная для того, чтобы родившийся ион смог покинуть поверхность, равна

$$E^* = e^2/4z^*. \quad (2)$$

В соответствии с приближением МГР [10,11] вероятность  $P_i$  ухода положительного (отрицательного) иона с поверхности, не будучи нейтрализованным электронами металла (не передав лишний электрон металлу), есть

$$P_i = \exp \left[ - (2/\hbar) \int_{z^*}^{\infty} dz \frac{\Gamma(z)}{v(z)} \right], \quad (3)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка. Полуширина квазиуровня иона  $\Gamma$  равна

$$\Gamma(z) = \Gamma^* \exp[-2\gamma(z - z^*)], \quad (4)$$

где  $\Gamma^*$  — полуширина квазиуровня в точке поворота,  $\gamma$  — характерная обратная длина взаимодействия [12]. Нормальная скорость иона

$$v(z) = \sqrt{2E(z)/M}, \quad (5)$$

где  $M$  — масса иона.

Подставляя (5) в (3), получим

$$\begin{aligned} P_i &= \exp(-C \cdot S), \\ C &= 2\sqrt{2M} \cdot (\Gamma^*/\hbar e Q) \cdot \exp(\alpha) \cdot (z^*)^{3/2}, \\ S(\varepsilon, \alpha) &= \int_1^{\infty} dx \exp(-\alpha x) \cdot \sqrt{x/(\varepsilon x + 1)}, \\ \alpha &\equiv 2\gamma z^*, \quad x \equiv z/z^*, \quad \varepsilon \equiv (E_{in} - E^*)/E^*. \end{aligned} \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что в пределе высоких энергий ( $\varepsilon \gg 1$ )

$$S(\varepsilon, \alpha) \cong \alpha^{-1} \exp(-\alpha) \cdot \varepsilon^{-1/2}, \quad (7)$$

что находится в полном соответствии с теорией перезарядки частиц с энергией порядка нескольких десятков eV на металлической поверхности [12,13], где показано, что вероятность ухода иона пропорциональна  $\exp(-\text{const}/v)$ . В пределе низких (близких к пороговой) энергий ( $\varepsilon \ll 1$ ) можно показать, что

$$S(\varepsilon, \alpha)_{\varepsilon \rightarrow 0} \cong \alpha^{-3/2} \left[ \Gamma(3/2, \alpha) - \frac{\varepsilon}{2} \cdot \Gamma(5/2, \alpha) \right], \quad (8)$$

где  $\Gamma(i, j)$  — неполная гамма-функция [14]. Таким образом, в низкоэнергетическом пределе находим

$$P_i = P_i^* \cdot \bar{P}_i, \quad (9)$$

$$P_i^* \cong \exp \left[ -\sqrt{M} \cdot \frac{\Gamma^*}{\hbar e \gamma^{3/2}} \cdot f(3/2, \alpha) \right],$$

$$\bar{P}_i \cong \exp \left[ \sqrt{M} \cdot \frac{\Gamma^*}{\hbar e \gamma^{3/2}} \cdot f(5/2, \alpha) \cdot \frac{\varepsilon}{2} \right],$$

где  $f(i, \alpha) = \exp(\alpha) \cdot \Gamma(i, \alpha)$ . Для  $\alpha > 2$ , что является общим случаем, так как  $\gamma \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $z^* \geq 1 \text{ \AA}$  [4,12,13],  $f(3/2, \alpha) \cong \sqrt{\alpha}$ ,  $f(5/2, \alpha) \cong (\alpha + 3/2)\sqrt{\alpha}$ .

Из теории перезарядки при рассеянии атомов на поверхности металла [12,13,15] известно, что существует некоторое критическое расстояние между атомом и поверхностью  $z_c$ , при котором атомный уровень  $E_a$  пересекает уровень Ферми  $E_F$ , — разделяющая область высокой ( $z < z_c$ ) и низкой ( $z > z_c$ ) вероятности ионизации. Величина  $z_c$  для рождения положительного иона может быть определена из уравнения

$$\phi - I + e^2/4z_c = 0. \quad (10)$$

Для отрицательного иона аналогичное уравнение имеет вид

$$\psi - A - e^2/4z_c = 0. \quad (11)$$

Ясно, что введенная нами точка поворота и ионизации  $z^*$  должна удовлетворять условию  $z^* \leq z_c$ .

Экспериментальные данные ( $I$ ,  $\phi$ ,  $E^*$ , eV;  $\xi_i$ , eV $^{-1}$ ) и результаты расчета ( $r^*$ ,  $r_c$ , Å;  $\Gamma^*$ , eV)

Величина	Бензин/рений	Антрацен/алмаз	N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> N/Pt(111)	
			чистая Pt	окисленная Pt
$I$	8.82	7.55	7.25	
$\phi$	7.2	6.1	5.7	5.9
$E^*$	3	3	2	2
$\xi_i$	3.94	4.14	9.21	6.14
$r^*$	1.20	1.20	1.80	1.80
$r_c$	2.22	2.48	2.32	2.67
$\Gamma^*$	0.11	0.08	0.09	0.06

Для анализа экспериментальных данных по ГПИ мы определим величину энергетической зависимости логарифма ионного тока в низкоэнергетическом пределе

$$\xi_i = (\partial \ln J_i / \partial E_{in})_{E_{in} \rightarrow E^*}. \quad (12)$$

Так как  $J_i \propto P_i$ , только сомножитель  $\bar{P}_i$  из (9) дает вклад в  $\xi_i$ . Получим

$$\xi_i = \sqrt{M} \frac{\Gamma^*}{2\hbar e E^* \gamma^{3/2}} \cdot f(5/2, \alpha). \quad (13)$$

Экспериментальные данные по ГПИ будем рассматривать следующим образом. Будем брать из эксперимента пороговую энергию  $E^*$  и находить из нее точку ионизации (поворота)  $z^*$ , пользуясь соотношением (1). Далее, найдя критическую точку  $z_c$  из уравнения (10) или (11), определим, удовлетворяют ли найденные значения неравенству  $z^* \leq z_c$ . Следующий шаг — определение значения полуширины атомного квазиуровня  $\Gamma^*$  из линеаризованного вблизи пороговой энергии экспериментального значения наклона  $\xi_i$  логарифмической кривой выхода ионов.

В таблице представлены результаты анализа экспериментов по ГПИ молекул бензина на окисленной поверхности рения [9], антрацена на поверхности алмаза [5,6] и N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N на чистой и окисленной поверхности (111) платины [8]. Из таблицы следует, что во всех рассмотренных случаях  $z^* \leq z_c$ . Значения  $\Gamma^*$  также представляются вполне разумными: в работе [4], где изучалась ГПИ атомов щелочных металлов

на поверхности Si(111), получены значения полуширины квазиуровня порядка десятых долей eV при адсорбции калия на графите — 0.1 eV [16].

Таким образом, в настоящей работе предложено простое аналитическое выражение для описания ГПИ. Более высокий выход ионов при ГПИ по сравнению с поверхностной ионизацией частиц, находящихся в тепловом равновесии с твердым телом, заключается в том, что в первом случае энергия падающих частиц  $E_{in} \gg k_B T_s$ . С ростом кинетической энергии  $E_{in}$  скорость удаляющегося от поверхности иона возрастает, и вероятность его ухода на бесконечность  $P_i$ , избежав нейтрализации, увеличивается. Можно показать, что этот эффект в определенной мере ослабляется возрастанием уширения квазиуровня  $\Gamma^*$  в точке поворота  $z^*$ , так как падающий атом будет ближе подходить к поверхности. С другой стороны, однако, уменьшение величины  $z^*$  приводит к возрастанию вероятности ионизации.

Для практических целей удобно использовать для ионного тока выражение

$$J_i \propto \exp(-C_1 + C_2 \varepsilon), \quad (14)$$

где  $C_1 = -\ln P_i^*$ ,  $C_2 = (1/\varepsilon) \ln \bar{P}_i$  (см.(9)).

Авторы признательны У.Х. Расулеву за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры".

## Список литературы

- [1] *Ionov N.I.* // Prog. Surf. Sci. 1972. V. 1. N 2. P. 237–288.
- [2] *Зандберг Э.Я., Ионоу Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [3] *Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya.* // Prog. Surf. Sci. 1988. V. 28. N 1. P. 181–205.
- [4] *Bu Y., Greene E.F., Stewart D.K.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 6. P. 3899–3908.
- [5] *Danon A., Amirav A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 14. P. 5549–5562.
- [6] *Danon A., Amirav A.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes. 1990. V. 96. N 1. P. 139–167.
- [7] *Danon A., Vardi A., Amirav A.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. N 16. P. 2038–2041.
- [8] *Amirav A.* // Organic Mass Spectrometry. 1991. V. 26. N 1. P. 1–17.
- [9] *Kishi H., Fujii T.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 28. P. 11153–11158.

- [10] *Menzel D., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 4. P. 1164–1165.
- [11] *Redhead P.A.* // Can. J. Phys. 1964. V. 42. N 5. P. 886–905.
- [12] *Brako R., News D.M.* // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. N 3. P. 655–697.
- [13] *Los J., Geerlings J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. N 3. P. 133–190.
- [14] *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов. М.: Наука, 1971. 1108 с.
- [15] *Clinton W.L., Pal S.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 15. P. 15–20.
- [16] *Sandell A., Hforstram O., Nilsson A., Bruhwiler P.A., Eriksson O., Bennich P., Rudolf P., Wills J.M., Johansson B., Martensson N.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 26. P. 4994–4997.