

Начальная скорость ионов при электронно-стимулированной десорбции

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 21 декабря 1999 г.)

Рассмотрена роль отталкивания электронных оболочек и электрон-фононного взаимодействия атомов адсорбционного комплекса в формировании начальной скорости ионов.

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

Релаксационная модель электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) [1] предполагает, что при описании движения десорбируемого иона нужно учитывать влияние локального поля подложки, возникающего вследствие перераспределения электронной плотности после разрыва адсорбционной связи. В работе [2] было показано, что учет короткодействующего отталкивания электронных оболочек ионов адсорбционного комплекса (состоящего из иона 1, связанного адсорбционной связью с поверхностью металла, и иона 2, непосредственно взаимодействующего только с ионом 1) существенно изменяет распределение ЭСД ионов по энергиям. В "классической" релаксационной модели [1,3], принимающей во внимание только кулоновское взаимодействие ионов и силы изображения, энергораспределение ЭСД ионов резко асимметрично с максимумом, смещенным к низким кинетическим энергиям; учет отталкивания приводит к распределению, близкому к колоколообразному, и смещает максимум в сторону более высоких энергий [2].

В работе [2] влияние короткодействующего отталкивания электронных оболочек учитывалось параметрически — путем введения ненулевой начальной скорости v_0 десорбируемого иона. В настоящей работе показано, что отличная от нуля начальная скорость иона может возникать не только вследствие короткодействующего отталкивания, но и электрон-фононного взаимодействия в адсорбционном комплексе, и оценена величина v_0 .

Рассмотрим вначале короткодействующее отталкивание. Предположим, что на десорбируемый ион в момент времени $t = 0$ действует только потенциал

$$V_{\text{rep}}(r) = B \exp[-b(r - r_0)], \quad (1)$$

где r_0 есть равновесное положение иона 2. Тогда уравнение движения для этого иона имеет вид

$$\ddot{r} = bV_{\text{rep}}(r) \quad (2)$$

с начальными условиями $r(0) = r_0$, $\dot{r}(0) = 0$. Здесь и в дальнейшем используется безразмерная система единиц [3], в которой все расстояния измеряются в единицах длины связи d между металлом и атомом (ионом) 1, а время — в единицах $\hat{t} = (Md^3/e^2)^{1/2}$ (M — масса десорбируемого иона, e — заряд позитрона). Решениями

уравнения (2) являются

$$\begin{aligned} r(t) &= r_0 + \frac{2}{b} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} bt \sqrt{2B} \right), \\ v(t) &= \sqrt{2B} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} bt \sqrt{2B} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда следует, что предельное значение скорости, набранной под действием короткодействующего потенциала, есть $v_0 = \sqrt{2B}$. Именно это значение и можно принять в качестве верхней оценки для начальной скорости.

В качестве конкретного примера рассмотрим адсорбцию атомов щелочных металлов (Li, Na) на поверхности монослойной пленки кремния, осажденной на вольфрамовую и иридиевую ленты [4,5]. Если вспомнить, что в потенциале Морса, первым членом которого как раз и является потенциал (1), энергия связи равна величине B , то последнюю можно приравнять к энергии десорбции E_{des} . Поскольку по данным эксперимента [6] величина E_{des} щелочных металлов с монослойного кремниевого покрытия на вольфраме лишь на одну-две десятых eV отличается от их энергии десорбции с чистого вольфрама, принимаем $E_{\text{des}}(\text{Li}) = 2.98$ и $E_{\text{des}}(\text{Na}) = 2.98$ eV [7]. Тогда получим $v_0(\text{Li}) = 9.05 \cdot 10^3$, $v_0(\text{Na}) = 4.56 \cdot 10^3$ m/s. По порядку величины эти значения совпадают со скоростью звука в твердом теле. Влияние процессов отдачи на величину начальной скорости рассмотрено в Приложении 1.

Обратимся теперь к другому механизму формирования начальной скорости десорбируемого иона — электрон-фононному. Будем рассматривать взаимодействие одноэлектронного атома с поверхностью металла в рамках гамильтониана вида

$$H = H_m + H_a + H_{\text{am}} + H_{\text{ph}}, \quad (4)$$

где гамильтонианы металла имеют вид

$$H_m = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad (5)$$

гамильтониан адатома с учетом электрон-фононного взаимодействия —

$$H_a = [\varepsilon_a + \gamma(d - d_0)](a^\dagger a - n_0), \quad (6)$$

гамильтониан, описывающий взаимодействие адатома с металлом —

$$H_{\text{am}} = g \sum_k (c_k^+ a + \text{h.c.}) \quad (7)$$

и, наконец, фононный гамильтониан —

$$H_{\text{ph}} = (M\omega_0^2/2)(d - d_0)^2 + (M/2)(\dot{d})^2. \quad (8)$$

Здесь ε_k — закон дисперсии металлических электронов, ε_a — положение квазиуровня адатома, γ — константа электрон-фононного взаимодействия, g — константа гибридизации состояний металла и адатома, M — масса десорбируемого адатома, ω_0 — частота колебаний адатома, находящегося на расстоянии d_0 от металла и имеющего число заполнения n_0 , $c_k^+(a^+)$ — операторы рождения электрона в металле (на адатоме). Отметим, что данный гамильтониан использовался для описания электронных и структурных перестроек адсорбированного слоя [8–10] и реконструкции поверхности металлов [11] и полупроводников [12,13].

Воспользовавшись выражениями (5)–(8), можно показать [8,9], что при изменении электронного заполнения адатома от n_0 до $n = \langle a^+ a \rangle$ равновесное расстояние адатом–металл меняется от d_0 до d , причем

$$d - d_0 = -(\gamma/M\omega_0^2)(n - n_0). \quad (9)$$

Отсюда следует, что уменьшение числа заполнения адатома должно сопровождаться увеличением его расстояния от металла, т.е. релаксацией наружу. Оценка величины параметра $\zeta = (\gamma/M\omega_0^2)$, приведенная в Приложении 2, показывает, что $\zeta \cong 2\text{--}4 \text{ \AA}$, т.е. является величиной отнюдь не малой. При этом следует помнить, что электрон-фононный гамильтониан (4) записан для малых изменений числа заполнения адатома и непосредственное применение выражения (9) к случаю внезапной ионизации адатома, вообще говоря, не обосновано. Можно, однако, предполагать, что знак релаксации (наружу или внутрь) предсказан формулой (9) правильно. Отметим, что подобного рода перестройка структуры должна осуществляться со скоростью порядка звуковой. Если это происходит после разрыва связи атомов 1 и 2 с массами $M_{1,2}$, то последний приобретает скорость порядка $(M_2/M_1)v_1$, где v_1 — скорость, с которой атом 1 налетает на атом 2.

Таким образом, теоретические оценки показывают, что начальная скорость ЭСД иона имеет порядок скорости звука. Интересно отметить, что в работе [14], где в рамках релаксационной модели (т.е. с учетом не только начальной скорости v_0 , но и кулоновских сил) рассматривалась температурная зависимость выхода ЭСД ионов в системе Na–Si/W при реверсивном механизме десорбции, начальная скорость, определенная из подгонки к эксперименту, оказалась равной $1.39 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, что также по порядку величины соответствует скорости звука. В формировании ”первоотолчка” иона 2 со стороны покинутого им адсорбционного фрагмента свою роль могут сыграть и тепловые колебания [14].

Приложение 1

Рассмотрим систему, состоящую из линейной двухатомной ”молекулы”, адсорбированной на металлической поверхности. Пусть ближайший к поверхности атом (ион) 1 расположен в точке $r = d_0$, а атом (ион) 2 — в точке $r = r_0$ (начало отсчета r совмещено с поверхностью металла). До возбуждения системы внешними электронами взаимодействие атома 1 с поверхностным атомом металла может быть описано потенциалом Морса V_1 вида

$$V_1(r) = D \left\{ \exp[-2\alpha(r - d_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - d_0)] \right\}.$$

Взаимодействие атома 1 с атомом 2 есть

$$V_2(r) = B \left\{ \exp[-b(r - r_0)] - 2 \exp \left[-\frac{b}{2}(r - r_0) \right] \right\}.$$

Когда под действием внешних электронов связь 1–2 разрывается, то на атом 1 со стороны атома 2 действует лишь отталкивание, т.е. только первая составляющая потенциала $V_2(r)$. Исходя из условия равновесия, можно показать, что атом 1 переходит в новое положение равновесия d , причем

$$\delta d \equiv \frac{d_0 - d}{d_0} = \frac{1}{\alpha d_0} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 + 4C}}{2} \right),$$

$$C = \frac{bB}{2\alpha D} \exp[-b(r - r_0)],$$

где $r \geq r_0$ — координата десорбируемого атома. При $r \rightarrow \infty$ атом 1 стремится занять исходное положение d_0 .

При $C \ll 1$ получим $\delta d = C/\alpha d_0$ и $v_0 = \sqrt{2B} \times [1 - (b/2\alpha)C]$. Таким образом, учет эффектов отдачи снижает величину начальной скорости. Отметим, что в режиме поверхностной молекулы, когда энергия связи атомов 1 и 2 значительно превышает энергию связи атома 1 с металлом ($B \gg D$), максимальное значение $C = bB/2\alpha D$ может быть отнюдь не мало.

Приложение 2

В работе [15] в рамках модели связывающих орбиталей Харрисона [16] показано, как можно рассчитать параметр $\zeta = (\gamma/M\omega_0^2)$, являющийся коэффициентом пропорциональности в формуле (9). Учитывая, что $M\omega_0^2 = k$, где k — силовая константа, описывающая реакцию на изменение длины связи атома подложки с атомом кремния, получим

$$\zeta = \beta^2/k^2, \quad \beta = -(s/d)\alpha_c V_2,$$

$$k = -2s^2\alpha_c V_2 d^{-2}(2n/s - 2 + \alpha_c^2).$$

Здесь V_2 — ковалентная энергия, α_c — ковалентность, $s = 7/2$, $n = 4$ [17]. Расчеты проводились для атомов кремния, адсорбированных как на вольфраме, так

и на иридии. Рассматривались два случая: d -орбиталь подложки связана с p -орбиталью атома кремния (а) или с его sp^3 -орбиталью (б). Для системы Si/W получены следующие значения: $\zeta = 1.46$ (а), 1.22 \AA (б). В случае Si/Ir: $\zeta = 4.25$ (а), 2.36 \AA (б).

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. УФН **158**, 3, 389 (1989).
- [2] С.Ю. Давыдов. ФТТ **39**, 9, 1679 (1997).
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТТ **35**, 9, 2525 (1993).
- [4] В.Н. Агеев, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. ФТТ **33**, 1, 158 (1991).
- [5] В.Н. Агеев, Б.В. Якшинский. ФТТ **37**, 2, 483 (1995).
- [6] Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Фан, Ташкент (1991). 204 с.
- [7] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. ФТТ **32**, 3, 801 (1990).
- [8] В.Е. Кравцов, А.Г. Мальшуков. ЖЭТФ **75**, 2(8), 691 (1978).
- [9] С.Ю. Давыдов. ФТТ **21**, 8, 2283 (1979).
- [10] А.И. Волокитин, А.А. Карпушин. ФТТ **21**, 3576 (1979).
- [11] Л.А. Большов, М.С. Вещунов. Поверхность **1**, 35 (1982).
- [12] Л.А. Большов, М.С. Вещунов. ЖЭТФ **90**, 2, 569 (1986).
- [13] Л.А. Большов, М.С. Вещунов. Поверхность **7**, 5 (1989).
- [14] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **67**, 11, 77 (1997).
- [15] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФНТ **15**, 5, 536 (1989).
- [16] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2. Мир, М. (1983). 334 с.
- [17] W.A. Harrison. Phys. Rev. **B34**, 4, 2787 (1986).