

13

## Выход электронно-стимулированной десорбции и глубина проникновения возбуждающих электронов

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

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

E-mail: kuznets@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2017 г.

Исследованы концентрационные зависимости электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Cs и Na при адсорбции на неметаллических покрытиях, выращенных на W-подложке. Обнаружено, что процессы ЭСД происходят в интерфейсе адсорбированный слой–неметаллическая подложка. Показано, что спад в концентрационной зависимости выхода ЭСД, наблюдающийся после достижения монослойного покрытия, связан с уменьшением количества возбуждающих ЭСД электронов, достигающих интерфейса.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44827.16777

В настоящей работе проведено исследование поверхности методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) [1]. Облучение поверхности твердого тела электронами с энергией больше порогового значения может вызывать десорбцию атомов и ионов с поверхности. ЭСД атомов и ионов происходит из диэлектрических образцов и полупроводников с адсорбированными на них металлическими пленками. Ранее было показано, что наличие ЭСД в адсорбционной системе служит прямым доказательством неметаллической природы такой системы [1].

ЭСД ранее успешно использовалась при исследовании адсорбции щелочных металлов (ЩМ) на различных металлических и полупроводниковых подложках, что позволило предложить модель ЭСД нейтральных частиц на основе оже-стимулированной десорбции и на ее основе интерпретировать полученные результаты по ЭСД атомов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов (РЗМ) с подложек различной природы [2–6]. В дальнейшем данная модель была модернизирована и детально проработана, а ее ключевым элементом стало наличие локального состояния вблизи дна зоны проводимости [7,8].

ЭСД атомов ЩМ и РЗМ как метод исследования адсорбционных систем и тонких пленок обладает высокой чувствительностью и к электронной структуре, и к адсорбционным состояниям исследуемых систем [2–8].

ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД  $q$ , равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока электронов, возбуждающих ЭСД. Однако до сих пор не было уделено должного внимания влиянию толщины пленки адсорбата на выход ЭСД атомов и ионов. Глубина проникновения электронов, возбуждающих процесс ЭСД, очевидно, связана с длиной свободного пробега электронов в твердом теле. Данному вопросу посвящен ряд работ, как экспериментальных, так и теоретических, например [9,10]. Длина свободного пробега электронов в твердом теле  $\lambda$  зависит от их кинетической энергии  $E_e$ . Зависимость  $\lambda(E_e)$  имеет минимум в диапазоне  $E_e = 30\text{--}60\text{ eV}$  и индивидуальна для каждого материала.

Целью настоящей работы является выяснить влияние глубины проникновения возбуждающих процесс ЭСД электронов на выход ЭСД атомов.

Для количества электронов  $N$  с энергией  $E_e$ , проникших на глубину  $d$ , можно записать следующую формулу:

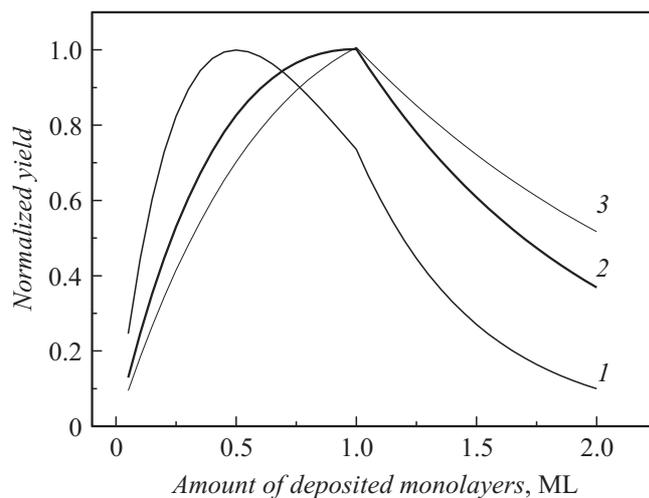
$$N(d) = N_0 \exp(-d/(\lambda \cos \gamma)),$$

где  $N_0$  — число падающих электронов на поверхность,  $\gamma$  — угол падения электронов на поверхность относительно нормали к ней.

При ЭСД облучение электронами обычно производят в диапазоне  $0\text{--}300\text{ eV}$ , но стоит отметить, что максимальный выход ЭСД на практике достигается при энергиях  $20\text{--}100\text{ eV}$ .

Рассмотрим, как влияет толщина металлической пленки, адсорбированной на поверхности полупроводника, на выход ЭСД. Будем считать, что:

- 1) величина  $\lambda$  остается неизменной для всех покрытий адсорбата, а возбуждение процесса ЭСД происходит по нормали к поверхности ( $\gamma = 0$ );
- 2) в процессе ЭСД принимает участие только ближайший к поверхности полупроводника слой металлического адсорбата;
- 3) вероятность возбуждения процесса ЭСД  $p$  прямо пропорциональна покрытию вплоть до 1 монослоя (1 ML) и при больших покрытиях



**Рис. 1.** Выход ЭСД  $q$  в зависимости от толщины пленки адсорбата для трех значений длины свободного пробега  $\lambda$ , ML: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 —  $\lambda = 1.3$ .

остается неизменной. При этом второй слой адсорбата не принимает участия в процессе ЭСД;

4) выход ЭСД можно записать в виде  $q = kN(d)p$ , где  $k$  — коэффициент пропорциональности.

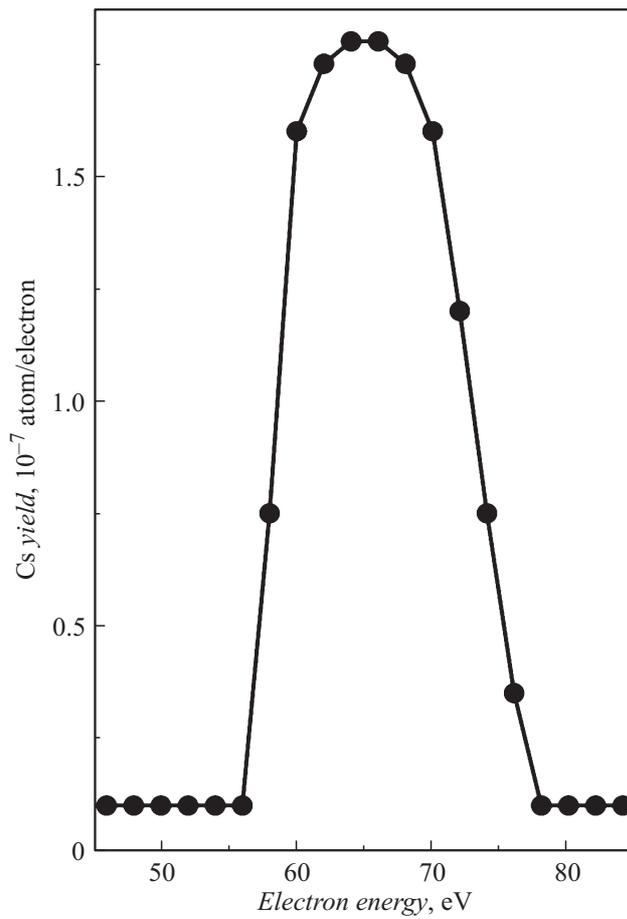
На рис. 1 приведены расчеты в рамках простой модели выхода ЭСД  $q$  в зависимости от толщины металлической пленки на поверхности полупроводникового адсорбата для трех значений  $\lambda$  (0.5, 1.0 и 1.3 ML). Величина  $\lambda$  рассчитывалась в рамках модели TRP-2M [10]. Видно, что в рамках простой модели зависимость  $q$  от покрытия имеет максимум. Возрастание  $q$  связано с увеличением количества адсорбата вовлеченных в процесс ЭСД, а спад связан с процессом неупругих столкновений электронов, возбуждающих процесс ЭСД, в пленке адсорбата. Если  $\lambda < 1$  ML, то максимум зависимости выхода ЭСД будет наблюдаться при покрытиях меньших 1 ML, а если  $\lambda > 1$  ML, то максимум зависимости выхода ЭСД будет наблюдаться при покрытии 1 ML. Напыление же второго монослоя адсорбата приводит к резкому уменьшению выхода ЭСД.

Предлагаемые в настоящей работе исследования были проведены в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“. Прибор и методика измерений детально описаны ранее [7].

В качестве подложки исследуемых образцов использовались текстурованные W(100)-ленты, очищавшиеся прогревом при 1800 К в атмосфере кислорода при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr в течение 3 h. Монослой кислорода наносился на ленту экспозицией в атмосфере кислорода при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr при 1600 К в течение 300 s. Золото, цезий и натрий напылялись на ленту из соответствующих прямонакальных испарителей. Температура образца могла изменяться в диапазоне от 160 до 600 К. Исследуемые образцы облучались пучком электронов с энергией в диапазоне 0–300 eV. Десорбирующиеся при этом атомы ионизировались на ленте поверхностной ионизации, а получаемый ионный сигнал усиливался с помощью электронного умножителя. Давление остаточных газов в установке не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr.

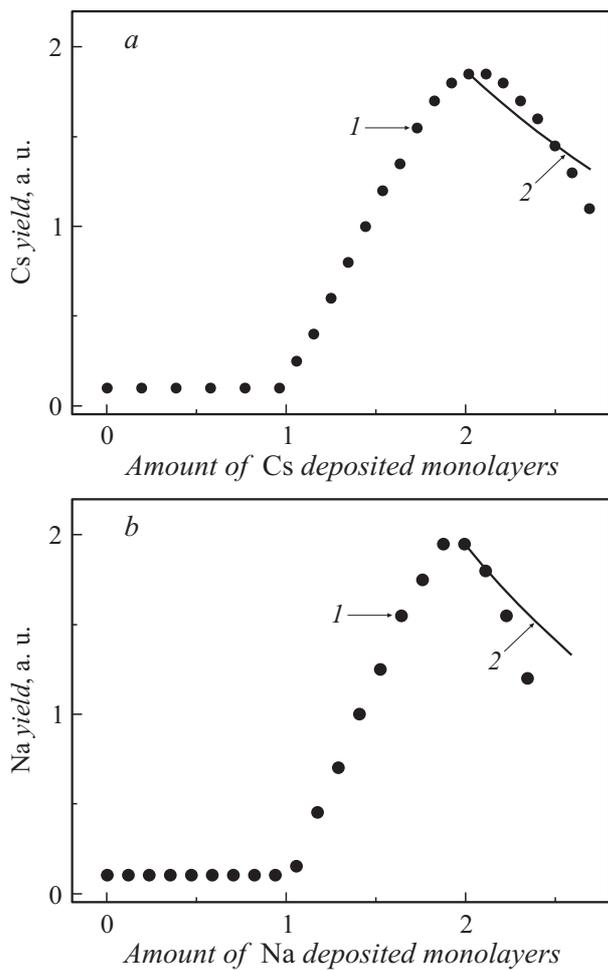
Установка „Спектрометр ЭСД“ позволяет регистрировать выход ЭСД атомов ЩМ с рекордной чувствительностью, измерять зависимость этого выхода ЭСД от энергии возбуждающих электронов, от количеств адсорбата и адсорбента, нанесенных на подложку, от температуры подложки, а также определять кинетическую энергию десорбирующихся атомов (по времени их пролета от образца до ионизатора) и ее энергораспределение.

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость выхода ЭСД атомов Cs от энергии возбуждающих электронов  $E_e$ , где хорошо видна квазирезонансная зависимость  $q(E_e)$  для системы Cs/CsAu/Au/W. Детально процессы, приводящие к формированию пика  $q(E_e)$ , рассмотрены в [7,8]. На рис. 3 представлены зависимости выхода  $q$  атомов ЩМ при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, от количества напыленного ЩМ при энергии возбуждения электронов 64 eV, в максимуме квазирезонансного пика  $q(E_e)$ . Необходимость напыления двух монослоев Au связана с особенностями формирования полупроводникового интерметаллида ЩМ–золото [11]. Так, ближайший к W-подложке монослой Au не принимает участия в формировании интерметаллида, в его образовании принимают участие верхние слои Au. При напылении первого монослоя атомов ЩМ на Au образуется слой адсорбированных атомов ЩМ. Дальнейшее же напыление атомов ЩМ приводит к формированию полупроводникового интерметаллида ЩМ–золото [11–13] и появлению ЭСД атомов ЩМ.



**Рис. 2.** Выход ЭСД  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при 300 К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, для  $T = 160$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$ .

Наблюдается практически линейный рост выхода ЭСД с увеличением покрытия атомов ЩМ. После достижения максимума при напылении двух монослоев ЩМ выход ЭСД уменьшается. При этом выход ЭСД



**Рис. 3.** Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) значения выхода атомов Cs (a) и Na (b) при ЭСД с вольфрама, покрытого при 300 К двумя монослоями Au, для 160 К в зависимости от количества напыленного ЦМ. Энергия электронов 64 eV.

не зависит от толщины соединения ЩМ–золото [14], что указывает на участие в ЭСД атомов ЩМ на сформированной полупроводниковой пленке интерметаллида ЩМ–золото, либо из ближайшего к интерметаллиду слоя ЩМ, т. е. процесс возбуждения ЭСД происходит в интерфейсе металл–полупроводник [8]. Диффузия же десорбирующихся атомов ЩМ сквозь верхний монослой ЩМ маловероятна, так как такой процесс возможен только при наличии существенного количества дефектов в верхнем монослое ЩМ.

Оценим величину уменьшения выхода ЭСД с учетом того, что с увеличением толщины адсорбированного слоя ЩМ количество электронов, возбуждающих процесс ЭСД, происходящий в интерфейсе полупроводник–металл, уменьшается за счет неупругого рассеяния в адслое ЩМ. Будем считать, что толщина одного монослоя ЩМ равна диаметру атома ЩМ, т. е. для цезия толщина 1 ML равна 0.53 nm, а для натрия толщина монослоя будет равна 0.38 nm. Также делаются те же предположения, что и ранее при расчете теоретического выхода ЭСД при напылении металлической пленки на поверхность полупроводника. Отметим, что в этом расчете формирование полупроводника происходит только при напылении второго монослоя ЩМ, когда на его поверхности уже есть 1 ML ЩМ. Поэтому в этом случае ЭСД появляется после напыления одного монослоя ЩМ, а не сразу, как на рис. 1. Вероятность возбуждения процесса ЭСД в диапазоне доз напыления ЩМ от 1 до 2 ML прямо пропорциональна количеству сформированного интерметаллида, а при больших дозах напыления ЩМ ( $> 2$  ML) остается неизменной.

Глубина проникновения  $\lambda = 1.03$  nm в слое Cs рассчитана в рамках модели TRP-2M [10], так как экспериментальных значений  $\lambda$  для данных энергий электронов найти не удалось. Расчет проводился только для доз напыления больших двух монослоев, когда толщина адсорбированных пленок ЩМ увеличивается. Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений (рис. 3, *a*).

Аналогичный расчет был сделан и для адсорбции Na (глубина проникновения  $\lambda = 0.60$  nm), который приведен на рис. 3, *b*. Экспериментальные и рассчитанные значения совпадают хуже, чем в случае адсорбции Cs. Наблюдаемые расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями могут быть связаны как с заниженными значениями  $\lambda$ , которые получаются в рамках модели TRP-2M [10], так

и, возможно, с уменьшением вероятности возбуждения процесса ЭСД в интерфейсе Na/NaAu.

Исследованы концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов Cs и Na на различных подложках CsAu и NaAu, и показано, что эти зависимости отражают особенности формирования Cs/CsAu и Na/NaAu на Au/W. Процессы ЭСД происходят в интерфейсе адсорбированный слой–неметаллическая подложка. Продемонстрирована роль глубины проникновения возбуждающих процесс ЭСД электронов. Наблюдаемые расхождения между экспериментальными и рассчитанными кривыми могут быть связаны с влиянием процессов изменения взаимодействия в интерфейсе адсорбированный слой–неметаллическая подложка, которые приводят к изменению электронной структуры в интерфейсе, что в свою очередь ведет к уменьшению вероятности процесса ЭСД, либо с уменьшением прозрачности второго слоя для выхода атомов, участвующих в процессе ЭСД.

## Список литературы

- [1] Ageev V.N. // Progr. Surf. Sci. 1994. V. 47. P. 55.
- [2] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // J. Phys.: Condens Matter. 2010. V. 22. P. 084005.
- [3] Ageev V.N., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ЖТФ. 2013. Т. 83. С. 85.
- [4] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // Surf. Sci. 1996. V. 367. P. 113.
- [5] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 1/2. P. 113.
- [6] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Madey T.E. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2163.
- [7] Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. В. 7. С. 333.
- [8] Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н., Потехина Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 12. С. 14.
- [9] Lindau I., Spicer W.E. // J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1974. V. 3. P. 409.
- [10] Tanami S., Powell C.J., Penn D.R. // Surf. Interf. Anal. 2015. V. 47. P. 871.
- [11] Ageev V.N., Афанасьева Е.Ю. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 2217.
- [12] Barth J.V., Behm R.J., Ertl G. // Surf. Sci. 1995. V. 341. P. 62.
- [13] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. С. 108.
- [14] Ageev V.N., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1828.