

УДК 537.533

©1994

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ БАРИЯ С ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

В.Н.Агеев, Ю.А.Кузнецов, Н.Д.Потехина

С помощью времяпролетной техники исследована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов бария с окисленной поверхности вольфрама. Впервые обнаружено, что при температуре поверхности $T = 77$ К энергораспределения атомов бария при ЭСД состоят из нескольких пиков при малых поверхностных концентрациях бария, количество которых (от 1 до 3) зависит от энергии облучающих поверхность электронов, а также от зарядового состояния потока напыляемого бария и температуры поверхности при его напылении. Впервые показано, что барий адсорбируется на окисленном вольфраме при $T = 77$ К как в хемосорбированном, так и в физадсорбированном состояниях, а ЭСД атомов бария происходит по трем каналам электронного возбуждения.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) все шире используется для анализа адсорбированных слоев и управления различными процессами на поверхности твердого тела [1]. Однако использование ЭСД сдерживается отсутствием детальной теории этого явления, что в первую очередь объясняется ограниченностью имеющихся сведений об ЭСД потоков нейтральных частиц из-за трудностей их прямого детектирования.

Мы исследовали в [2-9] ЭСД атомов щелочных металлов и предложили модель, согласно которой десорбция нейтральных частиц происходит в результате расталкивания электронных оболочек атомов щелочного металла и поверхности, возникающего после электронного возбуждения адсорбционной связи. Так как отталкивание существенно зависит от конфигурации валентных оболочек, то важно выяснить, в какой мере изменение валентной структуры адатома может проявиться в характеристиках ЭСД нейтральных частиц. В связи с этим в настоящей работе исследована ЭСД атомов бария (Ba) с поверхности окисленного вольфрама. Выбор бария в качестве адсорбата объясняется его широким использованием в эмиссионной электронике, наличием у атомов Ba двух валентных электронов со спаренными спинами по сравнению с одним валентным электроном у атомов щелочных металлов и возможностью ионизации атомов Ba с достаточно высокой эффективностью методом поверхностной ионизации.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений энергораспределений атомов при ЭСД с помощью времяпролетного метода и детектора на основе поверхностной ионизации подробно описаны ранее [3-5].

В качестве мишени использовалась текстурированная вольфрамовая лента размерами $64 \times 2 \times 0.01$ мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Окисление ленты производилось при давлении кислорода $\sim 10^{-6}$ Торр при температурах либо $T = 1550$ К для создания монослойного покрытия атомарного кислорода, либо $T = 1100$ К для образования объемной пленки окисла [10]. Мишень могла охлаждаться до $T = 77$ К путем погружения токоподводов в жидкий азот.

Атомы Ва напылялись на мишень из прямонакального испарителя, в котором термически разлагался сплав бария с алюминием и никелем. Чистота потока атомов Ва контролировалась с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7302, вход которого располагался в области прямой видимости испарителя. Концентрация напыленного бария определялась по времени напыления при постоянном потоке атомов Ва. Интенсивность этого потока измерялась по току поверхностной ионизации бария на окисленной мишени. Концентрация бария в монослое на грани W(100) принималась равной $5.5 \cdot 10^{14}$ ат./см² [11].

Атомы Ва из дополнительного испарителя могли быть ионизованы методом поверхностной ионизации на текстурированной иридиевой ленте размерами $64 \times 1 \times 0.02$ мм с преимущественным выходом на поверхность грани (111) и дозированно адсорбировались на мишени. Концентрация осажденных ионов Ва⁺ оценивалась по величине выхода атомов Ва при ЭСД, который измерялся при стационарном облучении мишени электронами. При измерении потоков атомов Ва их ионизация осуществлялась на нагретой текстурированной иридиевой ленте.

Измерения энергораспределения атомов Ва производились при импульсном облучении мишени электронами, и чтобы достичь нужного разрешения по энергии, времена жизни ионов Ва⁺ на иридиевой ленте уменьшались до нескольких микросекунд путем покрытия ее монослоем графита. С этой целью лента предварительно экспонировалась в бензоле при температуре $T = 1700$ К [12]. Эта процедура уменьшала одновременно работу выхода ленты, что приводило к уменьшению коэффициента поверхностной ионизации и соответственно тока ионов Ва⁺ примерно на два порядка.

2. Результаты измерений

При облучении электронами адсорбированного слоя бария на поверхности окисленного вольфрама при температуре $T = 77$ К наблюдалась десорбция атомов Ва, которая становилась незаметной при повышении температуры мишени до $T = 300$ К. Выход ионов Ва⁺ был более чем на два порядка ниже выхода атомов Ва. Изменение степени окисления вольфрама от монослойного покрытия кислорода до объемной пленки окислов не влияло на выход и энергораспределение атомов Ва. ЭСД атомов Ва наблюдалась только при спеленях покрытия поверхности барием $\theta < 0.1$, причем в области $0.01 < \theta < 0.05$ выход атомов Ва пропорционален θ , а при $\theta > 0.05$ выход атомов Ва уменьшается с ростом θ , и при $\theta \simeq 0.1$ десорбция атомов Ва прекращается.

На рис. 1 приведены в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e графики выхода q атомов Ва после осаждения атомов Ва на окисленном вольфраме при $T = 77$ К (кривая 1) и после осаждения при $T = 300$ К и последующего охлаждения мишени до $T = 77$ К

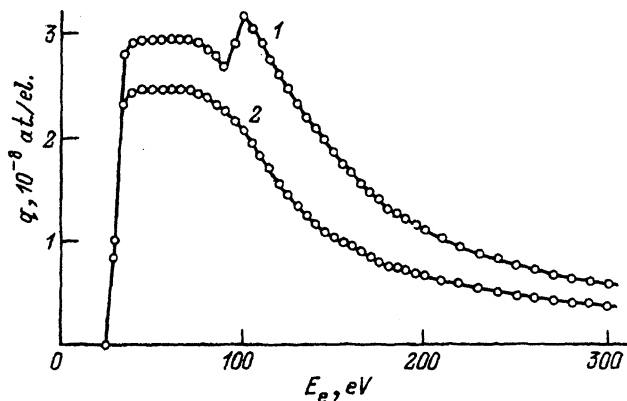


Рис. 1. Зависимости выхода q атомов Ва при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама от энергии электронов E_e для различных температур поверхности во время напыления атомов Ва ($\theta = 0.05$).

1 — 77, 2 — 300 К.

(кривая 2). В обоих случаях ЭСД атомов Ва появляется при энергии электронов $E_e \approx 25$ eV, затем выход q атомов Ва резко возрастает и проходит через пологий максимум. Однако на кривой 1 после этого максимума при $E_e \approx 90$ eV наблюдается новое увеличение выхода атомов Ва с резким максимумом. Этот экстремум отсутствует, если на поверхность вместо атомов Ва осаждают ионы Ba^+ .

Рис. 2 изображает энергораспределение атомов Ва с поверхности окисленного вольфрама после осаждения атомов Ва при $T = 77$ К до степени покрытия $\theta = 0.05$ при облучении электронами с энергией $E_e = 120$ eV. Энергораспределение состоит из трех полностью разрешенных пиков, которые обозначены как НЭ, СЭ и ВЭ в соответствии с ростом энергии атомов Ва; их интенсивности относятся как 10:2:3. ВЭ и СЭ пики исчезают после отжига адсорбированного слоя бария при

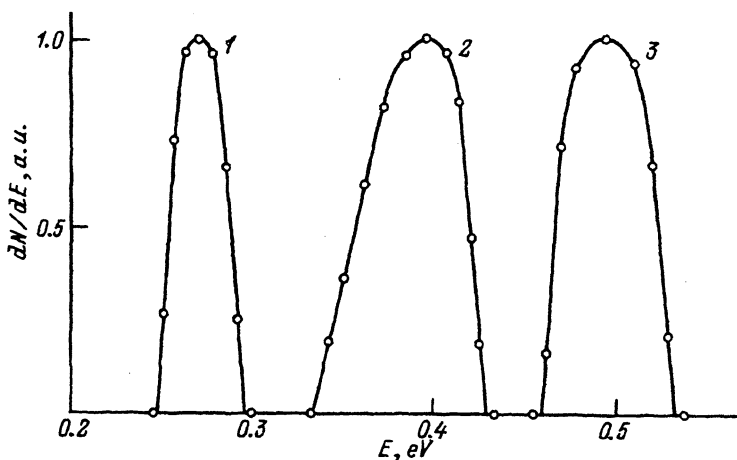


Рис. 2. Нормированные графики энергораспределения атомов Ва при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама для $\theta = 0.05$ при $T = 77$ К ($E_e = 120$ eV).

1 — НЭ, 2 — СЭ, 3 — ВЭ пики.

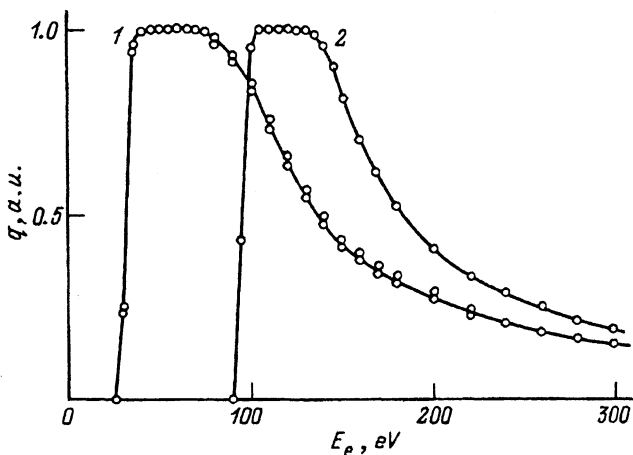


Рис. 3. Нормированные графики зависимостей выхода q атомов Ва при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама от энергии электронов E_e для НЭ и СЭ (1) и ВЭ (2) пиков энергораспределения при $T = 77$ К ($\theta = 0.05$).

$T = 300$ К, а также, в том случае если барий осаждается на мишени из пучка ионов Ba^+ . ВЭ пик отсутствует в энергораспределении при энергиях электронов $E_e < 90$ eV. Интенсивность НЭ пика практически не зависит от способа нанесения бария при $T = 77$ К и восстанавливается после отжига слоя при $T = 300$ К и повторного охлаждения до $T = 77$ К.

На рис. 3 показаны зависимости выхода q атомов Ва для НЭ и СЭ пиков энергораспределения (кривая 1) и для ВЭ пика (кривая 2) от энергии электронов E_e при степени покрытия мишени барием $\theta = 0.05$ и $T = 77$ К. Видно, что НЭ и СЭ пикам соответствует одинаковая зависимость $q(E_e)$, а ВЭ пик описывается подобной зависимостью $q(E_e)$, но начинающейся при $E_e \approx 90$ eV.

3. Обсуждение результатов

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что барий, так же как и литий [7], на поверхности окисленного вольфрама при $T = 77$ К адсорбируется в хемосорбированном и физадсорбированном состояниях, причем СЭ и ВЭ пики в энергораспределении атомов Ва связаны с ЭСД бария из физадсорбированного состояния, а НЭ пик — с ЭСД бария из хемосорбированного состояния. Логично допустить, что в физадсорбированном состоянии барий находится в виде атомов, а в хемосорбированном состоянии — в виде положительных ионов. Действительно, СЭ и ВЭ пики в энергораспределении атомов Ва при ЭСД появляются только после осаждения атомов Ва на мишень при $T = 77$ К, а НЭ пик — после осаждения как атомов Ва, так и ионов Ba^+ . Такая трактовка пиков в энергораспределении атомов Ва при ЭСД согласуется с исчезновением СЭ и ВЭ пиков и сохранением НЭ пика после отжига при $T = 300$ К и повторного охлаждения мишени до $T = 77$ К. Отсутствие ЭСД атомов Ва уже при степени покрытия $\theta > 0.1$ и температуре подложки $T = 77$ К указывает на сильные латеральные взаимодействия в адслое бария на окисленном вольфра-

ме, которые уменьшают потенциальный барьер для перехода бария из физадсорбированного в хемосорбированное состояние, а последнее становится неактивным по отношению к ЭСД.

Для атомов Ва физадсорбированное состояние существует при $T = 77$ К как на поверхности окисла вольфрама, так и на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, в то время как для Li оно существовало только на поверхности окисла вольфрама [7]. Этот эффект для Li объясняется меньшей химической активностью кислорода в окисной форме по сравнению с кислородом, адсорбированным в монослое [7]. У атома Ва внешняя электронная оболочка ($6s^2$) состоит из спаренных электронов и имеет меньшую химическую активность, чем оболочка $2s$ лития. Поэтому физическая адсорбция Ва наблюдается при любой степени окисления вольфрама. Здесь химическая пассивность электронной оболочки Ва($6s^2$) играет большую роль, чем ниже потенциал ионизации Ва ($I_{\text{Ва}} = 5.21$ eV) по сравнению с литием ($I_{\text{Li}} = 5.39$ eV) [13].

Форма зависимостей $q(E_e)$ для всех пиков энергораспределения атомов Ва (рис. 3) напоминает форму зависимостей сечения ионизации молекул в газовой фазе от энергии и, следовательно, позволяет предположить, что первичное возбуждение, приводящее к ЭСД атомов Ва, связано с ионизацией адсорбированного бария, а не атомов подложки [6-8]. Следовательно, основной механизм ЭСД атомов щелочных металлов, заключающийся в создании основной вакансии $2s$ кислорода и ее оже-распаде с последующей оже-нейтрализацией адсорбированного иона щелочного металла [3,9], не реализуется при ЭСД атомов Ва с окисленного вольфрама. Объяснение этому факту можно снова найти в особенностях электронного строения атома Ва. Вследствие наличия двух спаренных $6s^2$ -электронов удаление (или присоединение) одного из них не изменяет существенным образом размеров бария, так что нейтрализация иона Ba^+ в отличие от нейтрализации ионов щелочных металлов не приводит к сильному разбуханию его валентной оболочки и ее отталкиванию от электронной оболочки иона кислорода подложки.

Одинаковый порог появления НЭ и СЭ пиков в энергораспределении атомов Ва ($E_e \sim 25$ eV) позволяет заключить, что ЭСД атомов Ва из физадсорбированного и хемосорбированного состояний бария может инициироваться ионизацией O-оболочки Ва ($5s^2p^6$). В обоих случаях ионы бария ($\text{Ba}_{\text{phys}}^+$ и $\text{Ba}_{\text{hem}}^{2+}$) вначале должны двигаться к поверхности под действием сил изображения, а затем, после нейтрализации электронами подложки, атомы Ва могут покинуть за счет накопленной до нейтрализации кинетической энергии. Атом Ва, образованный в результате нейтрализации иона $\text{Ba}_{\text{hem}}^{2+}$, приобретает кинетическую энергию, меньшую (НЭ пик), чем атом Ва, возникший после нейтрализации иона $\text{Ba}_{\text{phys}}^+$ (СЭ пик), хотя, казалось бы, ион Ba^{2+} сильнее притягивается к поверхности и может накопить большую кинетическую энергию, чем ион Ba^+ . Это противоречие можно устранить, если предположить, что ионы $\text{Ba}_{\text{hem}}^{2+}$ нейтрализуются в положении между двумя отрицательными ионами кислорода (b), а ионы $\text{Ba}_{\text{phys}}^+$ — в положении

над отрицательным ионом кислорода (t). Тогда нейтрализация ионов Ba^{2+} происходит в результате межатомного оже-процесса с участием обоих отрицательных ионов кислорода и атом Ва в этом положении покидает поверхность вследствие отталкивания его электронной оболочки от электронных оболочек двух атомов кислорода. Он будет уходить в направлении, перпендикулярном поверхности, если силы отталкивания, действующие на него со стороны обоих атомов кислорода, будут примерно равны. Так как с увеличением температуры подложки T возрастает скорость релаксации заряда на кислороде, которая происходит индивидуально на каждом атоме кислорода, то атомы Ва приобретают тангенциальную составляющую скорости вдоль поверхности и не попадают в детектор с узкой входной апертурой. Этот эффект приводит к исчезновению НЭ пика атомов Ва при $T = 300$ К. Аналогичный НЭ пик был обнаружен в энергораспределении атомов Cs при ЭСД из адслоя цезия на окисленном вольфраме [8], но отсутствовал в энергораспределении атомов Li, Na и K. Это обстоятельство указывает на важность размера адатома для реализации этого пути ЭСД.

Если атомы Ва образуются после оже-нейтрализации ионов Ba_{hem}^{2+} в положении t с вакансией на оболочке $5s^2p^6$, то они обладают более высокой скоростью в направлении поверхности по сравнению с атомами Ва, образующимися после оже-нейтрализации ионов Ba_{phys}^+ с вакансией на этой же оболочке, и соответственно имеют большую вероятность реионизации. Возможно, что переход бария из положений b в положение t в результате латеральных взаимодействий в адслое при $\theta > 0.1$ приводит к исчезновению ЭСД атомов Ва при этих покрытиях. Подобный эффект наблюдался при ЭСД атомов Cs при $\theta > 0.1$ с окисленного вольфрама [8].

Наконец, порог появления ВЭ пика в энергораспределении атомов Ва ($E_e \sim 90$ eV; рис. 3) и форма зависимости интенсивности этого пика от E_e приводят к выводу о том, что ВЭ пик возникает в результате ионизации уровня $4d$ физадсорбированных атомов Ва. Первоначально этот ион также движется к поверхности под действием сил изображения. Его нейтрализация происходит на меньшем расстоянии от поверхности по сравнению с ионами Ba^+ , возникающими после ионизации уровня $5s$ физадсорбированных атомов Ва (СЭ пик) из-за меньшей вероятности перехода валентного электрона кислорода на уровень $4d$ Ва по сравнению с вероятностью перехода этого электрона на уровень $5s$ Ва, и соответственно нейтрализованные ионы Ba^+ , имевшие вакансию на уровне $4d$, приобретают большую кинетическую энергию. С другой стороны, вакансия на уровне $4d$ хемосорбированного иона не может привести к десорбции атомов Ва из-за слишком высокой энергии оже-электрона для эффективной нейтрализации иона Ba^+ .

Таким образом, впервые обнаружено, что энергораспределения атомов Ва при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама при $T = 77$ К, малых покрытиях бария ($\theta < 0.1$) и энергии бомбардирующих электронов $E_e > 90$ eV состоят из трех пиков, природа которых определяется каналом электронного возбуждения и состоянием адсорбции бария. Сравнение этих энергораспределений с энергораспределениями атомов Li [7] и Cs [8] при ЭСД из адслоев лития и цезия на подложке той же химической природы показывает, что энергораспределения

нейтральных частиц при ЭСД весьма чувствительны к электронной структуре адсорбата, химической активности его валентной оболочки, а также геометрическим размерам адатомов и состоянию их адсорбционной связи.

Работа выполнена при поддержке Уральского регионального фонда «Прогресс».

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // УФН. 1989. Т. 258. № 3. С. 389–420.
- [2] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Якшинский В.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 349–355.
- [3] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1740–1746.
- [4] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // Поверхность. 1988. № 7. С. 28–34.
- [5] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 91–96.
- [6] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 5. С. 38–42.
- [7] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1834–1845.
- [8] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 1. С. 156–163.
- [9] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Yakshinskii B.V. // Surf. Sci. 1988. V. 194. N 1–2. P. 101–114.
- [10] Агеев В.Н., Ионов Н.И. // ФТТ. 1969. Т. 11. N 11. С. 3200–3209.
- [11] Логинов М.В., Митцев М.А., Мухучев А.М. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 11. С. 3299–3305.
- [12] Тонтегоде А.Я., Холин Н.А. // Поверхность. 1983. № 1. С. 41–50.
- [13] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.

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

Поступило в Редакцию
10 декабря 1993 г.

