

Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия в результате реверсивного движения

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина

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

E-mail: kuznets@ms.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2008 г.)

Впервые измерены выход и энергораспределения атомов натрия при электронно-стимулированной десорбции из слоев натрия, адсорбированных на вольфраме, покрытом пленкой золота, при $T = 160$ К. Выход атомов Na имеет резонансный характер с порогом появления 30 eV, что может быть объяснено возбуждением экситона на уровне Na $2p$. Выход атомов Na связан с образованием полупроводниковой пленки Na_xAu_y , которая формируется при $T \sim 300$ К и степенях покрытия натрия и золота более монослоя. Десорбция атомов Na происходит в результате Оже-нейтрализации ионов Na^{2+} при их реверсивном движении к поверхности и лимитируется резонансной ионизацией атомов Na при прохождении через адсорбированный слой ионов Na^+ . Энергораспределения атомов Na имеют колоколообразную форму с максимумом около 0.56 eV.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00284).

PACS: 68.43.Rs, 68.47.De, 79.20.La

1. Введение

В работе [1] нами было показано, что при $T \geq 300$ К из слоев натрия, адсорбированных на поверхности $W(100)$, покрытого пленкой золота (с толщиной слоев натрия и золота не меньше монослоя), наблюдается электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов Na с порогами появления при энергиях электронов $E_e \sim 57$ и 75 eV, близких к энергиям остовных уровней золота $5p_{3/2}$ и $5p_{1/2}$ [2]. Предварительное напыление монослойных покрытий золота и натрия для появления выхода ЭСД атомов Na было необходимо для образования полупроводниковой пленки Na_xAu_y , которая обеспечивает время жизни возбужденных состояний, достаточное для десорбции атомов Na. Выход ЭСД атомов Na в зависимости от энергии электронов носил резонансный характер с двумя максимумами вблизи $E_e = 64$ и 82 eV, а энергораспределения (ЭР) атомов Na при возбуждении в любом из двух этих резонансов имели два пика: низкоэнергетический (НЭ) с максимумом $E_{\max} = 0.15$ eV и высокоэнергетический (ВЭ) с $E_{\max} = 0.35$ eV. НЭ-пик мы приписывали десорбции атомов Na после разрушения связи NaAu в пленке Na_xAu_y , образованной при $T = 300$ К из слоев натрия и золота на поверхности вольфрама, а ВЭ-пик — десорбции атомов Na из слоя адатомов натрия на поверхности пленки Na_xAu_y . Оба процесса являлись следствием возбуждения электронами остовных уровней золота $5p_{3/2}$ и $5p_{1/2}$ и Оже-нейтрализации остовой дырки. С ростом температуры выход ЭСД атомов Na в НЭ-пике непрерывно уменьшался, а выход в ВЭ-пике увеличивался. Образование поверхностных слоев и измерения выхода ЭСД атомов Na в работе [1] производилось нами при $T = 300$ К.

В настоящей работе золото и натрий наносились на поверхность при $T = 300$ К или при $T = 160$ К, а измерения выхода и ЭР производились при $T = 160$ К. Выход ЭСД атомов Na отсутствовал после адсорбции золота и натрия при $T = 160$ К, но появлялся после отогрева подложки до 300 К с последующим охлаждением до 160 К.

При низких температурах ($T < 220$ К) нам удалось обнаружить дополнительный резонанс выхода ЭСД атомов Na с порогом $E_e \sim 30$ eV и дополнительный пик в ЭР с $E_{\max} = 0.56$ eV. Существование этих дополнительных особенностей в ЭСД атомов Na ограничено областью низких температур и малых концентраций адсорбированного натрия.

Также работа посвящена обсуждению природы этого нового канала ЭСД атомов Na с поверхности $W(100)$, покрытого золотом.

2. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [3]. Измерения выполнены времяпролетным методом при импульсном облучении мишени электронами, а десорбированные атомы Na регистрировались в детекторе на основе поверхностной ионизации (ПИ). Золото напылялось на ленту при $T = 300$ К или при $T = 160$ К из прямокальной вольфрамовой трубки, в которую помещались кусочки Au чистотой 99.99%. По длине трубки имелось несколько отверстий для равномерного напыления золота вдоль ленты. Концентрация напыленного золота определялась по времени напыления и контролировалась по выходу ионов Na^+ при ПИ после адсорбции кислорода на

поверхности Au/W для проверки отсутствия участков, свободных от золота. Кислород не адсорбируется на золоте при $T = 300$ К, но повышает работу выхода вольфрама.

Натрий осаждался на ленту при $T = 300$ К или при $T = 160$ К постоянным потоком атомов из прямонакального испарителя путем термического разложения хромата натрия. Концентрация натрия на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком в предположении равенства единице коэффициента прилипания. Интенсивность потока измерялась по току ПИ натрия на окисленном вольфраме. Давление остаточных газов в приборе не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Лента-мишень могла охлаждаться в диапазоне температур 160–300 К путем изменения скорости пропускания через полые тоководы газообразного азота, который предварительно охлаждался в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Температура ленты в этом диапазоне определялась из температурной зависимости электрического сопротивления. Нагрев ленты осуществлялся электрическим током, и ее температура измерялась по температурной зависимости тока, которая в области высоких температур устанавливалась с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем экстраполяции этой зависимости к комнатной температуре.

3. Результаты

Бомбардировка электронами слоя натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом полупроводниковой пленкой Na_xAu_y , приводит к десорбции атомов Na при 160 К. На рис. 1 приведены зависимости выхода q атомов Na для двух концентраций натрия от энергии бомбардирующих электронов E_e . Выход атомов Na от энергии электронов имеет резонансный характер с порогом появления резонансов при энергиях электронов 30,

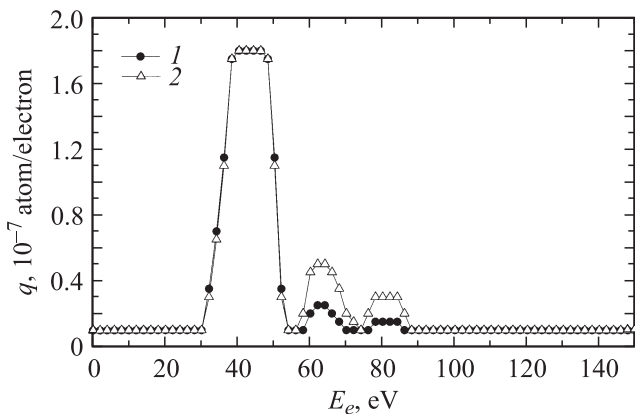


Рис. 1. Выход q атомов Na при $T = 160$ К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e для двух концентраций натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом двумя монослоями золота. $n_{\text{Na}}, 10^{15}$ at/cm²: 1 — 0.9, 2 — 1.0.

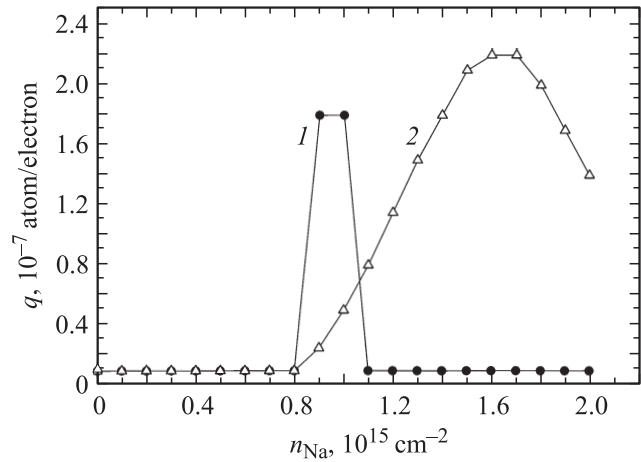


Рис. 2. Выход q атомов Na при $T = 160$ К в зависимости от концентрации натрия n_{Na} , адсорбированного на вольфраме, покрытом двумя монослоями золота, для двух энергий бомбардирующих электронов. E_e, eV : 1 — 44, 2 — 64.

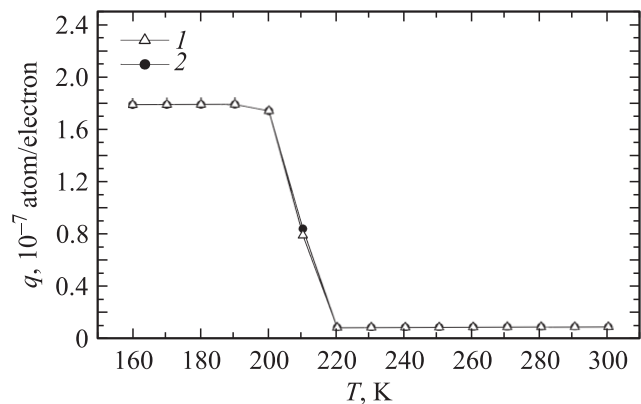


Рис. 3. Выход q атомов Na при энергии бомбардирующих электронов $E_e = 44$ eV в зависимости от температуры подложки T для двух концентраций натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом двумя монослоями золота. $n_{\text{Na}}, 10^{15}$ at/cm²: 1 — 0.9, 2 — 1.0.

и 75 eV, что коррелирует с возбуждениями уровней $2p$ Na, $5p_{3/2}$ Au и $5p_{1/2}$ Au соответственно [2]. Резонансный характер возбуждения при электронном облучении указывает на экситонный механизм возбуждения уровней аналогично случаю ЭСД из адслоев редкоземельных металлов на поверхности окисленного вольфрама [4]. Резонанс с порогом 30 eV существует только в узком диапазоне концентраций натрия, превышающих монослой (рис. 2), и лишь при малых температурах (рис. 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что атомы Na десорбируются в этом резонансе из малого избытка натрия над монослоем. Монослойное же покрытие натрия, $n_{\text{Na}} \approx 0.8 \cdot 10^{15}$ at/cm², ушло на образование полупроводниковой пленки Na_xAu_y , лишь после чего и возникает ЭСД атомов Na (рис. 2). Таким образом, ЭСД происходит или из избыточного над полупроводниковой

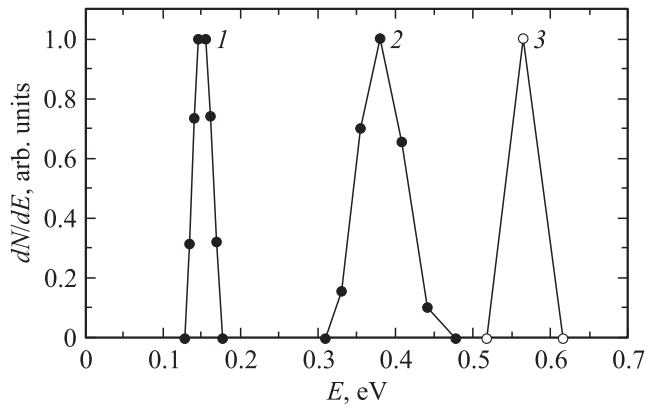


Рис. 4. Нормированные энергораспределения атомов Na при $T = 160$ К для натрия, адсорбированного на вольфраме, покрытом двумя монослоями золота, при двух энергиях бомбардирующих электронов. E_e , eV: 1, 2 — 64, 3 — 44. Концентрация натрия $1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm².

пленкой Na_xAu_y покрытия натрия ($\Delta\theta_{\text{Na}} = \theta_{\text{Na}} - 1$) или из полупроводниковой пленки Na_xAu_y .

На рис. 2 (кривая 1) изображен график зависимости выхода q атомов Na при $T = 160$ К от концентрации адсорбированного натрия для энергии электронов 44 eV, т.е. ниже возбуждения порогов золота. Выход q атомов Na резко возрастает при покрытии натрия, соответствующего образованию монослоя, т.е. после образования полупроводниковой пленки Na_xAu_y , и почти также резко убывает при $n_{\text{Na}} = 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm². При $E_e = 64$ eV, когда происходит возбуждение остовных уровней золота, увеличение выхода q атомов Na с ростом покрытия натрия происходит более плавно, почти линейно, увеличиваясь от нуля при $\theta_{\text{Na}} = 1$ (при $\Delta\theta_{\text{Na}} = 0$) до максимума $q = 2.9 \cdot 10^{-7}$ at/el. при $\theta_{\text{Na}} = 2$ ($\Delta\theta_{\text{Na}} = 1$) и также плавно уменьшаясь при $\theta_{\text{Na}} > 2$ (рис. 2, кривая 2).

На рис. 3 показано изменение выхода q атомов Na с ростом температуры подложки при бомбардировке электронами с энергией $E_e = 44$ eV для покрытий натрия $\Delta\theta_{\text{Na}} \approx 0.1-0.3$, соответствующих максимуму выхода $q(\theta_{\text{Na}})$ (рис. 2). Видно, что максимум выхода сохраняется в интервале температур $T = 160-200$ К и уменьшается до нуля при $T = 200-220$ К. Эта ступенчатая зависимость резко отличается от линейного спада НЭ-пика и слабого роста ВЭ-пика при возбуждении уровней $5p_{3/2}$ Au и $5p_{1/2}$ Au с $E_e \geq 57$ eV и $E_e \geq 75$ eV соответственно [1]. Величина выхода атомов Na и его зависимость от температуры подложки при возбуждении остовного уровня $2p$ Na оказались не зависящими от концентрации адсорбированного натрия в интервале $0.9-1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm².

На рис. 4 приведено ЭР атомов Na при возбуждении остовных уровней атомов золота (кривые 1 и 2) и натрия (кривая 3). Видно, что в последнем случае кинетическая энергия десорбирующихся атомов Na примерно в 1.5 ра-

за больше по сравнению с ВЭ-пиком, обусловленным возбуждением остовных уровней золота.

4. Обсуждение результатов

Резонансный характер зависимости выхода ЭСД атомов Na от энергии электронов при $T = 160$ К для слоя натрия, адсорбированного на полупроводниковую пленку Na_xAu_y на поверхности W(100), покрытого двумя монослоями золота (рис. 1) означает, что ЭСД атомов Na происходит в результате перехода остовных электронов адатомов ($2p$ Na) или атомов подложки ($5p_{3/2}$ Au и $5p_{1/2}$ Au) в достаточно локализованные возбужденные состояния, а не в результате ионизации указанных уровней. Этот вывод обусловлен тем, что сечения ионизации и выход ЭСД в результате ионизации остовных электронов атомов имеют совершенно другую, более плавную зависимость от энергии электронов [5]. Кроме того, вероятность возбуждения в разрешенные состояния во много раз больше вероятности ионизации. Эти вопросы были нами подробно обсуждены, в частности, в работах [1,4,5]. Возбуждение $2p$ -электрона Na может быть связано с переходом в незанятые состояния $3s$ или $4s$ Na, вблизи которых в зоне проводимости всей системы Na/Au/W возникает увеличение плотности состояний. Эти уплотнения состояний в зоне проводимости при малых покрытиях металла или полупроводника щелочными атомами могут представлять собой достаточно острые пики плотности состояний [6-8].

При возбуждении в эти „резонансы“ зоны проводимости возникает остовный экситон, распад которого (делокализация электрона) приводит к образованию иона Na^{2+} , поскольку натрий адсорбируется на золоте в ионной форме, так как работа выхода поверхности уменьшается с ростом покрытия натрия [9].

За счет увеличения силы изображения и уменьшения отталкивания ион Na^{2+} начинает двигаться к поверхности, где он нейтрализуется и отражается от поверхности [10]. Уменьшение выхода атомов Na с ростом покрытия натрия (рис. 2) может быть объяснено резонансной реионизацией атомов Na при прохождении через адсорбированный слой ионов Na^+ . Эта реверсивная модель движения атомов Na подтверждается ЭР атомов Na на рис. 4. За счет приближения к поверхности ближе равновесного расстояния адслоя натрия энергия отталкивания при нейтрализации после реверсивного движения оказывается больше ($E_{\text{max}} \approx 0.56$ eV), чем при нейтрализации иона Na^+ из равновесного состояния в случае ВЭ-пика ЭР ($E_{\text{max}} \approx 0.35$ eV) в работе [1] при возбуждении уровня $5p$ Au. Такой же резкий спад выхода ЭСД с ростом покрытия, как на рис. 2, наблюдался при возбуждении остовных уровней Eu и Sm в адслоях европия и самария на поверхности окисленного вольфрама [4], где ЭСД атомов Eu и Sm также происходила после реверсивного движения ионов Eu^{2+} и Sm^{2+} и их нейтрализации на поверхности.

Что касается температурной зависимости выхода $q(T)$ на рис. 3 при возбуждении остоного уровня $2p$ Na, то возникает вопрос, почему такой зависимости не наблюдается при ЭСД атомов Na после возбуждения остоных уровней $5p_{3/2}$ Au и $5p_{1/2}$ Au [1], хотя механизм возбуждения в обоих случаях резонансный, связанный с образованием остоного экситона, но в атомах, десорбирующихся из разного окружения.

Возбуждение уровня $2p$ Na происходит в адсорбированном слое, в котором колебания адатомов ангармоничны и их амплитуда и расстояние до поверхности сильно зависят от температуры. В то же время колебания атомов золота в подложке ближе к гармоническим, и их окружение и положение почти не зависят от температуры.

При возбуждении экситона в адатоме вероятности всех процессов, определяющих выход ЭСД атомов Na, т.е. девозбуждения экситона (время распада), делокализации электрона (резонансная ионизация адчастицы), Оже-нейтрализации иона Na^{2+} , ионизации уходящего с поверхности атома Na, зависят от расстояния адатома до поверхности [11], а следовательно, и от температуры в отличие от вероятностей аналогичных процессов при возбуждении атома подложки.

Поэтому в первом случае, при возбуждении уровня $2p$ Na, уменьшение выхода ЭСД атомов Na с ростом температуры происходит быстро, в интервале $\Delta T \approx 20$ К, а заметное изменение выхода ЭСД атомов Na во втором случае при возбуждении остоных уровней атомов золота на подложке наблюдается только после длительной выдержки (0.5–1.5 h) при $T = 400\text{--}500$ К за счет изменения поверхностного покрытия со временем [1]. Определяющее влияние окружения экситона на время его жизни было отмечено в работе [12] при изучении ЭСД атомов Eu поверхности окисленного вольфрама, где наблюдались температурные зависимости выхода ЭСД атомов Eu и молекул EuO , аналогичные приведенной на рис. 3.

Отсутствие зависимости выхода ЭСД атомов Na при возбуждении уровня $2p$ Na от концентрации адсорбированных на поверхность $W(100)$ атомов Na в интервале $0.9\text{--}1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm² требует дополнительного обсуждения. Возможно, что при этих концентрациях адсорбированного натрия степень поверхностного покрытия натрия θ_{Na} почти не меняется, а избыток натрия уходит на формирование полупроводника Na_xAu_y .

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано, что выход атомов Na при ЭСД из слоев натрия, адсорбированных на вольфраме, покрытом полупроводниковой пленкой Na_xAu_y имеет резонансный характер зависимости от энергии бомбардирующих электронов. Выход атомов Na связан с экситонным механизмом возбуждения уровней $2p$ Na. Образование атомов Na происходит в результате реверсивного движения и лимитируется реионизацией атомов Na при прохождении через адсорбированный слой ионов Na^+ .

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **50**, 1524 (2008).
- [2] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567.
- [3] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **29**, 1740 (1987).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 1894 (2001); В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **45**, 929 (2003).
- [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **49**, 1514 (2007).
- [6] H. Ishida. Phys. Rev. B **38**, 8006 (1988).
- [7] E. Wimmer. J. Phys. F **13**, 2313 (1983).
- [8] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. Phys. Rev. B **58**, 2248 (1998).
- [9] Э.Я. Зандберг, М.В. Кнатько, В.И. Палеев, И.Д. Пелехатый, М.М. Суших. Письма в ЖТФ **21**, 15 (1995).
- [10] P.R. Antoniewicz. Phys. Rev. B **21**, 3811 (1980).
- [11] A.G. Borisov, J.P. Gauyacq. Surf. Sci. **445**, 430 (2000).
- [12] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Electr. Spectr. **128**, 223 (2003).