

УДК 537.533

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ
НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ
С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА,
ПОКРЫТОГО МОНОСЛОЕМ КИСЛОРОДА**

В. Н. Агеев, О. П. Бурмистрова, Ю. А. Кузнецов

С помощью времяпролетной техники исследовано влияние температуры поверхности (100—800 К) на энергораспределения атомов лития при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) с вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Энергораспределения атомов лития представляют собой кривые с максимумом, положение которого зависит от температуры поверхности и концентрации лития на поверхности. Повышение температуры приводит к смещению максимума в область низких энергий, к увеличению полуширины и асимметрии формы энергораспределений. Для объяснения результатов применена модель ЭСД, в которой возбуждение адсорбционной связи вызвано образованием вакансии на уровне 2s-кислорода и последующей оже-нейтрализацией иона щелочного металла с релаксацией заряда на кислороде.

Анализ энергораспределений атомов лития, полученных для различных температур поверхности, позволяет вычислить параметры терма возбужденного состояния, приводящего к десорбции, и определить величины частот нормальных колебаний адсорбированных атомов. В отличие от других методов колебательной спектроскопии появляется возможность определения частот колебаний адсорбированных атомов, попадающих в фоновый спектр поверхности.

В последние годы достигнуты значительные успехи в понимании механизма ЭСД и использовании этого явления для изучения процессов на поверхности твердого тела [1]. Изучение десорбции, стимулированной электронными возбуждениями [1], в рамках различных моделей всегда связано с необходимостью конкретизировать природу возбужденного состояния системы, приводящего к десорбции частиц с поверхности. Нами была предложена модель ЭСД, которая позволила для ряда адсорбционных систем количественно описать закономерности этого процесса [2, 3]. Эта модель, основанная на оже-распаде вакансии, образованной на внутреннем уровне атома поверхности и последующей оже-нейтрализации десорбированного атома, связывает десорбцию нейтралей адсорбата с отталкиванием, возникающим вследствие резкого увеличения электронной плотности в области связи адатомом—подложка за счет релаксации эффективного заряда атома поверхности после оже-процесса. В отсутствие реионизации десорбирующихся атомов [4] распределение их по энергии несет информацию о терме возбужденного состояния, приводящего к десорбции, и в отличие от энергораспределений ионов, на которые влияет потенциал изображения и релаксация локального поля поверхности, энергораспределения нейтралей содержат более прямую информацию о начальном состоянии адсорбированных частиц.

Исследованные нами ранее энергетические распределения десорбированных атомов щелочных металлов были получены при комнатной температуре [4, 5]. В качестве колебательной волновой функции адатома в основном состоянии, которая наряду с термом конечного состояния определяет вид энергораспределения, была использована колебательная

функция гармонического осциллятора с $n=0$, что соответствует температуре поверхности $T=0$. Наблюдаемая асимметрия распределений связывалась, таким образом, исключительно с термом конечного состояния. Это позволило только продемонстрировать принципиальную возможность восстановления терма конечного состояния на основе полученных энергетических распределений нейтральных частиц при ЭСД.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры поверхности на энергетические распределения атомов лития (Li) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для определения вклада различных колебательных состояний адсорбированного атома в формирование энергораспределений и восстановление терма конечного состояния системы.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений были подробно описаны ранее [4], поэтому напомним лишь принцип работы прибора и укажем те изменения, которые были внесены в конструкцию прибора для проведения настоящих опытов.

Энергораспределения атомов Li при ЭСД измерялись времяпролетным методом путем импульсного облучения мишени электронами. Регистрация потоков атомов Li осуществлялась с помощью детектора на основе поверхностной ионизации.

Мишенью служила текстурированная вольфрамовая лента с преимущественным выходом на поверхность грани (100) размерами $64 \times 2 \times 0.01$ мм, приваренная концами к массивным титановым стержням, которые могли охлаждаться до температуры жидкого азота с помощью приваренных к ним трубок из нержавеющей стали путем пропускания через них жидкого азота. Температура стержней контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Нагрев ленты осуществлялся пропусканием электрического тока.

В области пирометрических температур температура мишени определялась с помощью оптического микропирометра, а в области низких (но выше 300 К) — путем экстраполяции зависимости пирометрической температуры от тока накала к комнатной температуре. При температурах ниже 300 К температуры мишени оценивались из зависимости сопротивления ленты от температуры, установленной путем помещения ленты в среду с известной температурой. Для уменьшения влияния неоднородности распределения температуры по длине ленты из-за охлаждающего действия подводов поток атомов Li при ЭСД регистрировался только с центральной части ленты длиной ~ 10 мм. Неоднородность температуры этой части ленты в исследуемом интервале не превышала $\pm 20^\circ$, как показали сопоставления температур ленты, пайденных из зависимостей тока накала и сопротивления ленты от температуры. Монослойное покрытие поверхности ленты кислородом создавалось путем ее экспозиции 300L в кислороде при температуре ленты 1550 К. Концентрацию лития на мишени определяли по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измеряли путем поверхностной ионизации. Источником лития служил прямонакальный испаритель, в котором окись лития восстанавливалась алюминием с примесями не более 0.5 %. Состав газов в приборе и потоков из испарителя контролировали с помощью квадрульного масс-спектрометра MS-7302. Давление остаточных газов в приборе было менее $1 \cdot 10^{-7}$ Па.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а приведены нормированные энергораспределения атомов Li для степени покрытия поверхности литием $\theta=0.125$ для температур подложки 730 (1), 300 (2), 100 К (3), а на рис. 1, б — нормированные энергораспределения атомов Li при температуре подложки 100 К для степеней

покрытия поверхности литием $\theta=0.75$ (1), 0.5 (2), 0.25 (3), 0.125 (4). Распределения представляют собой кривые с максимумом, положение которого зависит от температуры поверхности и от степени покрытия поверхности литием.

Повышение температуры поверхности при фиксированной концентрации лития приводит к увеличению асимметрии и полуширины распределения и смещению положения максимума в область более низких энергий, причем изменения более сильно выражены при $T > 300$ К. При фиксированной температуре сдвиг максимума в низкоэнергетическую область с ростом θ происходит без изменения формы энергораспределений. Изменение энергии первичных электронов в диапазоне $E_e=30\div 60$ эВ не влияет на форму энергораспределений атомов Li.

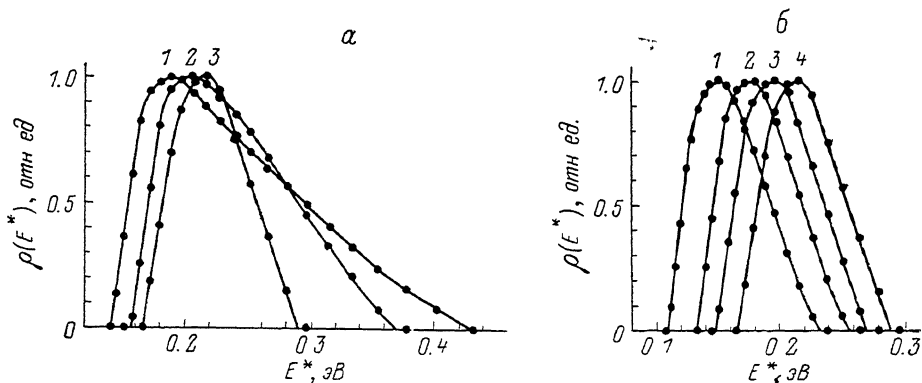


Рис. 1.

Считая вероятность десорбции нейтралей близкой к единице, что согласуется с независимостью поперечного сечения ЭСД нейтралей от их массы и концентрации напыленного металла [3], запишем распределение десорбирующихся атомов по энергии в следующем виде [4]:

$$\rho(E^*) = \partial\nu/\partial E^* = NQ^{ожэ}\nu_e W(1 - W_1) |\varphi(E^*, T)|^2 (dx/dE^*). \quad (1)$$

Здесь, как и в [4], ν — поток десорбирующихся атомов Li; N — концентрация лития на поверхности; ν_e — ток облучающих поверхность электронов; $Q^{ожэ}$ — сечение оже-процесса на атомах кислорода; dE^*/dx определяет градиент потенциальной энергии в точке возбуждения; W, W_1 — вероятности оже-нейтрализации и реионизации атома лития на поверхности; $\varphi(E^*, T)$ — колебательная волновая функция адатома, полученная заменой x на E^* в соответствии с зависимостью $E^*(x)$ — терма возбужденного состояния системы, приводящего к десорбции. В отличие от работы [4], в которой не учитывалось распределение адатомов по колебательным состояниям и соответственно колебательная волновая функция адатома $\varphi(x)$, центрированная в точке $x=x_0$ (x_0 — равновесное расстояние адатома лития до подложки), не зависела от температуры подложки T , учтем зависимость $\varphi(x)$ от T следующим образом:

$$|\varphi(x, T)|^2 = \sum_{n=0}^{\infty} f_n |\varphi_n(x)|^2, \quad (2)$$

где n нумерует различные состояния, f_n — весовой множитель n -го состояния

$$f_n = \Omega \exp(-E_n/kT), \quad (3)$$

E_n — энергия n -го колебательного уровня, k — постоянная Больцмана, Ω — статсумма. В приближении Морзе для терма основного состояния [6]

$$E = A \{ \exp[-2a(x-x_0)] - 2 \exp[-a(x-x_0)] \}, \quad (4)$$

а энергия в колебательном состоянии n

$$E_n = A \left[1 - \frac{a\hbar}{(2mA)^{1/2}} (n + 1/2) \right]^2. \quad (5)$$

Решение уравнения Шредингера для этого потенциала позволяет получить $\varphi(x)$ в виде

$$\varphi_n = A_n \exp(-\xi/2) \xi^s F(-n, 2s+1, \xi), \quad (6)$$

где

$$\xi = \frac{2(2mA)^{1/2}}{a\hbar} \exp[-a(x-x_0)], \quad s = \frac{(-2mE_n)^{1/2}}{a\hbar},$$

$F(-n, 2s+1, \xi)$ — вырожденная гипергеометрическая функция.

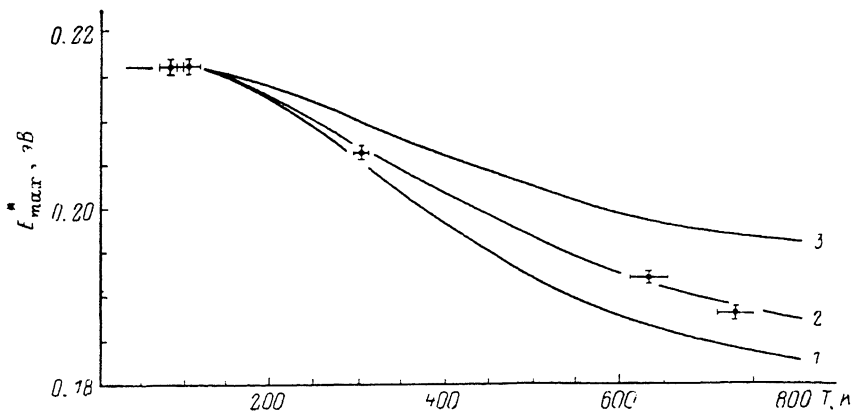


Рис. 2.

Нормировочный множитель A_n определяется по формуле

$$A_n = \left(\frac{a}{n!} \frac{\Gamma(s+c+3/2)}{\Gamma(2s)\Gamma(2s+2)} \right)^{1/2}, \quad c = \frac{(2mA)^{1/2}}{a\hbar},$$

Γ — гамма-функция.

Зная энергетическое распределение десорбированных атомов и колебательную волновую функцию адатома $\varphi(x, T)$, используя операцию обратной свертки для уравнения (1), можно численно найти точный вид терма возбужденного состояния. Однако такой путь требует громоздких расчетов и более целесообразно воспользоваться обычной аппроксимацией отталкивательного терма $E^*(x)$ в виде

$$E^*(x) = B \exp(-\beta|x|), \quad (7)$$

где B, β — постоянные. Если колебательная волновая функция неизвестна, то для определения параметров терма $E^*(x)$ необходимо иметь зависимость смещения положения максимума энергораспределения от температуры, которое обусловлено изменением вида $\varphi(x, T)$ за счет изменения весовых множителей $f_n^+(T)$, т. е. заполнения с ростом температуры более высоких колебательных состояний.

При температурах подложки $T < 150$ К форма энергораспределений атомов Li практически не зависит от температуры подложки, а это означает, что атомы Li при этих температурах в основном находятся в низшем колебательном состоянии.

Параметры терма могут быть найдены из вида энергораспределения $\rho(E^*)|_{x,\omega}$ при фиксированной температуре T и частоте $\hbar\omega = E_n - E_m$, которая в соответствии с уравнениями (3)—(6) определяет вид колебательной волновой функции (2). Знание параметров терма возбужденного состояния для любой фиксированной частоты $\hbar\omega$ позволяет рассчитать

температурную зависимость положения максимума распределения $\rho(E^*)|_{\omega}$ и определить из нее значение $\hbar\omega$, соответствующее экспериментальному изменению положения максимума с температурой.

На рис. 2 приведены зависимости положения максимума энергораспределения атомов лития от температуры поверхности для частот $\hbar\omega = 30$ (1), 45 (2), 90 мэВ (3). Видно, что экспериментальные точки хорошо соответствуют кривой 2, тогда как возрастание частоты в два раза приводит к резкому ослаблению температурной зависимости. Этот факт дает возможность использовать температурные зависимости положения максимума энергетического распределения для определения частот колебаний адсорбированных атомов.

Частоте нормальных колебаний адатома лития $\hbar\omega = 45$ мэВ (рис. 2) соответствуют следующие значения параметров терма $E^*(x)$: $B = 16.2$ эВ, $\beta = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$.

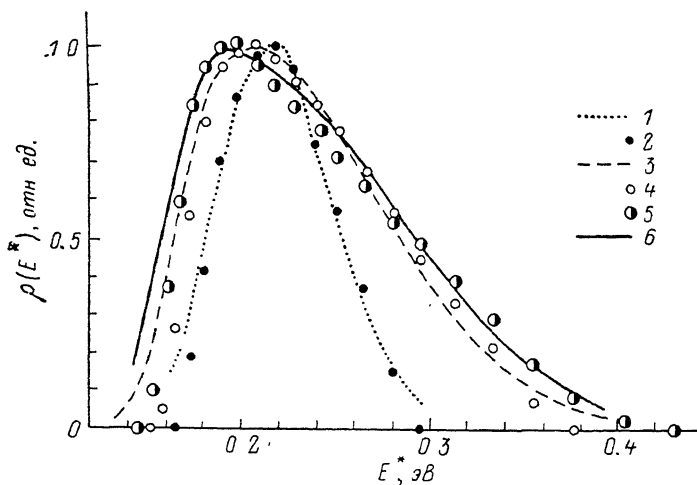


Рис. 3.

На рис. 3 показаны расчетные (1, 3, 6) и экспериментальные (2, 4, 5) зависимости $\rho(E^*)$ при $\theta = 0.125$, $x_0 = 1.6 \text{ \AA}$ [7] и $T = 77$ (1), 100 (2), 300 (3, 4), 630 (5), 650 К (6). Величина параметра $A = 2.5$ эВ терма основного состояния (глубина потенциальной ямы) была выбрана в соответствии с данными об энергии связи лития с окисленным вольфрамом [8]. Видно, что положение максимума распределения хорошо воспроизводится расчетными кривыми. Расхождение в низкоэнергетической области для $T \geq 300$ К связано в основном с неэкспоненциальным характером терма $E^*(x)$ и может быть уменьшено соответствующей корректировкой [5]. Наблюдаемая асимметрия распределений связана, таким образом, не только с изменением градиента $E^*(x)$ [5], но и с изменением вида колебательной волновой функции адатома вследствие заполнения более высоких колебательных уровней.

В соответствии с (5) частота нормальных колебаний адатома связана с глубиной потенциальной ямы (величиной A). Однако оценки показали, что изменение величины A в два раза приводит к отклонению в величине частоты колебаний, определенной указанным методом, менее 5%, т. е. выбор величины параметра A не является критичным при определении $\hbar\omega$.

Таким образом, измерение энергетических распределений атомов при ЭСД с поверхности не только несет информацию о возбужденных состояниях системы, но и может быть использовано в качестве новой методики для колебательной спектроскопии поверхности даже в том случае, когда их частоты близки к собственным частотам колебаний атомов поверхности.

Список литературы

- [1] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А. Проблемы физической электроники. Л., ФТИ, 1987. 1987. С. 18—54.
- [2] Агеев В. Н., Яклинский Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 99—105.
- [3] Ageev V. N., Burmistrova O. P., Yakshinskii V. V. // Surf. Sci. 1988. V. 194. N 1—2, P. 101—114.
- [4] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1740—1746.
- [5] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // Поверхность. 1988. № 7. С. 28—34.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 92.
- [7] Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. А. И. Ефимова. Л.: Химия, 1983. С. 72.
- [8] Гупало М. С., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 2. С. 387—391.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
16 марта 1989 г.
