

Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия с поверхности окисленного молибдена

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

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

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1997 г.)

Времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации измерены выход и энергораспределения атомов натрия при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) из адсорбированных слоев с поверхности молибдена с различной степенью окисления при температуре поверхности $T = 300$ К как функции энергии бомбардирующих электронов и степени покрытия поверхности натрием. Порог появления ЭСД атомов натрия независимо от степени покрытия натрием и степени окисления молибдена составляет около 25 eV. Для молибдена, покрытого монокристаллической пленкой кислорода, наблюдаются вторичные пороги при ~ 40 eV и ~ 70 eV, а также затяжка энергораспределений в область малых энергий, протяженность которой возрастает с увеличением степени покрытия поверхности натрием Θ . Наиболее вероятные кинетические энергии атомов натрия составляют около 0.23 eV независимо от степени окисления молибдена и энергии бомбардирующих электронов при $\Theta = 0.125$ и уменьшаются до 0.17 eV с ростом степени покрытия до $\Theta = 0.75$. Полученные результаты интерпретируются на основе модели Оже-стимулированной десорбции, в которой нейтрализация адсорбированных ионов натрия вызывается Оже-электронами, возникающими при заполнении вакансий на уровнях $2s$ O, $4s$ Mo и $4p$ Mo. Впервые обнаружено, что появление вторичных порогов при ЭСД нейтральных частиц зависит от степени покрытия поверхности адсорбатом также, как протяженность их энергораспределений.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) интенсивно исследуется уже более тридцати лет, тем не менее до сих пор недостаточно надежных данных о поперечных сечениях и энергораспределениях десорбирующихся нейтральных частиц для построения детальной модели этого явления [1]. Мы обнаружили ЭСД атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама [2] и измерили поперечные сечения и энергораспределения десорбирующихся атомов [3,4]. Оказалось, что ЭСД атомов щелочных металлов инициируется ионизацией остовных уровней кислорода и щелочного металла [5]. Эти результаты были интерпретированы на основе модели Оже-стимулированной десорбции, учитывающей конкуренцию между реионизацией атомов щелочных металлов и релаксацией отрицательного заряда на ионах кислорода [6].

Последующие измерения ЭСД атомов калия и цезия из адсорбированных слоев на поверхности окисленного молибдена показали, что ЭСД может возникать в результате ионизации остовных уровней молибдена [7], причем ионизация носит резонансный характер, связанный с образованием остовного экситона [8].

В настоящей работе описываются измерения поперечных сечений и энергораспределений атомов натрия при ЭСД из адсорбированных слоев на окисленном молибдене, которые были выполнены, чтобы выяснить влияние специфики щелочного металла на характеристики ЭСД нейтральных частиц с этой подложки.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений детально описаны в работе [3]. Все измерения поперечных сечений и энергораспределений атомов Na при ЭСД

из адсорбированных слоев на окисленном молибдене проведены при комнатной температуре поверхности мишени, измерения энергораспределений атомов Na были выполнены времяпролетным методом при облучении мишени импульсами электронов длительностью $1 \mu\text{s}$ с частотой 1 kHz. Ионизация атомов Na осуществлялась в детекторе на основе поверхностной ионизации при температуре иридиевой ленты ионизатора 1800 К. Для увеличения отношения сигнал-шум на выходе детектора применялся метод стробирования выходного сигнала импульсами напряжения, синхронизованными с импульсами облучения мишени электронами. Давление остаточных газов в камере прибора, выполненной из нержавеющей стали, не превышало 5×10^{-10} Torr. Состав остаточных газов и чистота потоков атомов Na контролировались квадрупольным масс-спектрометром MS-7302.

В качестве мишеней использовались молибденовые текстурированные ленты размерами $70 \times 2 \times 0.01 \text{ mm}^3$ с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Подготовка лент к измерениям производилась по стандартной процедуре: отжиг в сверхвысоком вакууме при $T = 2000$ К в течение 5 часов путем пропускания переменного тока, что обеспечивает выход на поверхность грани (100) [9], затем отжиг в атмосфере кислорода ($p(\text{O}_2) \cong 1 \times 10^{-6}$ Torr) при $T = 1800$ К в течение 3 часов для очистки от примесного углерода и, наконец, после откачки кислорода — отжиг при $T = 2200$ К в течение 3 минут для удаления кислорода.

Кислород на поверхность молибденовых лент перед проведением экспериментов по ЭСД наносился в двух режимах. Для получения монослойного покрытия кислорода ленты экспонировались 10 s в кислороде при давлении $p(\text{O}_2) \cong 1 \times 10^{-6}$ Torr и температуре $T = 1400$ К. Для образования толстого слоя окисла ленты выдер-

живались в течение 1 часа в кислороде при давлении $p(\text{O}_2) \cong 1 \times 10^{-6}$ Торр и температуре $T = 1000$ К [10].

Покрытие натрия на окисленном молибдене создавалось при комнатной температуре поверхности мишени потоком атомов Na из прямонакального испарителя путем термического разложения хромата натрия. Концентрация напыленного натрия определялась по времени напыления при постоянном потоке, интенсивность которого измерялась по полному току поверхностной ионизации на мишени при температуре, соответствующей насыщению тока ($T > 1750$ К). Концентрация натрия, соответствующая монослойному покрытию, принималась равной $N_0 = 1 \times 10^{15}$ ат./см². При данной величине концентрационная зависимость выхода атомов Na при ЭДС достигает насыщения.

Плотность тока электронов не превышала 10^{-6} А/см² при энергии электронов $E_e = 100$ эВ, и бомбардировка электронами не вызывала заметного нагрева мишени.

2. Результаты

При бомбардировке электронами пленки натрия, адсорбированной на окисленном молибдене при $T = 300$ К, наблюдалась десорбция атомов Na. На рис. 1 приведены графики зависимостей выхода q атомов Na с поверхности молибдена, покрытой монослоем кислорода, после осаждения до различных покрытий Θ атомов Na, от энергии бомбардирующих электронов E_e . Для всех Θ отчетливо виден один и тот же порог появления ЭСД атомов Na при энергии электронов $E_e \approx 25$ эВ, которая, принимая во внимание контактную разность потенциалов между эмиттером электронов и мишенью, близка к энергии ионизации уровня $2s$ кислорода [11]. С ростом степени покрытия натрия Θ на кривых $q(E_e)$ проявляются дополнительные пороги при энергиях электронов $E_e \approx 40$ эВ и $E_e \approx 70$ эВ, причем порог при $E_e \approx 40$ эВ замечен уже при $\Theta > 0.125$, а порог при $E_e \approx 70$ эВ — только при

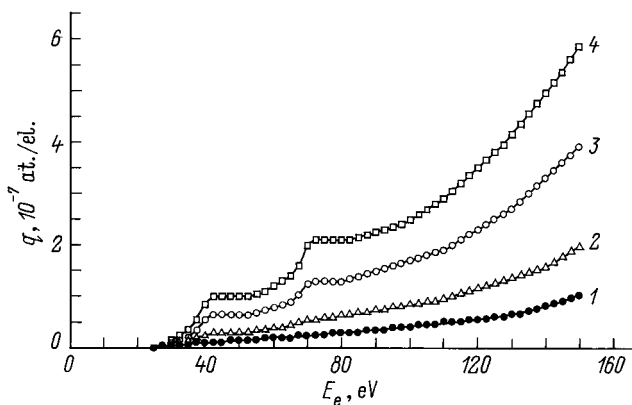


Рис. 1. Выход q атомов натрия как функция энергии бомбардирующих электронов E_e при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода при $T = 300$ К для различных покрытий натрием. Θ : 1 — 0.125, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 0.75.

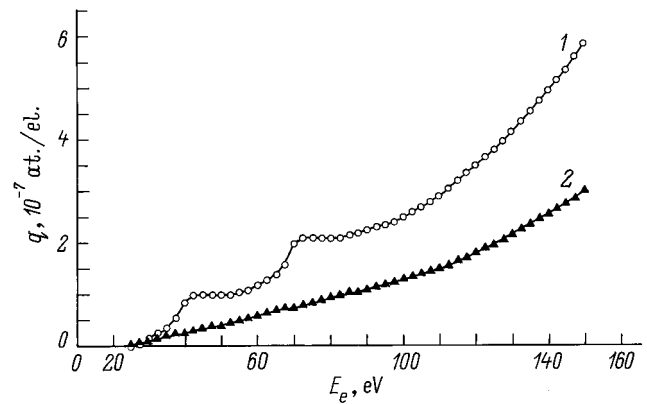


Рис. 2. Выход q атомов натрия как функция энергии бомбардирующих электронов E_e при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода (1), и с поверхности окисла молибдена (2) при $T = 300$ К. Покрытие натрием $\Theta = 0.75$.

$\Theta > 0.25$. Эти дополнительные пороги достаточно хорошо коррелируют с энергиями ионизации остовных уровней молибдена $4p$ и $4s$, соответственно, [11] и не изменяются с ростом Θ .

Дополнительные пороги атомов Na исчезают с увеличением степени окисления молибдена, а выход атомов не обнаруживает насыщения с ростом энергии электронов вплоть до $E_e = 500$ эВ. Аналогичные эффекты наблюдались ранее при ЭСД атомов K и Cs с окисленного молибдена [7]. Увеличение степени окисления молибдена от монокатомной пленки кислорода до образования пленки окисла толщиной несколько многоатомных слоев приводит к уменьшению выхода атомов Na примерно в два раза независимо от энергии электронов E_e и степени покрытия натрия Θ (рис. 2). Заметим, что изменения выхода атомов Na в области дополнительных порогов в значительно большей мере напоминают закругленные ступеньки, чем резкие пики, обнаруженные нами ранее для атомов K и Cs при ЭСД из соответствующих адсор-

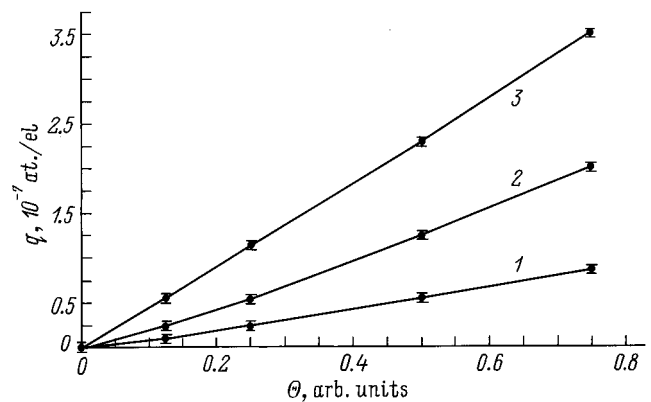


Рис. 3. Выход q атомов натрия как функция степени покрытия натрием Θ при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для различных энергий бомбардирующих электронов. E_e (эВ): 1 — 40, 2 — 70, 3 — 120.

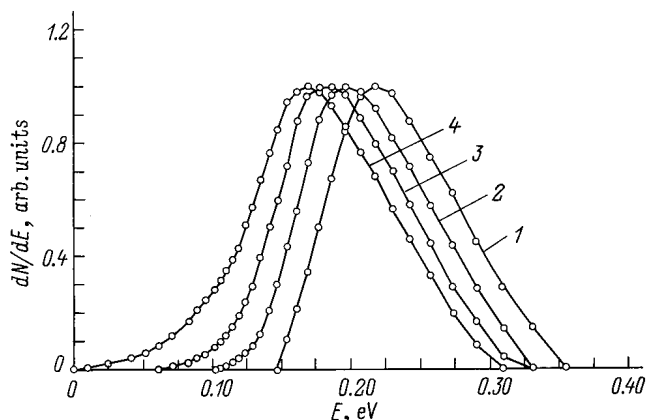


Рис. 4. Нормированные энергораспределения атомов натрия при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для различных покрытий цезием. Θ : 1 — 0.125, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 0.75. Энергия бомбардирующих электронов $E_e = 80$ eV.

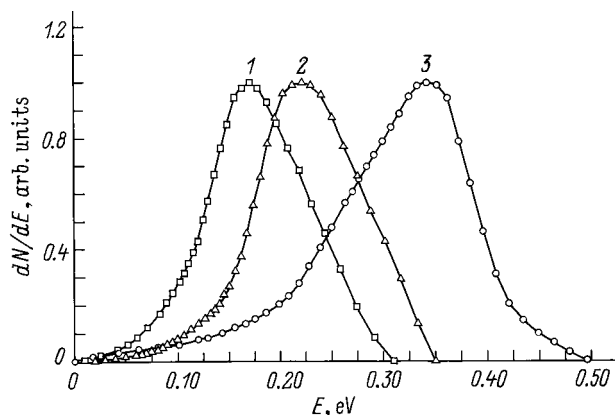


Рис. 5. Нормированные энергораспределения атомов натрия (1), калия (2) и цезия (3) при ЭСД с поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для покрытия щелочным металлом $\Theta = 0.75$. Энергия бомбардирующих электронов $E_e = 80$ eV.

бированных слоев на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода [8].

Выход q атомов Na практически линейно увеличивается с ростом степени покрытия натрия Θ вплоть до $\Theta = 0.9$, при котором q достигает насыщения, причем наклон графиков $q(\Theta)$ увеличивается с ростом E_e (рис. 3).

На рис. 4 представлены графики нормированных энергораспределений атомов Na при ЭСД из адсорбированных слоев на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода, для различных степеней Θ покрытия поверхности натрием. При $\Theta < 0.125$ энергораспределения имеют вид почти колоколообразных кривых с несколько более пологим спадом в области низких энергий. В интервале покрытий $0.125 < \Theta < 0.75$ энергораспределения атомов Na смещаются с ростом Θ в

область меньших энергий с одновременным появлением низкоэнергетического "хвоста", протяженность которого увеличивается с ростом Θ , и при $\Theta = 0.75$ энергораспределения начинают появляться при кинетической энергии $E = 0$, так же как энергораспределения атомов K и Cs (рис. 5) [7]. Независимо от Θ протяженность низкоэнергетических "хвостов" уменьшается при переходе от Cs к Na. Увеличение степени окисления молибдена приводит к исчезновению низкоэнергетического "хвоста" в энергораспределениях атомов Na также, как в энергораспределениях атомов K и Cs [8]. Изменение энергии первичных электронов не влияет на форму нормированных энергораспределений атомов Na.

3. Обсуждение результатов

Адсорбция щелочных металлов на окислах переходных металлов сопровождается уменьшением работы выхода, зависящим от потенциала ионизации щелочного металла и степени покрытия им поверхности [12,13]. При малых покрытиях щелочные металлы адсорбируются в ионной форме и их адсорбция может приводить к частичному восстановлению окисла [14,15]. При покрытиях $\Theta > 0.5$ усиление диполь-дипольного отталкивания между адсорбированными частицами вызывает ослабление их связи с подложкой, и в результате деполаризации диполей происходит переход к нейтральной форме адсорбции [16,17].

Диаграмма уровней энергии электронов в адсорбционной системе Mo–O–Na представлена на рис. 6. ЭСД атомов Na может быть качественно объяснена в рамках модели Оже-стимулированной десорбции, которая была предложена для описания ЭСД атомов и ионов щелочных металлов с окисленного вольфрама [3,18] и использована для интерпретации ЭСД атомов K и Cs с окисленного молибдена [7,8]. Пусть первичный электрон создает вакансию на уровне кислорода 2s, которая заполняется электроном с уровня 2p кислорода, а соответствующий Оже-электрон нейтрализует адсорбированный ион Na^+ . Если положительный ион кислорода восстанавливает свой отрицательный заряд, захватывая электроны из подложки быстрее, чем атом натрия реионизуется, то отрицательный ион кислорода начинает отталкивать атом натрия в результате перекрытия их валентных орбиталей, и атом натрия покидает поверхность.

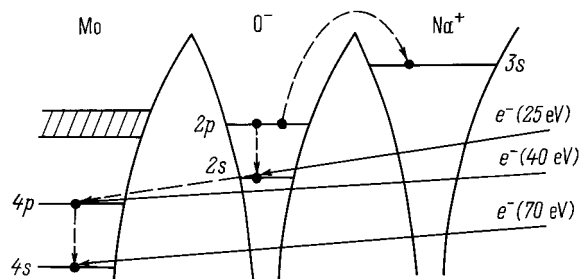


Рис. 6. Схема уровней энергии электронов в адсорбционной системе Mo–O–Na.

Дополнительные пороги появления атомов Na при $E_e \approx 40$ eV и $E_e \approx 70$ eV наиболее разумно связать с ионизацией уровней $4p$ и $4s$ молибдена. Хотя порог при $E_e \approx 40$ eV можно было бы приписать ионизации уровня $2p$ натрия [11], однако, тот факт, что дополнительные пороги при $E_e \approx 40$ eV и $E_e \approx 70$ eV наблюдаются также при ЭСД атомов K и Cs [7], указывает в пользу первого предположения. Наличие дополнительных порогов подразумевает, что существуют Оже-процессы с участием уровней $4p$ и $4s$ Mo, приводящие к нейтрализации адсорбированных ионов Na^+ . Заполнение вакансий на этих уровнях непосредственно электронами из валентной зоны вряд ли может вызвать эффективную нейтрализацию адсорбированных ионов Na^+ из-за слишком высокой энергии соответствующих Оже-электронов, что согласуется с отсутствием ЭСД атомов щелочных металлов с поверхности вольфрама, покрытого пленкой кремния [19]. Более вероятно, что нейтрализация ионов Na^+ и после ионизации остовных уровней молибдена происходит с помощью Оже-электронов с уровней $2p$ кислорода, которые образуются после заполнения вакансий на уровнях $2s$ кислорода, возникающих в результате межатомных Оже-распадов вакансий на уровнях молибдена. В этом случае положительный заряд на ионах кислорода должен возрастать с увеличением числа каскадных Оже-процессов, приводящих к заполнению вакансий на остовных уровнях, и, по-видимому, он возрастает при последовательном переходе от ионизации уровня $2s$ O к ионизации уровня $4p$ Mo и, наконец, к ионизации уровня $4s$ Mo. Соответственно время релаксации отрицательного заряда на кислороде [20] и вероятность реионизации атомов Na также увеличиваются в этом направлении [6]. Более плавный характер изменения выхода атомов Na при ЭСД в области ионизации уровней $4p$ - и $4s$ -молибдена (рис. 2) по сравнению с изменением выхода атомов Cs и K, по-видимому, связан с отсутствием резких спектральных особенностей в распределении плотности свободных состояний в монослое натрия и наличием таковых в монослоях цезия и калия [2]. Чем выше плотность свободных состояний в зоне проводимости, тем больше вероятность резонансных переходов с уровней $4p$ Mo и $4s$ Mo и, соответственно, выше интенсивность выхода атомов в области порогов при $E_e = 40$ eV и $E_e = 70$ eV. Суть этого явления в том, что электроны, возбужденные в зону проводимости, могут существенно увеличивать скорость релаксации отрицательного заряда на положительных ионах кислорода [8].

Средняя плотность свободных состояний в зоне проводимости для монослоя натрия значительно ниже, чем для монослоев цезия и калия [21], и поэтому дополнительные пороги для атомов Na, в отличие от дополнительных порогов для атомов Cs и K, наблюдаются только после осаждения некоторой критической концентрации, которая компенсирует увеличение времени релаксации заряда для положительных ионов кислорода. По-видимому, вероятность реионизации атомов Na уменьшается с уве-

личением концентрации адсорбированного натрия вследствие увеличения равновесного расстояния адсорбированного слоя натрия от поверхности. Это предположение подтверждается более высоким покрытием натрия необходимым, чтобы наблюдать дополнительный порог при 70 eV ($\Theta = 0.5$) по сравнению с порогом при 40 eV ($\Theta = 0.25$), а также отсутствием дополнительных порогов при ЭСД атомов Na из адслоя на окисле молибдена, где время релаксации заряда на положительном ионе кислорода должно быть значительно больше, чем для молибдена, покрытого монослоем кислорода [6].

Однако следует заметить, что уменьшение вероятности реионизации атомов Na с ростом Θ должно вызывать увеличение поперечного сечения ЭСД атомов Na, что не обнаружено в пределах точности измерений также, как в случае ЭСД атомов щелочных металлов с окисленного вольфрама [5] и атомов K и Cs с окисленного молибдена [7]. Возможно, что это связано с незначительным вкладом в ЭСД атомов Na от ионизации остовных уровней молибдена по сравнению с вкладом от ионизации уровней $2s$ O. Оценки показывают, что этот вклад не превышает нескольких процентов. В случае ионизации уровней $2s$ O постоянство вероятности реионизации атомов Na с ростом Θ объясняется независимостью структуры и положения связующего заряда между атомами щелочных металлов и подложки [6]. Однако, увеличение положительного заряда иона кислорода после Оже-распада вакансий на остовных уровнях молибдена по сравнению с его зарядом в случае Оже-распада вакансий на остовных уровнях $2s$ кислорода может изменять эту ситуацию, так как с изменением заряда на кислороде может происходить изменение формы потенциального барьера для туннельного перехода электронов от атома Na к иону кислорода. Изменение энергетического спектра валентных электронов подложки при адсорбции щелочного металла может также влиять на время релаксации электронных возбуждений, вызывающих электронно-стимулированные процессы. Например, было обнаружено сильное уменьшение поперечного сечения электронно-стимулированного разупорядочения кислорода на грани Mo (110) в области энергий электронов, соответствующих энергии ионизации уровня $4s$ Mo при адсорбции лития, причем никаких особенностей зависимости поперечного сечения разупорядочения кислорода от энергии электронов, связанных с ионизацией уровня $4p$ Mo замечено не было [22]. Спектр свободных состояний молибдена, покрытого монослоем кислорода, также весьма чувствителен к адсорбции щелочного металла, что демонстрирует переход от резонансного возбуждения ЭСД атомов K и Cs к нерезонансному возбуждению ЭСД атомов Na.

Можно предположить, что появление низкоэнергетических "хвостов" у энергораспределений атомов Na связано с перемещением атомов Na после их образования в направлении положительного иона кислорода [7,8]. Те атомы Na, которые до релаксации отрицательного заряда на кислороде успевают подойти достаточно близко к

поверхности, будут десорбироваться с большой кинетической энергией, а те, которые не успеют приблизиться к поверхности — с малой кинетической энергией. Очевидно, что протяженность "хвостов" должна возрастать с увеличением массы атомов, что и наблюдается при переходе от атомов Na к атомам Cs [7]. С ростом Θ увеличивается равновесное расстояние атомов Na от поверхности и, соответственно, возрастает протяженность "хвостов" энергораспределений, так как меньше атомов Na успевают приблизиться к поверхности за время релаксации заряда на кислороде. На окисле время релаксации заряда на кислороде достаточно велико и все атомы приобретают большую энергию: "хвосты" отсутствуют.

Другая возможность объяснить низкоэнергетические "хвосты" энергораспределений атомов Na и зависимость их протяженности от степени покрытия поверхности натрием может быть связана с наличием двух отталкивательных термов, на которые в результате электронного возбуждения адсорбционной системы переходят атомы Na. Эти термы могут быть связаны с различной степенью релаксации заряда на ионе кислорода, и, соответственно, одно из этих состояний является метастабильным. Так как "хвосты" в энергораспределениях появляются только при покрытиях натрия $\Theta > 0.125$ на молибдене, покрытом монослоем кислорода, уже при энергиях первичных электронов $E_e > 25$ eV, то, очевидно, что они вызываются электронными возбуждениями, связанными с ионизацией остовных уровней $2s$ кислорода и не являются следствием появления дополнительных порогов. Если крутизна двух отталкивательных термов отличается, то с ростом Θ из-за увеличения равновесного расстояния адатомов Na от поверхности должно происходить смещение энергораспределений атомов Na, вызванных возбуждением на разные термы, друг относительно друга, что приводит к увеличению протяженности "хвостов". Радиус положительного иона щелочного металла после его нейтрализации возрастает при переходе от натрия к цезию и, соответственно, протяженности "хвостов" энергораспределений атомов увеличиваются в этом же направлении. Вероятность реионизации атомов Na на метастабильном терме (с неполностью релаксированным зарядом кислорода) должна быть выше, чем на основном терме, и поэтому количество атомов Na в "хвостах" не превышает нескольких процентов от полного десорбированного количества. Однако, время жизни одноэлектронных возбуждений мало по сравнению с временем жизни многоэлектронных возбуждений и поэтому второе объяснение кажется менее вероятным.

Таким образом, впервые обнаружена адсорбционная система, для которой появление дополнительных порогов при ЭСД нейтральных частиц зависит от степени покрытия поверхности адсорбатом, причем в энергораспределениях нейтральных частиц появляются низкоэнергетические "хвосты", протяженность которых также зависит от степени покрытия поверхности.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-1.27).

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему настоящую работу (грант № 95-02-04081a).

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 1–2, 55 (1994).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **24**, 2, 349 (1982).
- [3] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **38**, 2, 609 (1996).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. *Surf. Sci.* **367**, 1, 113 (1996).
- [6] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **39**, 8, 1491 (1997).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **39**, 4, 758 (1997).
- [8] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **390**, 1–3, 146 (1997).
- [9] Э.Ф. Чайковский, Г.М. Пятигорский, Ю.Ф. Деркач. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38**, 2, 376 (1974).
- [10] Н.П. Васько, Ю.Г. Птушинский. *УФЖ* **13**, 2, 347 (1968).
- [11] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М. (1987). С. 567.
- [12] Е.В. Клименко, А.Г. Наумовец. *УФЖ* **27**, 11, 1674 (1982).
- [13] C.T. Campbell. *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1–2, 1 (1997).
- [14] K. Prabhakaran, D. Purdie, R. Casanova, S.A. Muryn, P.J. Hardman, P.L. Wincott, G. Thornton. *Phys. Rev.* **B45**, 6969 (1992).
- [15] R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, I. Ishizawa. *Surf. Sci.* **285**, 265 (1993).
- [16] A.W. Grant, C.T. Campbell. *Phys. Rev.* **B55**, 1844 (1997).
- [17] V.N. Ageev, N.D. Potekhina, B.V. Yakshinskii, M. Akbulut, T.E. Madey. *Phys. Rev.* **B54**, 8, R5271 (1996).
- [18] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. *Surf. Sci.* **194**, 1, 101 (1988).
- [19] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **32**, 3, 801 (1990).
- [20] P.J. Feibelman. *Surf. Sci.* **102**, L51 (1981).
- [21] E. Wimmer. *J. Phys.* **F13**, 2313 (1983).
- [22] A.G. Fedorus, V.V. Gonchar, A.V. Konash, E.V. Klimenko, A.G. Naumovets, I.N. Zasimovich. *Surf. Sci.* **251/252**, 846 (1991).