

01;02;11

О влиянии начального состояния адатомов на соотношение атомов и ионов в потоке распыляемых частиц

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
191194 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 22 декабря 1997 г.)

Изучена роль начального состояния адатомов в формировании зарядового состава потока распыленных частиц. Расчеты проделаны для атомов щелочных металлов, адсорбированных на поверхности вольфрама и испытывающих взаимное диполь-дипольное отталкивание. Показано, что с ростом поверхностной концентрации адатомов вероятность выхода положительных ионов уменьшается, причем учет начального состояния адатомов усиливает этот эффект.

1. Основной вопрос теории электронного обмена между распыленной частицей и металлической поверхностью [1–3] формулируется следующим образом, сохранит ли частица, покинувшая поверхность твердого тела в определенном зарядовом состоянии, т.е. в виде атома или иона, это состояние в процессе слета или будет иметь место перезарядка и атом превратится в ион, а ион — в атом? При этом вопрос о сечении возбуждения атомов или ионов не ставится и с этой точки зрения безразлично, под действием чего (ионной, электронной, нейтронной бомбардировки) произошло распыление. Вероятность поверхностной перезарядки описывается числом заполнения ушедшей на бесконечность частицы $\langle n(\infty) \rangle$, которое в данном контексте имеет следующий смысл: если $\langle n(\infty) \rangle = 1$, то поток распыленных частиц состоит только из атомов, при $\langle n(\infty) \rangle = 0$ имеем поток однократно заряженных положительных ионов, при $0 < \langle n(\infty) \rangle < 1$ в потоке содержатся как атомы, так и ионы. При этом предполагается, что на перезарядку работает лишь одна одноэлектронная орбиталь, что допустимо, когда в потоке присутствуют лишь атомы и ионы с зарядом $+1$. Обычно предполагают, что начальным состоянием частицы вообще можно пренебречь [1–3]. Аргументируют это следующим образом. В выражении для числа заполнения $\langle n(\infty) \rangle$ ушедшей на бесконечность распыленной частицы, имеющем вид

$$\begin{aligned} \langle n(\infty) \rangle = & \langle n(0) \rangle \exp \left[-2 \int_{t_0}^{\infty} dt' \cdot \Delta(t') \right] \\ & + \pi^{-1} \int d\omega \cdot f(\omega, T) \left| \int_{t_0}^{\infty} dt' \cdot (\Delta(t'))^{1/2} \right. \\ & \left. \times \exp \left\{ -i\varepsilon t' - \int_{t'}^{\infty} dt'' [i\varepsilon^*(t'') + \Delta(t'')] \right\} \right|^2 \quad (1) \end{aligned}$$

($\langle n(0) \rangle$ — заполнение частицы в момент распыления t_0 ; 2Δ — ширина квазиуровня, которая возникает вследствие конечности времени жизни электрона на распыляемой частице; $\varepsilon^* = \varepsilon + \Lambda$, где ε — положение уровня

ушедшей на бесконечность частицы, Λ — сдвиг квазиуровня вследствие взаимодействия с металлом; f — функция распределения Ферми; ω — энергетическая переменная; использована система единиц, где $\hbar = 1$), пренебрегают первым слагаемым, как раз и содержащим информацию о начальном заполнении частицы (так называемый "memory term"). Действительно, если предположить, что частица взаимодействует с подложкой в течение короткого промежутка времени τ и при этом полуширина квазиуровня остается приблизительно постоянной и равной Δ_0 , то первый член в правой части формулы (1) имеет вид

$$\langle n(0) \rangle \exp(-2\Delta_0\tau). \quad (2)$$

Положив $\tau = r_i/v$, где r_i — ионный радиус, v — нормальная (по отношению к поверхности) составляющая скорости частицы, найдем, что для $\Delta_0 = 1 \text{ eV}$ и $v = 10^6 \text{ cm/s}$ первый член имеет порядок 10^{-14} и может быть отброшен. В другом предельном случае, когда предполагается, что частица взаимодействует с поверхностью в течение всего процесса и при этом ширина квазиуровня уменьшается с удалением от поверхности экспоненциально, т.е.

$$\Delta(z) = \Delta_0 \exp(-2\gamma z) \quad (3)$$

(z — расстояние частицы от поверхности, $\gamma \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$ — характерная обратная длина, и $z = v(t - t_0)$, $v = \text{const}$), первый член имеет вид

$$\langle n(0) \rangle \exp(-\Delta_0/\gamma v) \quad (4)$$

и составляет величину порядка 10^{-7} . Таким образом, при скоростях порядка 10^6 cm/s первым членом уравнения (1) можно пренебречь.

Информация о начальном (адсорбированном) состоянии частицы содержится, однако, не только в первом члене выражения (1), но и во втором, а именно в функции сдвига квазиуровня Λ . Как правило, под Λ понимают гибридационный сдвиг, связанный с уширением Δ дисперсионными соотношениями. Можно, однако, под Λ

понимать и сдвиг квазиуровня за счет других взаимодействий, например взаимодействия электрона адатома с его изображением в металле [4–6] или диполь-дипольного отталкивания адатомов. Это последнее и будет предметом рассмотрения настоящей работы.

2. В работе [7] показано, что диполь-дипольное воздействие ионов, адсорбированных на металлической поверхности, на выделенный ион может быть описано эффективным полем, приводящим к смещению Λ_0 квазиуровня адатома

$$\Lambda_0 = \xi \cdot \Theta^{3/2}(1 - n), \quad \xi = 2e^2 l^2 N_{ML}^{3/2} A, \quad (5)$$

где $2l$ — плечо диполя, образованного зарядом иона и его изображением в металле; N_{ML} — концентрация адатомов в монослое (ML); $\Theta = N/N_{ML}$ — относительная концентрация адатомов (степень покрытия); e — заряд позитрона; $A \cong 9$ — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адсорбированного слоя.

Отметим, что подход, развитый в работе [7], справедлив, вообще говоря, лишь до покрытий, отвечающих минимуму работы выхода адсорбционной системы, так как не учитывает металлизации (см. ниже).

Число заполнения адсорбированного адатома $n \equiv \langle n(0) \rangle$ в рамках гамилтониана Андерсона–Ньюнса определяется самосогласованным образом из уравнения

$$n = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccotg} \frac{\Omega + \Lambda_0}{\Delta_0}, \quad (6)$$

где $\Omega = \phi - I$ (ϕ — работа выхода субстрата, I — потенциал ионизации адсорбируемого атома); здесь предполагается, что на адатоме не может находиться более одного электрона, т.е. образование отрицательных ионов здесь не рассматривается.

Для того чтобы, воспользовавшись уравнением (1), определить в потоке распыленных частиц статистические веса (или вероятности выхода) нейтралей (атомов) $P^0 = \langle n(\infty) \rangle$ и положительных ионов $P^+ = 1 - \langle n(\infty) \rangle$, необходимо задать зависимость сдвига квазиуровня улетающей частицы Λ от времени или, что эквивалентно, от расстояния. Положим, как это обычно делается [4–6],

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp(-\lambda z),$$

где λ — характерная обратная длина спада электрического потенциала поверхностной решетки диполей в направлении, перпендикулярном поверхности.

3. С целью анализа роли начального состояния адатома в формировании зарядового распределения распыленных частиц рассмотрим конкретную систему — атомы щелочного металла, адсорбированные на поверхности (110) вольфрама. Исходные данные и параметры, описывающие эту систему, приведены в таблице. Параметр l (половина плеча диполя) в формуле (5) брался равным полусумме ионного и атомного радиусов щелочного металла, значения которых приведены в [8] (там же приведены потенциалы ионизации атомов щелочных металлов). Такое определение l позволяет в первом приближении учесть то обстоятельство, что с ростом покрытия

Исходные данные и параметры модели

Параметры	Li	Na	K	Rb	Cs
$l, \text{Å}$	1.13	1.39	1.85	1.99	2.24
$d, \text{Å}$	3.02	3.66	4.53	4.84	5.24
ξ, eV	12.02	10.21	9.57	9.05	9.07
$N_{ML}^{-1} \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$	0.91	1.34	2.05	2.34	2.74
Ω_m, eV	-0.14	0.11	0.91	1.07	1.36
Δ_0, eV	2.16	1.47	0.96	0.84	0.72
Φ, eV	22.4	18.8	16.3	15.4	14.8

Θ щелочной металл из почти ионного состояния M^+ переходит в почти атомное M^0 , Полагали также, что $N_{ML} = d^{-2}$, где d приравнялось к расстоянию между ближайшими соседями в объеме щелочного металла. Значения d приведены в [9]. Работа выхода поверхности (110) вольфрама принята равной 5.25 eV [8]. Для оценки полуширины квазиуровня воспользуемся выражением, полученным в работе [10],

$$\Delta_0 = \frac{5\pi}{z_s} V_a, \quad (8)$$

где z_s — число ближайших соседей в объеме субстрата (для вольфрама $z_s = 8$); V_a — матричный элемент взаимодействия ближайших соседей в объеме щелочного металла, в качестве V_a возьмем универсальный матричный элемент Харрисона $V_{ss\sigma} = -1.32(\hbar^2/md^2)$, где m — масса электрона [11].

4. Перейдем теперь к определению зарядового состава потока распыленных частиц. Здесь необходимо отметить следующее обстоятельство. При расчете числа заполнения атома в адсорбированном состоянии в качестве работы выхода нужно, естественно, брать работу выхода металлической подложки, т.е. в нашем случае работу выхода для поверхности (110) W. Когда же частица слетает с поверхности, она "ощущает" уже работу выхода всей адсорбционной системы, т.е. работу выхода субстрата, покрытого пленкой щелочного металла. Именно эту работу выхода и нужно учитывать при расчете $\langle n(\infty) \rangle$ [10,12–14]. Как показано в работе [7], при адсорбции щелочных металлов на металлическом субстрате изменение работы выхода подложки $\Delta\phi$ в результате адсорбции есть

$$\Delta\phi = -\Phi \cdot \Theta \cdot (1 - n), \quad \Phi = 4\pi e^2 l N_{ML}.$$

Значения Φ приведены в таблице. Предполагая, что параметр Λ в выражении (7) равен 2γ в формуле (3), и переходя к пределу малых скоростей аналогично тому, как это проделано в работе [1], получим следующие выражения для $\langle n \rangle \equiv \langle n(\infty) \rangle$:

$$\text{а) } \bar{\Omega} \equiv \Omega + \Delta\phi > 0, \quad \langle n \rangle = \frac{c}{b} \exp\left(-\frac{\bar{\Omega}}{\varepsilon_0} b\right), \quad (10)$$

$$\text{б) } \bar{\Omega} \equiv \Omega + \Delta\phi < 0, \quad \langle n \rangle = 1 - \frac{c}{b^*} \exp\left(\frac{\bar{\Omega}}{\varepsilon_0} b^*\right). \quad (11)$$

Здесь

$$c = \Delta_0 / (\Delta_0^2 + \Lambda_0^2)^{1/2}, \quad b = \arctg(\Delta_0 / |\Lambda_0|),$$

$$b^* = \pi - b, \quad \varepsilon_0 = \gamma v. \quad (12)$$

Выражения (10) и (11) получены в предположении $\lambda = 2\gamma$, что соответствует одной и той же зависимости от координаты z как ширины квазиуровня адатома, так и величины диполь-дипольного потенциала. Вообще говоря, спад потенциала решетки диполей зависит от степени покрытия Θ . Действительно, если расстояние между ближайшими соседями в субмонослое адатомов равно a (при этом $\Theta = d^2/a^2$, где, как и ранее, d есть расстояние между ближайшими соседями в монослое), то затухание потенциала будет пропорционально $\exp(-gz)$, где $g = (2\pi/a)$ — наименьший по величине вектор обратной решетки. Таким образом, равенство $\lambda = 2\gamma$ переходит в $(\pi/a) = \gamma$. Принимая $\gamma \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$ [1], найдем, что условие $\lambda \cong 2\gamma$ выполняется для Θ порядка 1 (см. таблицу). Так как, однако, мы стремимся лишь выявить роль начального состояния адатомов в формировании зарядового состава потока распыленных частиц, обрезание дипольного потенциала на расстоянии z порядка 1 \AA не внесет качественных изменений в результаты расчетов.

5. Как следует из таблицы, все энергетические параметры модели (Ω , ξ , Δ_0 , Φ) плавно изменяются в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$. Поэтому мы ограничились расчетом лишь для двух крайних членов этого ряда. Мы выбрали ε_0 равным 0.5 и 1 eV, что соответствует скорости иона, равной 7.62 и $15.24 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$. При этом атомы (ионы) лития имеют соответственно кинетические энергии 105 и 420 eV, атомы (ионы) цезия — 2 и 4 keV (мы полагали $\gamma = 1 \text{ \AA}^{-1}$). Это — типичные энергии в экспериментах по распылению [15]. Как уже указывалось, теория [7] справедлива для покрытий $\Theta \leq 0.5$. Именно такие

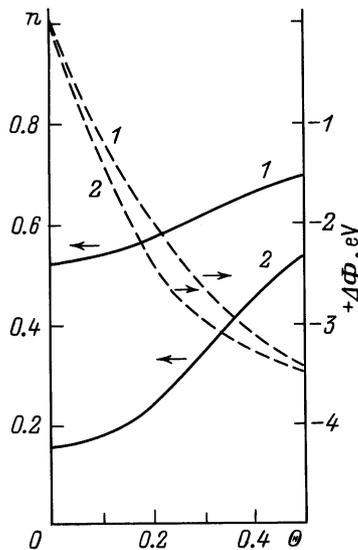


Рис. 1. Зависимость чисел заполнения адатома n (сплошные линии) и понижения работы выхода $\Delta\varphi$ (eV) (штриховые линии) от степени покрытия Θ : 1 — Li, 2 — Cs.

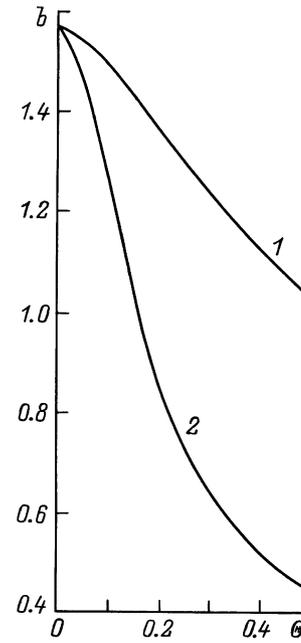


Рис. 2. Зависимость коэффициента b от степени покрытия. Обозначения те же, что на рис. 1.

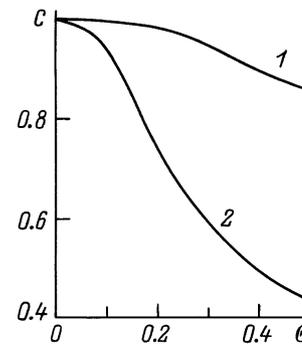


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для коэффициента c .

концентрации адатомов и были рассмотрены. Результаты расчетов представлены на рисунках.

На рис. 1 показаны зависимости чисел заполнения адатомов Li и Cs и соответствующие изменения работы выхода адсорбционной системы от степени покрытия Θ . Так как уровень адатома лития при нулевых покрытиях расположен ниже уровня Ферми подложки ($\Omega < 0$), число заполнения одиночного адатома лития больше 0.5. С ростом Θ адатом деполаризуется и число его заполнения растет. Квазиуровень адатома цезия первоначально расположен выше фермиевского. С ростом покрытия квазиуровень смещается вниз и пересекает уровень Ферми подложки, что и проявляется в более резкой зависимости $n(\Theta)$ для Cs, чем для Li. На крутизну зависимости $n(\Theta)$ влияет также то обстоятельство, что квазиуровень цезия уже.

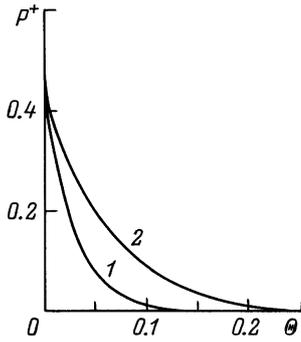


Рис. 4. Зависимость выхода P^+ ионов Li^+ от степени покрытия: $\varepsilon_0 = 0.5$ (1), 1 eV (2).

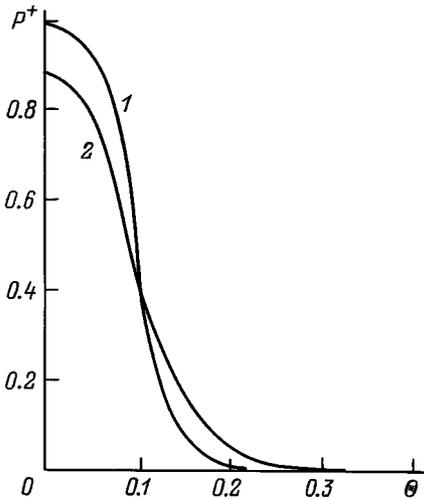


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для ионов Cs^+ .

На рис. 2 и 3 представлены коэффициенты b и c , входящие в выражения (10) и (11), в функции от степени покрытия. Уменьшение b с ростом Θ приводит к увеличению числа заполнения $\langle n \rangle$, т.е. к выходу нейтралей P^0 , и к соответствующему уменьшению вероятности выхода ионов P^+ , что и отражено на рис. 4, 5. Из сравнения зависимостей $b(\Theta)$ и $c(\Theta)$ следует, что отношение (c/b) с ростом покрытия возрастает. Это несколько компенсирует спад $n(\Theta)$. При $\Theta = 0$ или (что в данном случае эквивалентно) без учета начального состояния адатомов имеем $b = b^* = \pi/2$, $c = 1$. При этом выражения (10) и (11) переходят в известную формулу (30) работы [1].

Зависимость $P^+(\Theta)$ тем резче, чем меньше скорость слета иона. Для цезия $P^+(\Theta)$ изменяется от значений, близких к 1, до нулевых, тогда как для лития — приблизительно от 0.5 до 0. Такое различие $P^+(\Theta)$ для Li и Cs связано с соответствующей разницей в положении квазиуровня относительно уровня Ферми металла. Характер зависимости $P^+(\Theta)$ определяется в основном зависимостью работы выхода от степени покрытия. Учет начального состояния приводит к определенным количественным поправкам (см. ниже).

Отметим, что выражения (10) и (11) являются асимптотическими и испытывают разрыв при степени покрытия, определяемой уравнением $\Omega(\Theta) = 0$. В точке Θ две ветви функции $n(\Theta)$ должны быть сшиты. При этом

$$n(\hat{\Theta}) = \frac{1}{2} \left[1 + c \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{b^*} \right) \right]. \quad (13)$$

Для цезия $\hat{\Theta} \cong 0.11$, что даст $n(\hat{\Theta}) \cong 0.6$, $P^+ \cong 0.4$.

На рис. 6 представлена зависимость разности $\Delta P^+ \equiv P_0^+ - P^+$ (где P_0^+ — вероятность выхода ионов без учета начального состояния адатомов) от степени покрытия для цезия. Из рис. 6 следует, что учет начального состояния приводит к уменьшению вероятности выхода ионов щелочных металлов (и увеличивает выход нейтралей), причем ΔP^+ тем больше, чем выше скорость распыляемого иона. Для лития зависимости $\Delta P^+(\Theta)$ аналогичны, но разность $\Delta P^+ \cong 0.01$.

Область концентраций адатомов $\Delta\Theta$, в которой существенно изменяются вероятности выхода нейтралей и ионов, определяется неравенством

$$-1 < \frac{\Omega + \Delta\phi}{\varepsilon_0} < 1, \quad (14)$$

т.е.

$$\Delta\Theta \equiv \Theta_1 - \Theta_2 = \frac{\varepsilon_0}{\Phi} \left[\frac{1}{1 - n(\Theta_1)} - \frac{1}{1 - n(\Theta_2)} \right]. \quad (15)$$

Следовательно, именно начальное состояние адатомов определяет ширину области изменения $P^0(\Theta)$ и $P^+(\Theta)$.

В настоящей работе мы не учитывали кулоновский сдвиг квазиуровня адатома

$$\delta\Omega = e^2/4l, \quad (16)$$

вызванный силами изображения. Для литиевого покрытия $\delta\Omega \cong 3.19$ eV, что переводит квазиуровень адатома Li из положения под уровнем Ферми вольфрама в положение над ним. Тогда и для лития зависимость вероятности выхода положительных ионов от степени покрытия $P^+(\Theta)$ будет аналогична той, что имеет место для цезия (рис. 5). Кулоновский сдвиг для квазиуровня адатома цезия есть $\delta\Omega \cong 1.61$ eV, что качественно не меняет зависимость $P^+(\Theta)$.

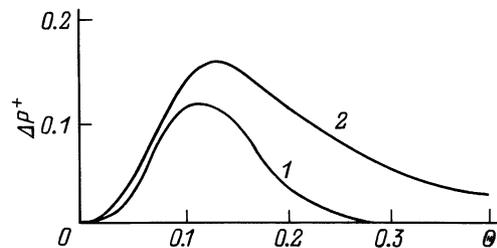


Рис. 6. Разница между выходом ΔP^+ ионов Cs^+ при учете начального состояния адатомов (R^+) и без него (P^+)* в функции от степени покрытия: $\varepsilon_0 = 0.5$ (1), 1 eV (2).

Таким образом, в настоящей работе мы оценили роль начального состояния в формировании зарядового состава потока распыленных атомов. Оказалось, что при адсорбции щелочных металлов на поверхности (110) W для определенной концентрации адатомов учет начального состояния важен. Так, для цезия такой учет приводит к подавлению вероятности выхода ионов в среднем на 15% (рис. 6), что существенно.

Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] *Brako R., News D.M.* // Surf. Sci. Rep. Prog. Phys. 1989. Vol. 52. N 3. P. 655–697.
- [2] *Nourtier A.J.* // Phys. (France). 1989. Vol. 50 N 2. P. 311–359.
- [3] *Los J., Geerling J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. Vol. 190. N 3. P. 133–190.
- [4] *Lang N.D.* // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 4. P. 2019–2026.
- [5] *Brako R., News D.M.* // Surf. Sci. 1981. Vol. 108. N 1. P. 253–270.
- [6] *Clinton W.L., Pal S.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 1. P. 15–20.
- [7] *Muscat J.P., News D.M.* // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 15. P. 2630–2644.
- [8] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [9] *Kittel Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 729 с.
- [10] *Sulston K.W., Amos A.T., Davison S.G.* // Prog. Surf. Sci. 1987. Vol. 26. N 1–4. P. 63–74.
- [11] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 6. P. 2273–2279.
- [12] *Sulston K.W., Amos A.T., Davison S.G.* // Surf. Sci. 1989. Vol. 224. N 3. P. 543–558.
- [13] *Nakanishi H., Kasai H., Okiji A.* // Surf. Sci. 1987. Vol. 197. N 3. P. 515–527.
- [14] *Nakanishi H., Kasai H., Okiji A.* // Surf. Sci. 1989. Vol. 216. N 2. P. 249–262.
- [15] *Баранов И.А., Мартыненко Ю.В., Цепелевич С.О., Явлинский Ю.Н.* // УФН. 1988. Т. 156. Вып. 3. С. 477–511.