

01;11

О природе гипертермической поверхностной ионизации

© В.Н. Агеев, С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 23 марта 1999 г.

На основании модели электронно-стимулированной десорбции предложена простая теория гипертермальной поверхностной ионизации (ГПИ) атомов на металлических и полупроводниковых субстратах. Получена зависимость потока ионов от кинетической энергии рассеиваемых атомов в области порога ионизации.

Явление поверхностной ионизации в условиях теплового равновесия хорошо изучено и широко применяется для получения ионных токов [1–3]. Когда атом или молекула сталкиваются с поверхностью металла, поток ионов J_i , покидающих поверхность, определяется формулами Саха–Ленгмюра: поток положительных ионов J^+ пропорционален $\exp[(\phi - I)/k_B T_s]$, где ϕ — работа выхода, I — энергия ионизации атома (молекулы), k_B — постоянная Больцмана, T_s — температура поверхности. Для отрицательных ионов $J^- \propto \exp[(A - \phi)/k_B T_s]$, где A — сродство к электрону. Если, однако, нейтральные частицы (нейтрали) падают на поверхность со сверхтепловой скоростью, ионная составляющая рассеянного потока оказывается гораздо больше, чем это предписывается теорией Саха–Ленгмюра. С ростом кинетической энергии падающих нейтралей выход ионов возрастает [4–9]. Это явление называется гипертермической поверхностной ионизацией (ГПИ). В настоящей работе предлагается простая аналитическая модель ГПИ, основанная на приближении Мензеля–Гомера–Редхеда (МГР) [10,11] к описанию ренеитализации покидающих металлическую поверхность ионов. Рассмотрим нейтральную частицу, падающую на поверхность металла с кинетической энергией E_{in} . Если при столкновении с поверхностью не происходит перехода электрона с частицы на металл (или с металла на частицу), рассеянная частица остается в нейтральном состоянии и покидает поверхность с той же кинетической энергией E_{in} при условии, что рассеяние упругое. Если, однако, в результате

столкновения подобный переход электрона имеет место, положительный (отрицательный) ион удаляется от поверхности с кинетической энергией, величина которой может быть определена из закона сохранения энергии:

$$E(z) = E_{in} - \frac{e^2}{4z^*} + \frac{e^2}{4z}, \quad (1)$$

где z — расстояние от поверхности до уходящего однозарядного иона; z^* — точка поворота, в которой, по предположению, и происходит ионизация нейтрала; e — заряд позитрона. Из (1) следует, что пороговая энергия E^* , т.е. энергия, достаточная для того, чтобы родившийся ион смог покинуть поверхность, равна

$$E^* = e^2/4z^*. \quad (2)$$

В соответствии с приближением МГР [10,11] вероятность P_i ухода положительного (отрицательного) иона с поверхности, не будучи нейтрализованным электронами металла (не передав лишний электрон металлу), есть

$$P_i = \exp \left[- (2/\hbar) \int_{z^*}^{\infty} dz \frac{\Gamma(z)}{v(z)} \right], \quad (3)$$

где \hbar — постоянная Планка. Полуширина квазиуровня иона Γ равна

$$\Gamma(z) = \Gamma^* \exp[-2\gamma(z - z^*)], \quad (4)$$

где Γ^* — полуширина квазиуровня в точке поворота, γ — характерная обратная длина взаимодействия [12]. Нормальная скорость иона

$$v(z) = \sqrt{2E(z)/M}, \quad (5)$$

где M — масса иона.

Подставляя (5) в (3), получим

$$\begin{aligned} P_i &= \exp(-C \cdot S), \\ C &= 2\sqrt{2M} \cdot (\Gamma^*/\hbar e Q) \cdot \exp(\alpha) \cdot (z^*)^{3/2}, \\ S(\varepsilon, \alpha) &= \int_1^{\infty} dx \exp(-\alpha x) \cdot \sqrt{x/(\varepsilon x + 1)}, \\ \alpha &\equiv 2\gamma z^*, \quad x \equiv z/z^*, \quad \varepsilon \equiv (E_{in} - E^*)/E^*. \end{aligned} \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что в пределе высоких энергий ($\varepsilon \gg 1$)

$$S(\varepsilon, \alpha) \cong \alpha^{-1} \exp(-\alpha) \cdot \varepsilon^{-1/2}, \quad (7)$$

что находится в полном соответствии с теорией перезарядки частиц с энергией порядка нескольких десятков eV на металлической поверхности [12,13], где показано, что вероятность ухода иона пропорциональна $\exp(-\text{const}/v)$. В пределе низких (близких к пороговой) энергий ($\varepsilon \ll 1$) можно показать, что

$$S(\varepsilon, \alpha)_{\varepsilon \rightarrow 0} \cong \alpha^{-3/2} \left[\Gamma(3/2, \alpha) - \frac{\varepsilon}{2} \cdot \Gamma(5/2, \alpha) \right], \quad (8)$$

где $\Gamma(i, j)$ — неполная гамма-функция [14]. Таким образом, в низкоэнергетическом пределе находим

$$P_i = P_i^* \cdot \bar{P}_i, \quad (9)$$

$$P_i^* \cong \exp \left[-\sqrt{M} \cdot \frac{\Gamma^*}{\hbar e \gamma^{3/2}} \cdot f(3/2, \alpha) \right],$$

$$\bar{P}_i \cong \exp \left[\sqrt{M} \cdot \frac{\Gamma^*}{\hbar e \gamma^{3/2}} \cdot f(5/2, \alpha) \cdot \frac{\varepsilon}{2} \right],$$

где $f(i, \alpha) = \exp(\alpha) \cdot \Gamma(i, \alpha)$. Для $\alpha > 2$, что является общим случаем, так как $\gamma \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$, $z^* \geq 1 \text{ \AA}$ [4,12,13], $f(3/2, \alpha) \cong \sqrt{\alpha}$, $f(5/2, \alpha) \cong (\alpha + 3/2)\sqrt{\alpha}$.

Из теории перезарядки при рассеянии атомов на поверхности металла [12,13,15] известно, что существует некоторое критическое расстояние между атомом и поверхностью z_c , при котором атомный уровень E_a пересекает уровень Ферми E_F , — разделяющая область высокой ($z < z_c$) и низкой ($z > z_c$) вероятности ионизации. Величина z_c для рождения положительного иона может быть определена из уравнения

$$\phi - I + e^2/4z_c = 0. \quad (10)$$

Для отрицательного иона аналогичное уравнение имеет вид

$$\psi - A - e^2/4z_c = 0. \quad (11)$$

Ясно, что введенная нами точка поворота и ионизации z^* должна удовлетворять условию $z^* \leq z_c$.

Экспериментальные данные (I , ϕ , E^* , eV; ξ_i , eV $^{-1}$) и результаты расчета (r^* , r_c , Å; Γ^* , eV)

Величина	Бензин/рений	Антрацен/алмаз	N(C ₂ H ₄) ₃ N/Pt(111)	
			чистая Pt	окисленная Pt
I	8.82	7.55	7.25	
ϕ	7.2	6.1	5.7	5.9
E^*	3	3	2	2
ξ_i	3.94	4.14	9.21	6.14
r^*	1.20	1.20	1.80	1.80
r_c	2.22	2.48	2.32	2.67
Γ^*	0.11	0.08	0.09	0.06

Для анализа экспериментальных данных по ГПИ мы определим величину энергетической зависимости логарифма ионного тока в низкоэнергетическом пределе

$$\xi_i = (\partial \ln J_i / \partial E_{in})_{E_{in} \rightarrow E^*}. \quad (12)$$

Так как $J_i \propto P_i$, только сомножитель \bar{P}_i из (9) дает вклад в ξ_i . Получим

$$\xi_i = \sqrt{M} \frac{\Gamma^*}{2\hbar e E^* \gamma^{3/2}} \cdot f(5/2, \alpha). \quad (13)$$

Экспериментальные данные по ГПИ будем рассматривать следующим образом. Будем брать из эксперимента пороговую энергию E^* и находить из нее точку ионизации (поворота) z^* , пользуясь соотношением (1). Далее, найдя критическую точку z_c из уравнения (10) или (11), определим, удовлетворяют ли найденные значения неравенству $z^* \leq z_c$. Следующий шаг — определение значения полуширины атомного квазиуровня Γ^* из линеаризованного вблизи пороговой энергии экспериментального значения наклона ξ_i логарифмической кривой выхода ионов.

В таблице представлены результаты анализа экспериментов по ГПИ молекул бензина на окисленной поверхности рения [9], антрацена на поверхности алмаза [5,6] и N(C₂H₄)₃N на чистой и окисленной поверхности (111) платины [8]. Из таблицы следует, что во всех рассмотренных случаях $z^* \leq z_c$. Значения Γ^* также представляются вполне разумными: в работе [4], где изучалась ГПИ атомов щелочных металлов

на поверхности Si(111), получены значения полуширины квазиуровня порядка десятых долей eV при адсорбции калия на графите — 0.1 eV [16].

Таким образом, в настоящей работе предложено простое аналитическое выражение для описания ГПИ. Более высокий выход ионов при ГПИ по сравнению с поверхностной ионизацией частиц, находящихся в тепловом равновесии с твердым телом, заключается в том, что в первом случае энергия падающих частиц $E_{in} \gg k_B T_s$. С ростом кинетической энергии E_{in} скорость удаляющегося от поверхности иона возрастает, и вероятность его ухода на бесконечность P_i , избежав нейтрализации, увеличивается. Можно показать, что этот эффект в определенной мере ослабляется возрастанием уширения квазиуровня Γ^* в точке поворота z^* , так как падающий атом будет ближе подходить к поверхности. С другой стороны, однако, уменьшение величины z^* приводит к возрастанию вероятности ионизации.

Для практических целей удобно использовать для ионного тока выражение

$$J_i \propto \exp(-C_1 + C_2 \varepsilon), \quad (14)$$

где $C_1 = -\ln P_i^*$, $C_2 = (1/\varepsilon) \ln \bar{P}_i$ (см.(9)).

Авторы признательны У.Х. Расулеву за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] *Ionov N.I.* // Prog. Surf. Sci. 1972. V. 1. N 2. P. 237–288.
- [2] *Зандберг Э.Я., Ионоу Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [3] *Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya.* // Prog. Surf. Sci. 1988. V. 28. N 1. P. 181–205.
- [4] *Bu Y., Greene E.F., Stewart D.K.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 6. P. 3899–3908.
- [5] *Danon A., Amirav A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 14. P. 5549–5562.
- [6] *Danon A., Amirav A.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes. 1990. V. 96. N 1. P. 139–167.
- [7] *Danon A., Vardi A., Amirav A.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. N 16. P. 2038–2041.
- [8] *Amirav A.* // Organic Mass Spectrometry. 1991. V. 26. N 1. P. 1–17.
- [9] *Kishi H., Fujii T.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 28. P. 11153–11158.

- [10] *Menzel D., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 4. P. 1164–1165.
- [11] *Redhead P.A.* // Can. J. Phys. 1964. V. 42. N 5. P. 886–905.
- [12] *Brako R., News D.M.* // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. N 3. P. 655–697.
- [13] *Los J., Geerlings J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. N 3. P. 133–190.
- [14] *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов. М.: Наука, 1971. 1108 с.
- [15] *Clinton W.L., Pal S.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 15. P. 15–20.
- [16] *Sandell A., Hforstram O., Nilsson A., Bruhwiler P.A., Eriksson O., Bennich P., Rudolf P., Wills J.M., Johansson B., Martensson N.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. N 26. P. 4994–4997.