

Об изотопическом эффекте в релаксационной модели электронно-стимулированной десорбции

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 23 октября 1997 г.)

В рамках релаксационной модели исследована зависимость выхода ЭСД ионов от их массы. Обсуждается влияние короткодействующего отталкивания электронных оболочек на изотопический эффект. Показано, что с ростом некулоновской начальной скорости изотопический эффект подавляется.

Изотопическим эффектом в электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) называется зависимость выхода ЭСД ионов q от их массы M [1,2]. В традиционной модели ЭСД Мензеля–Гомера–Редхеда (МГР) [3,4] изотопический эффект определяется зависимостью от массы вероятности F того, что в процессе десорбции ион не будет ренейтрализован электронами металлического субстрата: $F \propto \exp(-M^{1/2}\text{const})$. В релаксационной модели [1], где десорбция связывается с существованием на поверхности локального электрического поля, изотопический эффект проявляется как зависимость от M критического времени t_c , т.е. времени, в течение которого локальное поле подложки должно разогнать десорбируемый ион, обеспечивая тем самым его уход на бесконечность [5,6]. Здесь мы исследуем этот эффект подробно.

1. Изотопический эффект при кулоновском распаде адсорбционной системы

Сущность релаксационной модели заключается в следующем [1,5,6]. Под воздействием внешних бомбардирующих электронов (или фотонов) хемосорбционная связь между адатомом 2 и поверхностным атомом 1 разрушается по механизму Кноутека–Файбельмана [7,8] (атом 1 может быть атомом подложки или, например, фрагментом адсорбированной двухатомной молекулы [5,6]). При этом электроны перераспределяются таким образом, что между ионами 1 и 2 возникает кулоновское отталкивание. Ион 2 начинает ускоряться в поле иона 1. В некоторый момент времени двухдырочное состояние на ионе 1 распадается, и ускоряющее локальное поле исчезает. Если к этому моменту ион 2 набрал кинетическую энергию, достаточную для преодоления притяжения, создаваемого силами изображения иона 2 в металлической подложке, он десорбируется. В противном случае ион 2 вновь вернется на поверхность. Аналитическая теория такого процесса приведена в работах [5,6].

Если десорбция осуществляется только под действием кулоновских сил, а короткодействующим отталкиванием электронных оболочек в момент разрыва адсорбционной связи можно пренебречь (см. обсуждение этого вопроса

в работе [9]), то вероятность f_E обнаружить ЭСД ион с энергией E определяется следующими выражениями: а) при $E \rightarrow E_{\min} = 0$

$$f_E = \exp\left[-\frac{t_c}{\tau} \sqrt{1 + (2E/V)}\right],$$

$$t_c = r\sqrt{M}[2V/W(2W - V)]^{1/2}; \quad (1)$$

б) при $E \rightarrow E_{\max} = (W - V)/2$

$$f_E = \exp\left\{-\frac{r}{2\tau} \sqrt{M}[W/E_{\max}(E_{\max} - E)]^{1/2}\right\}. \quad (2)$$

Здесь r — начальное положение десорбируемого иона 2 относительно поверхности металла, τ — время жизни двухдырочного состояния на ионе 1 ($\tau \cong 10^{-14}$ с),

$$W = \frac{4z_1z_2e^2d}{r^2}, \quad V = \frac{z_2^2e^2}{2r}, \quad (3)$$

$z_{1,2}$ — заряды ионов 1 и 2 в момент разрыва связи d — положение иона 1 относительно металлической поверхности (см. [5,6]), e — заряд позитрона. Отметим, что W представляет собой удвоенное значение энергии диполь-дипольного отталкивания (в момент разрыва связи) иона 2 со стороны диполя, образованного ионом 1 и его изображением в металле. Параметр V есть удвоенное значение энергии взаимодействия иона 2 с его изображением в металле в начальный момент.

Энергетическое распределение ЭСД ионов $dN(E)/dE \equiv \rho_E$ может быть представлено в виде [10]

$$\rho_E = C\sqrt{E - E_{\min}} f_E, \quad (4)$$

где C — нормировочная константа с размерностью $(\text{eV})^{-3/2}$. Выход ЭСД ионов q есть

$$q = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \rho_E dE. \quad (5)$$

Подставляя (1) и (4) в (5), получим приближенно (см. Приложение)

$$q = CA\theta^{-3/2} \exp(-\theta)R,$$

$$R = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi(\sqrt{\theta u}) - \sqrt{\theta u} \exp(-\theta u) \right],$$

$$\theta = t_c/\tau, \quad u = (W/V)^{1/2} - 1. \quad (6)$$

Здесь A — коэффициент с размерностью $(eV)^{3/2}$ (см. Приложение), Φ — интеграл вероятности [11]. Так как t_c и, следовательно, θ пропорциональны \sqrt{M} (см. формулу (1)), то увеличение массы изотопа приводит к уменьшению выхода ЭСД ионов. (Отметим, что параметр u всегда положителен. Действительно, как показано в работе [5], необходимым условием десорбции является выполнение неравенства $z_1 > z_{1c} \equiv z_2 r/8d$, что соответствует неравенству $(W/V) > 1$).

Рассмотрим теперь изменение выхода ЭДС ионов δq при изменении их массы, $M \rightarrow M + \delta M$. Будем при этом полагать, что $\eta \equiv \delta M/M \ll 1$. Тогда в первом порядке по η получим

$$\frac{\delta q}{q} \cong \frac{\eta}{2} \left[-\frac{3}{2} - \theta + (\theta u)^{3/2} \exp(-\theta u) R^{-1} \right]. \quad (7)$$

Рассмотрим простые частные случаи. При $\sqrt{\theta u} \ll 1$

$$q \cong CA \frac{2}{3} u^{3/2} \exp(-\theta), \quad \delta q/q \cong -\frac{1}{2} \eta \theta. \quad (8)$$

При $\sqrt{\theta u} \gg 1$.

$$q \cong CA \frac{\sqrt{\pi}}{2} \theta^{-3/2}, \quad \delta q/q \cong -\frac{1}{2} \eta \left(\theta + \frac{3}{2} \right). \quad (9)$$

Таким образом, при увеличении параметра θu относительное уменьшение (при $\eta > 0$) выход ЭСД ионов возрастает и, следовательно, проявление изотопического эффекта усиливается.

2. Влияние короткодействующего отталкивания электронных оболочек на изотопический эффект

В ряде случаев в релаксационной модели ЭСД необходимо учитывать не только кулоновский коллапс адсорбционной системы, но и вклад короткодействующего отталкивания $V_{\text{тер}}$ электронных оболочек ионов 1 и 2 [9,12]. Так, например, учет $V_{\text{тер}}$ необходим при реверсивном механизме десорбции по Антоневицу [13], что показало теоретическое исследование [12,14] температурной зависимости выхода ЭСД ионов щелочных металлов с поверхности вольфрама и иридия, покрытой пленкой кремния [15–17].

В работах [9,12] было показано, что вклад $V_{\text{тер}} = B \exp[-b(z-r)]$ (z — координата, b — характерная обратная длина) в десорбцию ионов можно учесть, введя

в уравнение движения в качестве начального условия ненулевую начальную скорость

$$v = \sqrt{2B/M}. \quad (10)$$

Анализ [9,12] показывает, что при выполнении неравенства

$$Mv^2 > V \quad (11)$$

(когда кинетическая энергия, приобретенная ионом 2 в результате расталкивания его оболочки и оболочки иона 1, превышает энергию взаимодействия его заряда z_2 с зарядом изображения $(-z_2)$), ион 2 уходит на бесконечность, и уже нет необходимости разгонять его дипольным полем, создаваемым ионом 1 и его изображением. Таким образом, значение скорости $v^* = \sqrt{V/M}$ естественным образом разделяет режимы малых ($v < v^*$) и больших ($v > v^*$) начальных скоростей.

Рассмотрим область малых скоростей с дополнительным условием

$$Mv^2 \ll W(2W - V)/2V. \quad (12)$$

Тогда можно показать, что вероятность f_E (здесь и ниже тильдой обозначены величины, относящиеся к случаю $v \neq 0$) обнаружить ЭСД ион с энергией E имеет вид

$$\tilde{f}_E \cong f_E K, \quad (13)$$

где вероятность f_E для случая $v = 0$ дается формулами (1) или (2), а

$$K = \exp \left[M \frac{2vr}{\tau(2W - V)} \right], \quad (14)$$

или с учетом выражения (10),

$$K = \exp \left[\sqrt{M} \frac{2r\sqrt{2B}}{\tau(2W - V)} \right]. \quad (15)$$

Выражение (13) получено в низшем (линейном в показателе экспоненты) приближении по v . Теперь легко показать, что выход ЭСД ионов \tilde{q} есть

$$\tilde{q} = qK, \quad (16)$$

$$\frac{\delta \tilde{q}}{\tilde{q}} = \frac{\delta q}{q} + \frac{\eta}{2} \ln K, \quad (17)$$

где $\delta q/q$ дается выражением (7). Поскольку $\delta q/q < 0$ (см. (8), (9)), а второе слагаемое в правой части (17) положительно (при $\eta > 0$), величина изотопического эффекта убывает. Более того, для случая $\sqrt{\theta u} \ll 1$ (см. (8)) при выполнении неравенства $B > V[1 - (V/2W)]$ второй член в выражении (17) превосходит по величине первый и отношение $\delta \tilde{q}/\tilde{q}$ становится положительным. Отметим, что в области малых скоростей энергетическое распределение ЭСД ионов начинается от $E_{\text{min}} = 0$ и простирается до $E_{\text{max}} = (Mv^2 + W - V)/2$ [9,12]. Таким образом, с ростом начальной скорости ширина энергетического распределения ЭСД ионов возрастает.

Перейдем к области больших скоростей, удовлетворяющих неравенству, обратному неравенству (11). В данном случае энергораспределение ЭСД ионов сосредоточено в интервале от $E_{\min} = (Mv^2 - V)/2$ до $E_{\max} = (Mv^2 + W - V)/2$ [9,12]. С ростом начальной скорости энергораспределение сдвигается в область высоких энергий. При этом его ширина остается постоянной, равной $W/2$. Анализ [12] показывает, что при $E \rightarrow E_{\min}$ вероятность \tilde{f}_E имеет следующий вид:

$$\tilde{f}_E = \exp\left(-\frac{r}{v\tau} \frac{2E + V - Mv^2}{2W}\right) \quad (18)$$

что дает $\tilde{f}_E = 1$ при $E = E_{\min}$. С другой стороны, при $v \rightarrow \infty$ и $E \rightarrow E_{\max}$ вероятность \tilde{f}_E также стремится к 1 (см. формулу (2)). Тогда с учетом (4) и (5)

$$\tilde{q} = \frac{2}{3}C(W/2)^{3/2}. \quad (19)$$

Это выражение, полученное в предположении $v \rightarrow \infty$, справедливо для любых значений начальных скоростей, удовлетворяющих критерию $Mv^2 > V$, что следует из простых физических соображений: каждый ион, получивший любую скорость $v > v^* = \sqrt{V/M}$, уйдет на бесконечность, преодолев потенциал сил изображения. Ясно также, что при этом изотопический эффект отсутствует.

3. Численные оценки

Для иллюстрации рассмотрим увеличение выхода ионов Li_6^+ по сравнению с ионами Li_7^+ из субмонослойного слоя лития, адсорбированного на поверхности монослоя кремния, нанесенного на вольфрамовую подложку (Li-Si/W). Эта система исследовалась в работах [15-17]. Теоретические оценки параметров модели для такой системы приведены в работе [12]. Параметр d (половина плеча диполя, образованного ионом 1, в качестве которого здесь выступает кремний, и его изображением), входящий в формулу (3), принимается равным атомному радиусу Si: $d = 1.17 \text{ \AA}$. Начальное положение иона лития (относительно поверхности вольфрама) $r = 2d + r_i(\text{Li})$, где последнее слагаемое обозначает ионный радиус лития, равный 0.68 \AA . По оценкам работы [12] заряд возникающего вследствие бомбардировки внешними электронами иона Si^+ есть $z_1 \cong 1.13$. Тогда, учитывая, что $z_2 = 1$, получим $W = 8.35 \text{ eV}$ и $V = 2.38 \text{ eV}$, что дает $u = 0.87$ (см. (6)). Для изотопа Li_7 критическое время $t_c = 1.65 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Принимая приведенное в [12] значение $\tau = 4.84 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, получим $\theta = 0.34$. Подставляя найденные значения параметров в формулу (7) и учитывая, что $\eta = (6-7)/7 \cong -0.14$, получим $(\delta q/q) \cong 0.11$. К сожалению, в работах [15-17] изотопический эффект не исследовался. Однако для сходной системы литий — окисленный вольфрам, изучавшийся в работе [18], найдено, что $q(\text{Li}_6^+)/q(\text{Li}_7^+) = 1.2 \pm 0.1$, т.е. $(\delta q/q) = 0.1 \div 0.3$. Таким образом, наша оценка вполне разумна.

Для оценки влияния начальной скорости на изотопический эффект рассмотрим десорбцию ионов Na^+ из системы Na-Si/W при облучении ее электронами с энергией 100 eV [16]. Как показано в работах [16,14], в данном случае десорбция происходит по реверсивному механизму, когда учет короткодействующего отталкивания, по-видимому, необходим. В соответствии с оценками работы [14] начальная скорость $v = 0.14 \cdot 10^4 \text{ m/s}$, эффективное время жизни двухдырочного состояния на ионе кремния $\tau = 0.56 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, $z_1 = 1$, $d = 1.17 \text{ \AA}$, $r = 3.26 \text{ \AA}$, $W = 6.34 \text{ eV}$, $V = 2.21 \text{ eV}$. При этом получаем $t_c = 4.11 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, $\theta = 7.35$, $u = 0.69$. В качестве изотопа возьмем Na_{22} — наиболее долгоживущий изотоп натрия [19]. Подставляя найденные значения в формулу (17), получим $(\delta q/q) = 0.19$, $(\eta/2) \ln K = -0.04$ и, следовательно, $\delta \tilde{q}/\tilde{q} = 0.15$. Отсюда следует, что даже малые начальные скорости (в нашем примере начальная скорость соответствует энергии иона натрия, равной 0.23 eV , что значительно меньше потенциалов W и V) существенно влияют на изотопический эффект.

Автор признателен В.Н. Агееву и Н.Д. Потехиной за стимулирующую дискуссию.

Работа выполнена в рамках программы "Атомные поверхностные структуры".

Приложение

Интеграл (5) с f_E , определенной (1), сводится к выражению

$$q = \frac{C}{\sqrt{2}}(V)^{3/2} \int_1^a y\sqrt{y^2-1}e^{-\theta y} dy, \quad (\text{П1})$$

где $a = (W/V)^{1/2}$ и $\theta = t_c/\tau$. Интеграл (П1) точно не вычисляется. Однако в подынтегральном выражении наибольшее изменение в области интегрирования испытывают, в общем случае, функции $\exp(-\theta y)$ и $\sqrt{y^2-1}$. Более плавно меняющуюся функцию $y\sqrt{y^2+1}$ можно соответствующим образом усреднить и вынести из под интеграла. Тогда получим

$$q = CA \int_0^u \sqrt{\xi} e^{-\theta \xi} d\xi, \quad (\text{П2})$$

где $u = (W/V)^{1/2} - 1$. Коэффициент A при оценке интеграла по минимуму (по нижнему пределу) равен $(V)^{3/2}$, при оценке по максимуму (по верхнему пределу) $A = (V)^{3/2}(W/V)^{1/2}[(W/V)^{1/2} + 1]^{1/2}$. Интеграл в выражении (П2) берется по частям. В результате получаем формулу (6). Отметим, что, как и в предыдущих работах [9,12,14], мы экстраполируем функцию вероятности f_E , определяемую формулой (1) и справедливую, строго говоря, лишь при $E \rightarrow 0$, на всю область энергораспределения. При интегрировании такая аппроксимация не вносит большой ошибки.

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. УФН **158**, 3, 389 (1989).
- [2] R.D. Ramsier, J.T. Yates Surf. Sci. Rep. **12**, 6-8, 244 (1991).
- [3] D. Menzel, R.J. Gomer. Chem. Phys. **41**, 11, 3311 (1964).
- [4] P.A. Redhead. Can. J. Phys. **42**, 5, 886 (1964).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **35**, 9, 2525 (1993).
- [6] С.Ю. Давыдов. ФТТ **37**, 6, 1758 (1995).
- [7] M.L. Knotek, P.J. Feibelman. Phys. Rev. Lett. **40**, 14, 964 (1978).
- [8] P.J. Feibelman, M.L. Knotek. Phys. Rev. **B18**, 12, 6531 (1978).
- [9] С.Ю. Давыдов. ФТТ **39**, 9, 1679 (1997).
- [10] Z.W. Gortel, A. Wierzbicki. Phys. Rev. **B43**, 10, 7487 (1991).
- [11] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. Специальные функции. Наука, М. (1977). 342 с.
- [12] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **67**, 5, 109 (1997).
- [13] P.R. Antoniewicz. Phys. Rev. **B21**, 9, 3811 (1980).
- [14] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **67**, 11, 77 (1997).
- [15] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. ФТТ **32**, 3, 801 (1990).
- [16] В.Н. Агеев, А.М. Магомедов, Б.В. Якшинский. ФТТ **33**, 1, 158 (1991).
- [17] В.Н. Агеев, Б.В. Якшинский. ФТТ **37**, 2, 483 (1995).
- [18] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. Surf. Sci. **194**, 1, 101 (1988).
- [19] Ю.М. Широков, Н.П. Юдин. Ядерная физика. Наука, М. (1980). 728 с.