

Особенности энергораспределения атомов щелочных металлов при электронно-стимулированной десорбции с поверхности окисленных тугоплавких подложек

© С.Ю. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 16 июня 2000 г.)

Проанализированы экспериментальные данные по зависимости энергораспределений атомов Li, Na и Cs, эмитированных под влиянием электронно-стимулированной десорбции, от их концентрации на поверхности окисленных вольфрамовых и молибденовых подложек.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99).

Последовательное изучение электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных частиц началось (в отличие от ионов) сравнительно недавно [1]. В работах [2,3] исследовалась ЭСД атомов лития и цезия с окисленной поверхности вольфрама (Li,Cs/O-W) и натрия с окисленной поверхности молибдена (Na/O-Mo). Было обнаружено, что распределение десорбированных атомов по энергии представляет собой стандартный контур гауссова вида, который с повышением степени покрытия Θ (т.е. относительной концентрации щелочных адатомов) смещается в сторону низких энергий, практически не меняя форму и ширину. Хорошо известно, что с изменением степени покрытия основное состояние адсорбционной системы существенно изменяется [4,5], что особенно справедливо для адсорбции щелочных металлов. Поэтому, на первый взгляд, представляется странным отсутствие сколь-либо выраженного изменения контура энергораспределения ЭСД атомов. В настоящей работе, анализируя результаты экспериментов [2,3], мы, во-первых, найдем условия постоянства ширины энергораспределения и, во-вторых, обсудим физические причины этого эффекта.

Рассмотрим энергетическую схему десорбции (см. подробнее в [2]), изображенную на рис. 1. Потенциалы "основного" и "возбужденного"¹ состояний могут быть соответственно представлены в виде потенциалов Морса V_1 и Борна V_2

$$V_1 = D\{\exp[-\gamma(x - x_0)]\} - 2\exp[-(\gamma/2)(x - x_0)]\},$$

$$V_2 = B \exp(-\beta x). \quad (1)$$

Здесь D и B — энергетические константы, γ и β — характерные обратные длины потенциалов V_1 и V_2 соответственно, x_0 — равновесное расстояние адатома от поверхности подложки. В такой постановке эта задача эквивалентна рассмотренной ранее задаче о десорбции ионов [6]. Как следует из рис. 1, ширина энергетического

распределения десорбированных атомов ΔE есть

$$\Delta E = V_2(x_0 - \Delta x) - V_2(x_0 + \Delta x) = 2B(x_0) \operatorname{sh}(\beta \Delta x), \quad (2)$$

где Δx — полуширина потенциальной ямы в основном состоянии (рис. 1) и

$$B(x_0) = B \exp(-\beta x_0). \quad (3)$$

Теперь потребуем, чтобы $d(\Delta E)/d\Theta = 0$, учитывая при этом, что $B(x_0(\Theta)) = E_{\max}(\Theta)$, где E_{\max} соответствует кинетической энергии, при которой энергораспределение ЭСД атомов $N(E)$ имеет максимум (рис. 1). Тогда получим

$$\frac{dy}{d\Theta} = -\operatorname{th} y \frac{d \ln E_{\max}(\Theta)}{d\Theta}, \quad y \equiv \beta \Delta x, \quad (4)$$

где y — приведенная безразмерная полуширина потенциальной ямы. Если упрощенно считать, что сдвиг E_{\max}

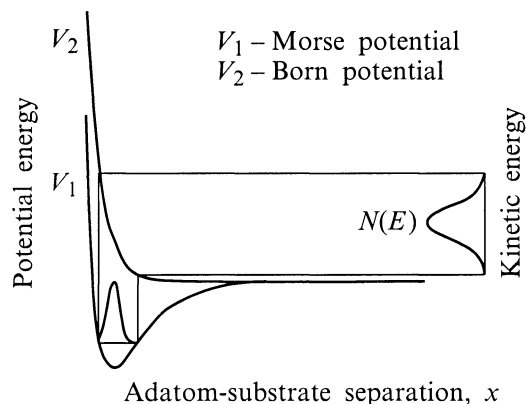


Рис. 1. Схема процесса десорбции при нулевых покрытиях Θ . В левой части рисунка толстыми сплошными линиями изображена потенциальная энергия атома в "основном" адсорбированном V_1 и "возбужденном" V_2 состояниях. Тонкой линией представлена вероятность положения адатома в окрестности точки равновесия x_0 в "основном" состоянии. В правой части рисунка изображено распределение ЭСД атомов $N(E)$ по кинетическим энергиям E .

¹ Здесь кавычки поставлены потому, что, строго говоря, рассматриваемый нами процесс десорбции может быть лишь последним актом многостадийного процесса (см. обсуждение в [2,3]).

Значения энергии E_{\max} , соответствующей максимуму энергораспределения ЭСД атомов $N(E)$, и относительной полуширины потенциальной ямы $\delta(\Delta x)/\Delta x$ как функции от степени покрытия Θ

Θ	0.05	0.125	0.25	0.375	0.5	0.75
Li / O–W [2]						
B_{\max}, eV	–	0.225	0.21	–	0.195	0.17
$\delta(\Delta x)/\Delta x$	–	–	0.069	–	0.074	0.137
Cs / O–W [2]						
E_{\max}, eV	0.39	0.38	0.375	0.36		
$\delta(\Delta x)/\Delta x$	–	0.032	0.02	0.041		
Na / O–Mo [3]						
E_{\max}, eV		0.22	0.2		0.19	0.17
$\delta(\Delta x)/\Delta x$		–	0.118		0.065	0.097

прямо пропорционален степени покрытия, т. е. положить $dE_{\max}(\Theta)/d\Theta = -k$, где $k = \text{const}$, то

$$\frac{dy}{d\Theta} = \frac{k}{E_{\max}(\Theta)} \text{th } y. \quad (5)$$

Если с ростом степени покрытия максимум энергораспределения сдвигается в сторону меньших энергий ($k > 0$), как это и наблюдается в [2,3], то потенциальная яма расширяется.

Сделаем некоторые оценки. Воспользовавшись работой [6], положим $\beta = 3.5-7 \text{ \AA}^{-1}$ и $\Delta x \sim \alpha^{-1}$, где α — характерная обратная длина спада волновой функции в основном состоянии ($\alpha = 17-32 \text{ \AA}^{-1}$). Тогда $y \approx 0.1-0.5$, $\text{th } y \approx y$, и расчет изменения полуширины ямы $\delta(\Delta x)$ может быть проведен по формуле

$$\frac{\delta(\Delta x)}{\Delta x} = -\frac{\Delta E_{\max}(\Theta)}{E_{\max}(\Theta)}, \quad (6)$$

где $\Delta E_{\max}(\Theta)$ есть изменение положения максимума энергораспределения при переходе от степени покрытия Θ_1 к $\Theta_2 = \Theta_1 + \Delta\Theta$. При этом $E_{\max}(\Theta)$ удобно принять равным $[E_{\max}(\Theta_1) + E_{\max}(\Theta_2)]/2$. Определяя из эксперимента $\Delta E_{\max}(\Theta)$ для определенных значений $\Delta\Theta$, можно найти изменение относительной ширины потенциальной ямы $\delta(\Delta x)/\Delta x$.

Результаты обработки экспериментальных данных [2,3] приведены в таблице. Значения кинетической энергии ЭСД атомов и относительного уширения потенциальной ямы очень малы. Поэтому ясно, что при определении $\delta(\Delta x)/\Delta x$ ошибки (и, возможно, значительные) неизбежны. Однако то обстоятельство, что с ростом степени покрытия ширина ямы увеличивается, можно считать доказанным.

Воспользовавшись определением (3) величины $B(x_0)$, получим

$$\frac{dB(x_0)}{dx_0} = -\beta B(x_0) < 0. \quad (7)$$

С другой стороны, исходя из того обстоятельства, что $B(x_0(\Theta)) = E_{\max}(\Theta)$ (см. рис. 1, а), получим

$$\frac{dB(x_0)}{dx_0} = \left(\frac{dx_0}{d\Theta}\right)^{-1} \left(\frac{dE_{\max}(\Theta)}{d\Theta}\right). \quad (8)$$

Первый множитель в (8) положителен, так как с ростом степени покрытия щелочной адатом деполаризуется: при изменении Θ от 0 до 1 адатом переходит из почти ионного состояния с радиусом r_i в почти атомное с радиусом $r_a > r_i$ [4,5], так что для оценок можно положить

$$x_0 = nr_a + (1-n)r_i, \quad (9)$$

где $n \leq 1$ — количество электронов на щелочном адатоме. Второй член в (8) отрицателен, что следует из экспериментов [2,3]. Следовательно, $B(x_0)$ — убывающая функция, что согласуется с (7).

Из выражения (9) следует

$$dx_0/d\Theta = (r_c - r_i)(dn/d\Theta). \quad (10)$$

Можно показать (см., например, [7] и ссылки, приведенные там), что с учетом диполь-дипольного отталкивания одинаково заряженных адатомов,² зависимость числа заполнения n от степени покрытия, т. е. $dn/d\Theta$, имеет вид

$$\begin{aligned} dn/d\Theta &= (3/2)\sqrt{\Theta}(1-n)\rho\xi, \\ \rho &= \pi^{-1} \frac{\Gamma}{[\phi - I - \Theta^{3/2}\xi(1-n)]^2 + \Gamma^2}, \\ \xi &= 2e^2 l^2 N_{\text{ML}}^{3/2} A. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь ρ — плотность состояний на адатоме при энергии, совпадающей с уровнем Ферми подложки, ϕ — работа выхода окисленной металлической подложки; I — потенциал ионизации щелочного атома; Γ — полуширина квазиуровня адатома; ξ — энергетический параметр, описывающий диполь-дипольное отталкивание адатомов; l — половина плеча поверхностного диполя, которая для нашей задачи может быть принята равной сумме x_0 и радиуса атома кислорода; N_{ML} — число атомов щелочного металла в монослое, адсорбированных на единице площади поверхности подложки; e — заряд электрона; A — численный коэффициент (~ 10), слабо зависящий от геометрии адсорбированного слоя.

Рассчитав самосогласованным образом n , можно найти $B(x_0)$, определив тем самым параметры потенциала Борна. В "основном" состоянии, описываемом потенциалом Морса, нужно просто учесть зависимость x_0 и D от степени покрытия, приравняв D к энергии адсорбции E_{ads} . Таким образом, определяя из эксперимента значений $E_{\max}(\Theta)$ и $E_{\text{ads}}(\Theta)$, можно извлечь дополнительную информацию о микроскопических характеристиках адсорбционной системы.

² Диполь образуется заряженным адатомом и его изображением в металле.

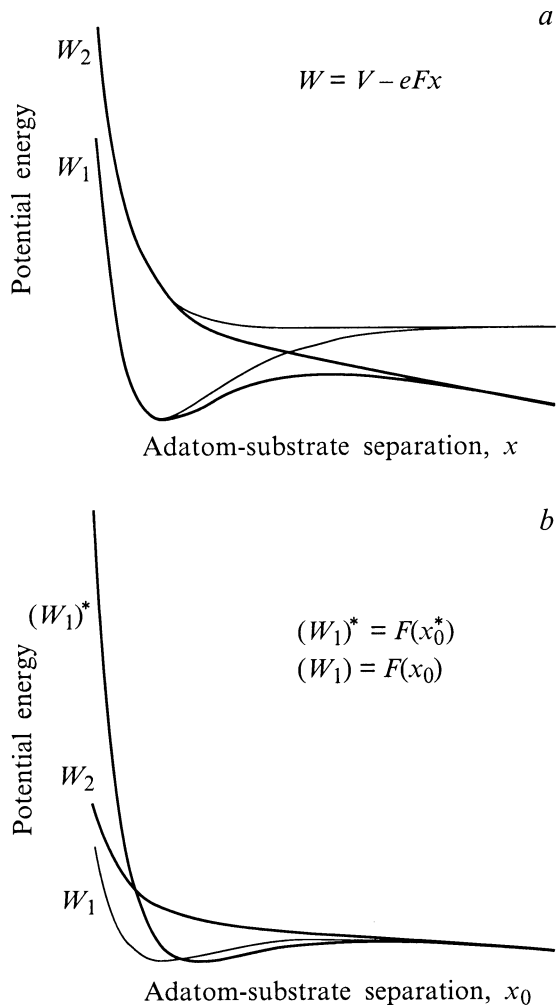


Рис. 2. Схема процесса десорбции при конечных покрытиях Θ . *a* — изменение потенциалов Морса ($V_1 \rightarrow W_1 = V_1 - eFx$) и Борна ($V_2 \rightarrow W_2 = V_2 - eFx$) под действием электрического поля (с напряженностью F), создаваемого поверхностными диполями. Тонкими линиями изображены термы, соответствующие нулевому покрытию. *b* — изменение потенциала W_1 , соответствующего положению равновесия x_0 , при деполаризации адатома: $W_1(x_0) \rightarrow W_1^*(x_0^*)$, где $x_0^* > x_0$ — новое положение равновесия, отвечающее конечному значению концентрации адатомов Θ . Тонкой линии соответствует терм, соответствующий нулевому покрытию.

Итак, мы установили чисто формально, что для описания наблюдаемых энергораспределений необходимо, чтобы с ростом степени покрытия потенциала яма уширялась, а величина борновского отталкивания понижалась. Рассмотрим физический механизм таких изменений.

На рис. 2, *a* схематично представлено влияние на выделенный адатом электрического поля (в чисто иллюстративных целях напряженность поля F считается постоянной), создаваемого всеми другими адатомами, из

которого следует, во-первых, что ширина потенциальной ямы возрастает (жирные кривые) по сравнению со случаем изолированного адатома (тонкие кривые), во-вторых, что величина потенциала Борна уменьшается. Заметные изменения потенциалов $W_{1,2} = V_{1,2} - eFx$ наблюдаются, однако, только для $x > x_0$. Последнее обстоятельство приводит к тому, что нижний край энергораспределения $N(E)$ сдвигается в сторону более низких кинетических энергий, тогда как верхний край практически не смещается. При этом ширина энергораспределения $N(E)$ возрастает.

Рис. 2, *b* иллюстрирует влияние на потенциал Морса увеличения равновесного расстояния x_0 ($x_0 \rightarrow x_0^* > x_0$) с ростом степени покрытия Θ вследствие деполаризации адатома. Из рис. 2, *b* следует, что это приводит к значительному смещению верхнего края $N(E)$ в сторону более низких кинетических энергий, превосходящему смещение нижнего края. Тем самым эффект уширения $N(E)$ за счет увеличения ширины потенциальной ямы компенсируется. Таким образом, в зависимости от формы и взаиморасположения потенциалов Морса и Борна эффекты деполаризационного смещения равновесного положения адатома и полевого уширения потенциальной ямы могут, вообще говоря, приводить как к расширению, так и к сжатию энергораспределения $N(E)$ ЭСД атомов. Для десорбции щелочных металлов с окисленных поверхностей вольфрама и молибдена эти эффекты компенсируют друг друга.

Автор благодарен В.Н. Агееву, обратившему его внимание на данную задачу, за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. УФН **158**, 3, 389 (1989).
- [2] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. Surf. Sci. **367**, 1, 113 (1996).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **40**, 4, 768 (1998).
- [4] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989).
- [5] С.Ю. Давыдов. Поверхность **8**, 17 (1991).
- [6] M. Nishijima, F.M. Propst. Phys. Rev. **B2**, 7, 2368 (1970).
- [7] С.Ю. Давыдов. ФТТ **41**, 9, 1543 (1999).