

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОЗБУЖДАЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВЫХОД ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
kuznets@ms.ioffe.ru

Аннотация: Исследованы концентрационные зависимости электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Cs, Na, Sm и Eu при адсорбции на неметаллических покрытиях, выращенных на W подложке. Обнаружено, что процессы ЭСД происходят в интерфейсе адслоя – неметаллическая подложка. Показано, что спад в концентрационной зависимости выхода ЭСД, наблюдающийся после достижения монослойного покрытия, связан с уменьшением количества возбуждающих ЭСД электронов, достигающих интерфейса.

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, адсорбция, щелочные металлы, редкоземельные металлы, золото, интерметаллические соединения.

Исследования радиационной стойкости материалов можно проводить различными способами облучения: квантами света больших энергий или высокоэнергетическими электронами. В настоящей работе проведено исследование поверхности методом электронно-стимулированной десорбцией (ЭСД) [1]. Облучение поверхности твердого тела электронами с энергией больше порогового значения может приводить к десорбции атомов и ионов с поверхности. ЭСД атомов и ионов из диэлектрических образцов и адсорбированных на них плёнок, а также из плёнок, адсорбированных на металлах, происходит только в том случае, если между адсорбированной плёнкой и металлической подложкой находится диэлектрическая плёнка [1]. Поэтому уже само наличие ЭСД в той или иной адсистеме служит прямым свидетельством неметаллической природы такой системы [1]. ЭСД успешно применялась при исследовании адсорбции щелочных металлов (ЩМ) на различных металлических и полупроводниковых подложках, что позволило предложить оригинальную модель ЭСД нейтральных частиц на основе Оже-стимулированной десорбции и на её основе интерпретировать полученные результаты по ЭСД атомов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов (РЗМ) с подложек различной природы [2-6]. Недавно эта модель была успешно модернизирована и детально проработана, а её ключевым элементом стало наличие локального состояния E_{loc} вблизи дна зоны проводимости E_c [7, 8]. Было показано, что ЭСД атомов ЩМ и РЗМ как метод исследования адсорбционных систем и тонких плёнок обладает высокой чувствительностью, как к электронной структуре, так и к

адсорбционным состояниям исследуемых систем [2-8].

Тем не менее, за довольно долгий путь развития в понимании механизма ЭСД не было уделено достаточного внимания тому, как на выход ЭСД влияет толщина плёнки адсорбата. Вопросу же, с какой глубины могут выходить в вакуум из твердого тела возбуждённые электроны, посвящено немало работ как экспериментальных, так и теоретических, например [9, 10]. Из них хорошо известна универсальная кривая: длина свободного пробега электронов λ в зависимости от их кинетической энергии E_{kin} . С увеличением толщины напылённой пленки глубина выхода электронов уменьшается, а количество электронов $N(d)$, вылетающих с глубины d , определяется формулой:

$$N(d) = N_0 \exp(-d / (\lambda \cos \gamma)), \quad (1)$$

где N_0 – число возбуждённых электронов на расстоянии d от поверхности, γ – угол падения электронов на поверхность относительно нормали к ней. Длина свободного пробега электронов в твердом теле зависит от E_{kin} , и, строго говоря, эта зависимость индивидуальна для каждого материала, но обычно имеет минимум в районе $E_{kin} = 30 \div 60$ эВ, что позволяет выбирать нужную энергию электронов для исследования либо приповерхностной, либо объёмной области образца. В случае же ЭСД мы имеем обратную ситуацию: происходит не регистрация вылетающих электронов, как в фотоэлектронной- или Оже-спектроскопии, а проникновение вглубь образца электронов, возбуждающих процесс ЭСД. При ЭСД облучение электронами обычно производят в диапазоне $0 \div 300$ эВ, но стоит отметить, что максимальный выход ЭСД на практике достигается при энергиях $20 \div 100$ эВ.

Будем считать, что длина свободного пробега остаётся неизменной для всех покрытий, а в процессе ЭСД принимает участие только один напылённый слой в случае РЗМ или только один слой для сформировавшегося интерметаллида ЦМ-золото. Тогда вероятность возбуждения процесса ЭСД прямо пропорциональна количеству напылённого РЗМ в первом случае или количеству сформировавшегося интерметаллида во втором. На рис. 1 приведены расчёты влияния длины свободного пробега при $\gamma = 0$ на выход ЭСД для трёх случаев, когда λ – больше, равно или меньше толщины монослоя (λ рассчитывалась в рамках модели ТРР-2М [10]). Из расчёта вытекает важный вывод, что определение монослоя по максимуму выхода ЭСД на практике может давать завышенные значения. Исследования были проведены в сверхвысоковакуумной установке «Спектрометр ЭСД». Прибор и методика измерений описаны в [7], схема эксперимента приведена на рис. 2.

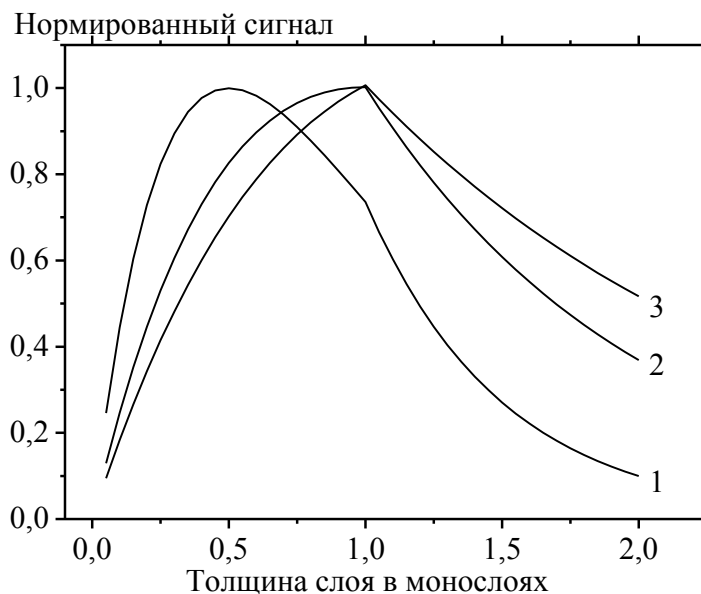


Рис. 1. Выход ЭСД с учётом глубины проникновения электронов в зависимости от соотношения длины свободного пробега λ к толщине слоя: 1 – $\lambda = 0,5$ монослоя, 2 – $\lambda = 1,0$ монослоя, 3 – $\lambda = 1,3$ монослоя.

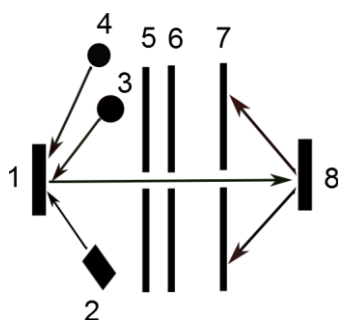


Рис. 2. Принципиальная схема эксперимента: 1 – образец, 2 – источник электронов, 3 и 4 – испарители металлов, 5 – коллектор ионов, 6 – задерживающий ионы электрод, 7 – коллектор ионизированных атомов, 8 – лента поверхностной ионизации.

В качестве подложки исследуемых образцов использовались текстурированные $W(100)$ ленты, очищавшиеся прогревом при 1800K в атмосфере кислорода при давлении 1×10^{-6} Торр в течении 3 часов. Монослой кислорода наносился на ленту экспозицией в атмосфере кислорода при давлении 1×10^{-6} Торр при 1600K в течение 300 секунд. Золото, европий, самарий, цезий и натрий напылялись на ленту из соответствующих прямонакальных испарителей. Температура образца могла изменяться в диапазоне от 160K до 600K . Исследуемые образцы облучались пучком электронов с энергией в диапазоне $0 \div 300$ эВ. Десорбирующиеся при этом атомы ионизировались на ленте поверхностной ионизации, а получаемый ионный сигнал усиливался с помощью электронного умножителя. Давление остаточных газов в установке не превышало 5×10^{-10} Торр.

ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД, равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока электронов, возбуждающих ЭСД. Установка «Спектрометр ЭСД» позволяла регистрировать выход ЭСД атомов с рекордной чувствительностью, измерять зависимость этого выхода от энергии возбуждающих электронов, от количества адсорбата и адсорбента, нанесённых на подложку, от температуры подложки, а также определять кинетическую энергию десорбирующихся атомов (по времени их пролёта от образца до ионизатора) и её энергораспределение.

На рис. 3 представлена зависимость выхода атомов ЦМ при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, от количества напылённого ЦМ, имеющая классический вид выхода ЭСД. ЭСД атомов ЦМ появляется только при покрытиях более одного монослоя ЦМ, когда образуется интерметаллид ЦМ-золото. После достижения максимума при напылении двух монослоёв ЦМ начинается спад, обычно связываемый с металлизацией поверхности. Диффузия же атомов ЦМ сквозь монослой ЦМ маловероятна, так как такой процесс возможен только при наличии существенного количества дефектов в монослое ЦМ. Отметим также, что выход ЭСД не зависит от толщины соединения ЦМ-золото, что указывает на участие в ЭСД атомов ЦМ как из плёнки адатомов ЦМ, так и из ближайшего к нему слоя ЦМ-золото.

Попробуем рассчитать этот спад выхода ЭСД с учётом того, что с увеличением толщины адслоя ЦМ количество электронов, возбуждающих процесс ЭСД, уменьшается за счёт неупругого рассеяния в адслое ЦМ. Это можно сделать с помощью уравнения (1), только в нашем случае величиной λ будет служить глубина проникновения электронов, возбуждающих процесс ЭСД, а не традиционная глубина выхода электронов. Параметры слоёв ЦМ приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры адсорбированных слоёв

Металл	Диаметр атома, нм	Подложка	Величина монослоя, 10^{14} атом/см ²	Кинетическая энергия электронов, эВ	Теоретическое значение λ , нм
<i>Cs</i>	0,53	<i>CsAu</i>	5,0 [11]	64	1,03
<i>Na</i>	0,38	<i>NaAu</i>	8,0 [12]	64	0,60
<i>Sm</i>	0,36	<i>O-W</i>	8,7 [13]	80	0,30
<i>Eu</i>	0,40	<i>O-W</i>	7,5 [14]	50	0,28

Глубина проникновения λ в слое *Cs* рассчитана в рамках модели TRP-2M [10], так как экспериментальных значений λ для данных энергий электронов найти не удалось. Отметим, что уравнение (1) плохо применимо к домонослойным покрытиям, поэтому расчёт приведён только

для покрытий больше монослоя, где наблюдается достаточно хорошее согласие (см. рис. 3). В случае же Na (см. рис. 3) согласие получается не столь хорошим, как в случае Cs . Причина такого расхождения может быть связана как с заниженным значением λ , которое получается в рамках модели TRP-2M [10], так и, возможно, с уменьшением вероятности возбуждения процесса ЭСД в интерфейсе $Na/NaAu$.

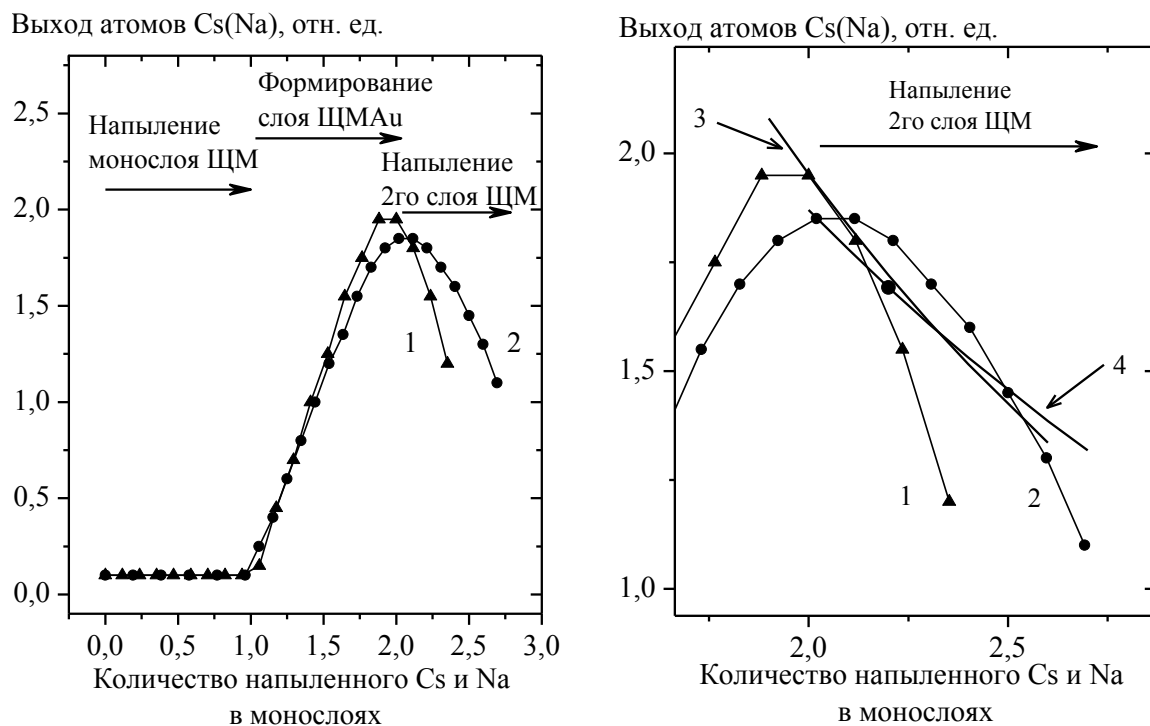


Рис. 3. Выход ЭСД атомов $Cs(Na)$ при ЭСД с вольфрама, покрытого при $T = 300K$ двумя монослоями Au , для $T = 160K$ в зависимости от количества напылённого $Cs(Na)$. Энергия электронов 64 эВ. Экспериментальные значения: 1 – Cs , 2 – Na ; рассчитанные значения, с учётом глубины проникновения электронов: 3 – Cs , 4 – Na .

Полученные результаты для $ЩМ/ЩMAu$ показывают, что процесс ЭСД, возможно, происходит именно на границе раздела $ЩМ$ -интерметаллид $ЩMAu$. Расхождение же экспериментальных и рассчитанных кривых может указывать на изменение взаимодействия слоя $ЩМ$ с интерметаллидом $ЩMAu$, либо на уменьшение прозрачности второго слоя для выхода атомов $ЩМ$, участвующих в процессе ЭСД.

Результаты расчёта качественно описывают и наблюдаемые концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов Sm и Eu при адсорбции на вольфраме, покрытом монослоем кислорода (Рис. 4). Параметры слоёв Sm и Eu приведены в Таблице 1. Расчёт λ для Sm в рамках модели TRP-2M [10] даёт значительные отклонения от наблюдаемых значений λ [15], поэтому значение λ было уменьшено на 50%, чтобы рассчитанные в рамках модели TRP-2M [10] значения λ

совпадали с экспериментальными [15]. Различия же между экспериментальными и рассчитанными зависимостями выхода ЭСД практически такие же, что и для систем ЦМ/ЦМ Au/W .

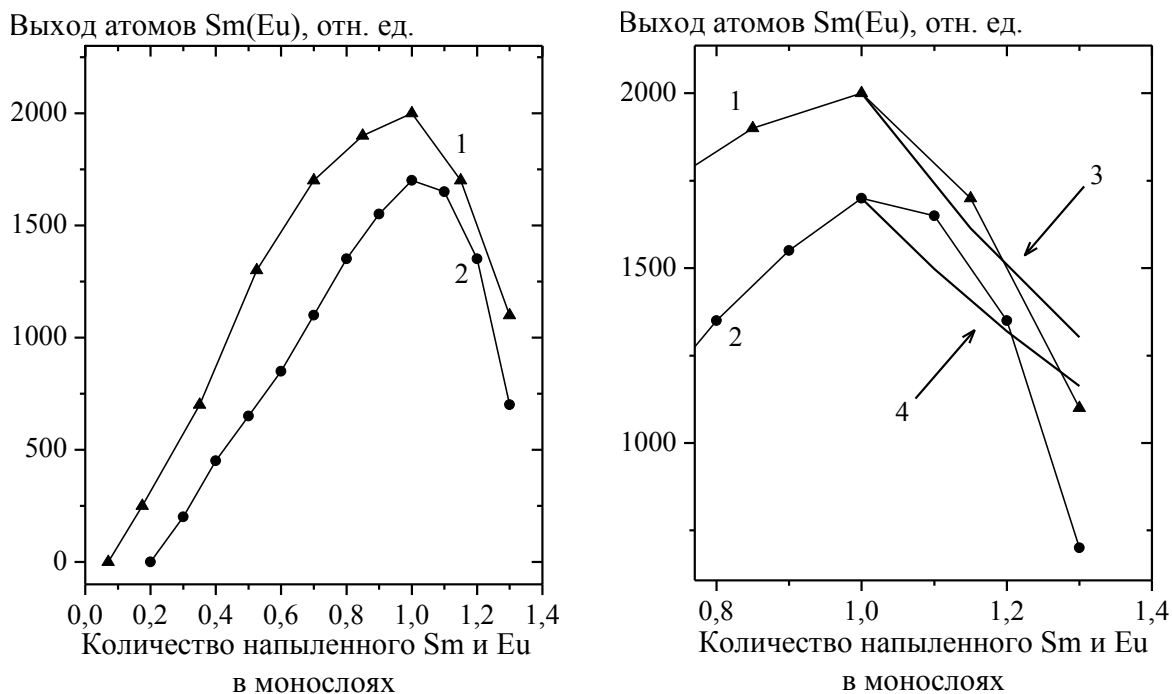


Рис. 4. Зависимости выхода атомов $Sm(Eu)$ при ЭСД с вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от количества напылённого $Sm(Eu)$. Энергии электронов 50 эВ для Eu и 80 эВ для Sm , соответственно. Экспериментальные значения: 1 – Eu , 2 – Sm ; рассчитанные значения, с учётом глубины проникновения электронов: 3 – Eu , 4 – Sm .

Исследованы концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов Cs, Na, Sm и Eu на различных подложках ($CsAu, NaAu, O-W$). Процессы ЭСД происходят в интерфейсе адслой – неметаллическая подложка. Показана определяющая роль глубины проникновения возбуждающих процесс ЭСД электронов. Наблюдаемые расхождения между экспериментальными и рассчитанными кривыми можно связать с влиянием процессов изменения взаимодействия в интерфейсе адслой – неметаллическая подложка, которые приводят к изменению электронной структуры в интерфейсе, что, в свою очередь, ведёт к уменьшению вероятности процесса ЭСД, либо с уменьшением прозрачности второго слоя для выхода атомов, участвующих в процессе ЭСД.

Библиографический список:

1. Ageev, V.N. Desorption induced by electronic transitions / V.N. Ageev // Progress in Surface Science. – 1994. – V. 47. – I. 1-2. – P. 55-203.

2. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of cesium atoms from cesium layers adsorbed on gold-covered tungsten / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22. – I. 8. – P. 084005-1-084005-9.
3. **Агеев, В.Н.** Использование электронно-стимулированной десорбции в изучении адсорбированных слоев / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 85-91.
4. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of alkali metal and barium atoms from an oxidized tungsten surface / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina // *Surface Science*. – 1996. – V. 367. – I. 1. – P. 113-127.
5. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of alkali-metal atoms and positive ions from alkali-metal layers adsorbed on oxidized tungsten and molybdenum surfaces / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1999. – I. 1/2. – P. 113-128.
6. **Ageev, V.N.** Electron stimulated desorption of cesium atoms from germanium-covered tungsten / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey // *Surface Science*. – 2006. – V. 600. – I. 10. – P. 2163-2170.
7. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 333-340.
8. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия из слоев цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Н.Д. Потехина // *Письма в Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 42. – Вып. 12. – С. 14-21.
9. **Lindau, I.** The probing depth in photoemission and auger-electron spectroscopy / I. Lindau, W.E. Spicer // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1974. – V. 3. – I. 5. – P. 409-413.
10. **Shinotsuka, H.** Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm / H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – V. 47. – P. 871-888.
11. **Агеев, В.Н.** Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия из слоев цезия, адсорбированных на вольфраме, покрытом пленкой золота / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – Вып. 5. – С. 1010-1017.
12. **Агеев, В.Н.** Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия из слоев натрия, адсорбированных на пленке золота / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 364-366.
13. **Агеев, В.Н.** Выход атомов самария при электронно-стимулированной десорбции с поверхности окисленного вольфрама / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 929-935.
14. **Агеев, В.Н.** Температурная зависимость резонансов выхода атомов *E_i* при электронно-стимулированной десорбции с окисленного вольфрама / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – Вып. 5. – С. 1121-1125.
15. **Jablonski, A.** Determination of the electron inelastic mean free path for samarium / A. Jablonski, B. Lesiak, J. Zemek, P. Jiricek // *Surface Science*. – 2005. – V. 595. – I. 1-3. – P. 1-5.