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 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 538.971

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ С ОКИСЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»

194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

kuznets@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.271

Аннотация: Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных атомов лития на окисленном вольфраме. Предложена модель, описывающая процессы ЭСД атомов с поверхности окисленного вольфрама. Показаны общность и различие процессов ЭСД для высоко- и низко-энергетических пиков в энергораспределениях атомов.

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, адсорбция, щелочные металлы.

Оксиды вольфрама являются популярным материалом, который находит применение для создания детекторов водорода и окислов азота, электрохромных материалов, солнечных батарей, фотокатализаторов и т.д. Наибольшее распространение получил триоксид вольфрама WO_3 . Плёнки окислов вольфрама получают различными способами: реактивным ионно-плазменным (магнетронным) распылением, термическим испарением порошка WO_3 в кислороде, реактивным импульсным лазерным осаждением, и окислением вольфрама при различных температурах. Кристаллическая структура WO_3 зависит от температуры: при низких (менее $-27^\circ C$) температурах – моноклинная, при комнатных температурах – триклинная, а при высоких (более $740^\circ C$) – тетрагональная. WO_3 является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,3 эВ. Одним из способов изменения свойств оксидов вольфрама является легирование его ионами щелочных металлов.

В настоящей работе проведено исследование поверхности методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) [1]. Облучение поверхности твердого тела электронами может приводить к десорбции атомов и ионов с поверхности. ЭСД атомов и ионов наблюдается только из диэлектрических образцов и адсорбированных на них плёнок.

ЭСД успешно применялась при исследовании адсорбции щелочных металлов (ЩМ), щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов на различных полупроводниковых подложках. На основе Оже-стимулированной десорбции была создана модель ЭСД нейтральных частиц и с её помощью интерпретированы полученные результаты по ЭСД атомов ЩМ, ЩЗМ и РЗМ с подложек различной природы [2]. Недавно эта модель была успешно модернизирована и детально проработана, а её

ключевым элементом стало наличие локального состояния E_L вблизи дна зоны проводимости E_{CBM} [3]. Было показано, что процессы ЭСД происходят в интерфейсе металл-полупроводниковая плёнка, и на процесс ЭСД влияет глубина проникновения возбуждающих процесс ЭСД электронов [4].

В данной работе была поставлена задача дать описание электронно-стимулированной десорбции нейтральных атомов лития с поверхности окисленного вольфрама и представить модель процессов ЭСД, протекающих в системе Li/WO_3 , с учётом прогресса в описании процессов ЭСД к настоящему времени. Экспериментальные данные были опубликованы ранее [5].

Предлагаемые в настоящей работе исследования были проведены в сверхвысоковакуумной установке «Спектрометр ЭСД». Прибор и методика измерений описаны ранее в [3], а схема эксперимента приведена на рис. 1.

Рис. 1. 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.

Окисная плёнка вольфрама формировалась на предварительно текстурированной ленте $W(111)$ при температуре 1100 К при давлении кислорода $p = 10^{-6}$ Торр для образования объёмного слоя окисла. Сформированная при данной температуре плёнка представляет слой окисла вольфрама со стехиометрией близкой к WO_3 . Литий напыляли из прямонакального испарителя. Количество атомов в монослое лития составляло 10^{15} ат/см², что соответствует плотноупакованному монослою атомов Li с гексагональной структурой. Температура образца могла изменяться в диапазоне от 77 К до 300 К. Исследуемые образцы облучались пучком электронов с энергией в диапазоне 0÷300 эВ. Десорбирующиеся атомы ионизировались на ленте поверхностной

ионизации, а получаемый ионный сигнал усиливался с помощью электронного умножителя. Давление остаточных газов в установке не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ 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. 2 представлены нормированные энергораспределения (ЭР) атомов *Li* при ЭСД с окисленного вольфрама при одной и той же температуре напыления и измерения 77 К и энергии возбуждения 80 эВ.

Рис. 2. Нормированные энергораспределения атомов *Li* при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого плёнкой окисла, для различных величин покрытия лития Θ .

Видно, что ЭР состоят из двух пиков: высокоэнергетического (ВЭ) и низкоэнергетического (НЭ). Наблюдается сложная эволюция изменения энергораспределений: с увеличением литиевого покрытия происходит практически линейный рост НЭ пика, а интенсивность ВЭ пика остаётся неизменной в области покрытий $\Theta = 0,1 \div 0,5$ монослоёв (ML) лития. При дальнейшем же увеличении покрытия лития наблюдается незначительный рост НЭ пика с максимумом при 0,75 ML, после чего происходит резкий спад интенсивности.

На рис. 3 представлены зависимости выхода атомов *Li* при ЭСД с окисленного вольфрама, измеренные при температуре 77 К.

Рис. 3. Зависимости выхода атомов *Li* при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого плёнкой окисла, от энергии электронов для различных величин покрытия лития.

Видно, что ЭСД атомов *Li* начинается при энергии возбуждения 25 эВ, что близко к значению энергии ионизации уровня кислорода $2s$. Значение данного порога не изменяется с изменением покрытия лития. Наблюдаемые энергетические зависимости выхода ЭСД не имеют резонансной структуры, как в случае ЭСД атомов ЩМ на интерметаллидах золото-щелочной металл [3]. Однако при малых покрытиях наблюдается второй порог при энергии возбуждения 55 эВ, что приблизительно соответствует энергии ионизации уровня лития $1s$. Второй порог исчезает при покрытии лития 0,875 ML и соответствует ВЭ пику в ЭР. Ранее было дано объяснение случаю нерезонансной зависимости выхода ЭСД от энергии электронов. При облучении твёрдого тела монохроматическим пучком электронов с энергией E_e электроны в твёрдом теле при столкновении с кристаллической решёткой теряют часть энергии. Это ведёт к уменьшению их кинетической энергии и приводит к формированию непрерывного спектра кинетических энергий электронов, которые могут возбуждать процесс ЭСД. Формально процесс ЭСД имеет резонансную структуру, т.е. процесс ЭСД могут возбуждать только электроны с энергией, соответствующей переходу из основного уровня атома ($O\ 2s$ или $Li\ 1s$) на незанятые уровни выше уровня Ферми E_F . В нашем случае за счёт наличия электронов, потерявших энергию, т.н. вторичных электронов, спектр возбуждения процесса ЭСД носит непрерывный характер.

Для объяснения процесса ЭСД атомов *Li* с окисленного вольфрама воспользуемся идеями, предложенными ранее в [3, 4], а также полученными в экспериментальных работах и теоретических расчётах

данными о WO_3 [6-13]. Для поликристаллической пленки WO_3 ширина запрещённой зоны составляет 3,3 эВ, а работа выхода WO_3 составляет 4,5 эВ [10]. Ширина же валентной зоны составляет 8,0 эВ [7].

Процессы, происходящие при ЭСД атомов Li в системе Li/WO_3 можно охарактеризовать схемой, изображенной на рис. 4.

Рис. 4. Схема процессов при ЭСД атомов Li в системе Li/WO_3 : E_{VBM} – энергия, соответствующая максимуму валентной зоны, E_{vac} – уровень вакуума.

Рассмотрим возможную схему переходов для НЭ пика ЭСД атомов Li . Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона (1) из основного уровня $O\ 2s$ в локальное состояние E_L рядом с дном зоны проводимости E_{CBM} в запрещенной зоне окисленного вольфрама. После чего происходит нейтрализация дырки на уровне $O\ 2s$ за счёт возможных Оже-процессов: переходом электрона (2) с валентной зоны WO_3 и выбросом электрона из валентной зоны в вакуум (3). На следующем этапе происходит захват электрона (4) в зону незанятых состояний адатомов Li , что приводит к образованию нейтрального атома Li с увеличением его размеров и последующему слёту атома Li . Уменьшение кинетической энергии атомов Li с ростом покрытия можно связать с тем, что при увеличении покрытия лития увеличивается расстояние между адсорбированной плёнкой и подложкой.

Рассмотрим возможную схему переходов для ВЭ пика ЭСД атомов Li . Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона (5) из основного уровня $Li\ 1s$ в зону незанятых состояний Li . В этом случае зона состояний $Li\ 2s$ около уровня Ферми смещается к большим энергиям связи и может оказаться ниже максимума валентной зоны (6). Тогда происходит два процесса: Оже-нейтрализация дырки на уровне $Li\ 1s$ при переходе электрона (7) из валентной зоны WO_3 с выбросом электрона из валентной зоны в вакуум (8), и переход электрона с уровня $O\ 2s$ на уровень $Li\ 1s$ (9) с выбросом электрона из валентной зоны в вакуум (10). Последний процесс приводит к образованию нейтрального атома Li с увеличением его размеров и последующему слёту атома Li . Слабая зависимость выхода ЭСД от покрытия лития для ВЭ пика может быть связана с тем, что пока расстояние между атомами Li в плёнке остаётся большим, латеральное взаимодействие между электронными оболочками атомов Li невелико. При покрытиях близких к монослою вероятность возбуждения (переход (5)) в зону незанятых электронных состояний лития резко уменьшается, что связано с уменьшением зоны незанятых состояний с увеличением количества адатомов Li . С ростом покрытия лития латеральное взаимодействие адатомов Li становится сильным, приводя к перераспределению электронной плотности, которая уменьшается в области связи адатом – подложка и увеличивается в области связи между адатомами Li . Эти процессы приводят к тому, что при покрытиях близких к монослою переход (5) становится невозможным.

Исследованы концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов Li на подложке из окисленного вольфрама. Процессы ЭСД происходят в интерфейсе адслой – полупроводниковая подложка. Предложена модель процессов, протекающих в процессе ЭСД атомов Li . Показаны общность и различие процессов ЭСД для ВЭ и НЭ пиков ЭР.

Библиографический список:

1. **Ramsier, R.D.** Electron-stimulated desorption: principles and applications / R.D. Ramsier, J.T. Yates Jr // Surface Science Reports. – 1991. – V. 12. – I. 6-8. – P. 246-378.
2. **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.
3. **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.
4. **Кузнецов, Ю.А.** Влияние глубины проникновения возбуждающих электронов на выход электронно-стимулированной десорбции / 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, 2016. – Вып. 8. – С. 207-213.

5. **Агеев, В.Н.** Электронно-стимулированная десорбция атомов лития с поверхности вольфрама, покрытой пленкой окисла / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина // Физика твердого тела. – 1991. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 1834-1845.

6. **Bullett, D.W.** Bulk and surface electron states in WO_3 and tungsten bronzes / D.W. Bullett // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1983. – V. 16. – № 11. – P. 2197-2207.

7. **Bussolotti, F.** Surface electronic properties of polycrystalline WO_3 thin films: a study by core level and valence band photoemission / F. Bussolotti, L. Lozzi, M. Passacantando, S. La Rosa, S. Santucci, L. Ottaviano // Surface Science. – 2003. – V. 538. – I. 1-2. – P. 113-123.

8. **Lozzi, L.** Surface and in depth chemistry of polycrystalline WO_3 thin films studied by X-ray and soft X-ray photoemission spectroscopies / L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, S. La Rosa, N.Yu. Svechnikov // IEEE Sensors Journal. – 2003. – V. 3. – I. 2. – P. 180-188.

9. **Ingham, B.** Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems / B. Ingham, S.C. Hendy, S.V. Chong, J.L. Tallon // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – I. 7. – P. 075109-1-075109-9.

10. **Weinhardt, L.** Electronic surface level positions of WO_3 thin films for photoelectrochemical hydrogen production / L. Weinhardt, M. Blum, M. Balr et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 8. – P. 3078-3082.

11. **Ming, Hu.** Ab-initio density functional theory study of a WO_3 NH_3 -sensing mechanism / Hu Ming, Zhang Jie, Wang Wei-Dan, and Qin Yu-Xiang // Chinese Physics B. – 2011. – V. 20. – № 8. – P. 082101-1-082101-8.

12. **Wang, F.** DFT study of hydrogen adsorption on the monoclinic $WO_3(001)$ surface / F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 19. – P. 10672-10679.

13. **Yuxiang, Qin.** First principles study on the surface- and orientation-dependent electronic structure of a WO_3 nanowire / Qin Yuxiang, Hua Deyan, Li Xiao // Journal of Semiconductors. – 2013. – V. 34. – I. 6. – P. 062002-1-062002-6.