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

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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 о 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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 538.971

Оригинальная статья

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ С ВОЛЬФРАМА, ПОКРЫТОГО МОНОСЛОЕМ КИСЛОРОДА

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.184

Аннотация: Исследована электронно-стимулированная десорбция нейтральных атомов лития с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Предложена модель процессов электронно-стимулированной десорбции атомов на поверхности вольфрама с адсорбированным монослоем кислорода. Показаны общность и различие процессов электронно-стимулированной десорбции для высоко- и низкоэнергетических пиков в распределениях десорбирующихся атомов по кинетическим энергиям.

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

Создание окислов металлов происходит через формирование адсорбированного слоя кислорода. Адсорбция кислорода на разных металлических поверхностях происходит по-разному: на ряде металлов кислород адсорбируется в молекулярной форме, а на других происходит диссоциативная адсорбция кислорода. К последним металлам относятся вольфрам и молибден. Поэтому представляется важным, какими свойствами обладает адсорбированный монослой кислорода: каковы его каталитические свойства, радиационная стойкость, возможность диффузии через него кислорода для формирования объёмного слоя окисла. Адсорбция кислорода на вольфраме и, в том числе, формирование монослоя изучены ранее [1-4]. Диссоциация NH_3 , происходящая на монослое кислорода на молибдене, исследована в [5], а адсорбция пропилена на молибдене изучена в [6]. Адсорбционные свойства монослоя кислорода на вольфраме, в том числе и адсорбция атомов различных металлов, также исследовались и методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) [7].

В настоящей работе проведено исследование поверхности методом ЭСД [7]. Облучение поверхности твёрдого тела электронами может приводить к десорбции атомов и ионов с поверхности. ЭСД атомов и ионов наблюдается только из диэлектрических и полупроводниковых образцов и адсорбированных на них плёнок.

В данной работе была поставлена задача дать описание ЭСД нейтральных атомов лития с поверхности монослоя кислорода на вольфраме и представить модель процессов ЭСД, протекающих в системе

$Li/O/W$, с учётом прогресса в описании процессов ЭСД к настоящему времени.

Исследования были проведены в сверхвысоковакуумной установке «Спектрометр ЭСД». Прибор и методика измерений описаны ранее в [8], 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.

Монослой кислорода на вольфраме формировали на предварительно текстурированной ленте при температуре 1600 К и давлении кислорода $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Литий напыляли из прямонакального испарителя. Количество атомов в монослое лития составляло $5 \cdot 10^{15}$ ат/см², что соответствует плотноупакованному монослою атомов лития 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 как величиной выхода ЭСД, равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока возбуждающих ЭСД электронов, так и энергораспределениями (ЭР) десорбирующихся атомов.

На рис. 2 представлены нормированные ЭР атомов лития при ЭСД с монослоя кислорода на вольфраме при одной и той же температуре как напыления, так и измерения (либо 77 К, либо 300 К) для двух величин покрытия лития – 0,125 и 0,75 монослоя.

Видно, что ЭР состоят из одного пика, при этом при одинаковых покрытиях лития энергетическое положение максимума ЭР при разных

температурах практически совпадает. Отметим, что здесь не наблюдается, как в случае ЭСД лития с окисленного вольфрама [9], двух чётко выраженных пиков в ЭР, высокоэнергетического (ВЭ) и низкоэнергетического (НЭ). Форма наблюдаемых пиков хорошо описывается ассиметричным Гауссианом:

$$AG(E) = a \cdot \exp \left(-\ln(0,5) \cdot \left(\frac{E - E_0}{\left(\frac{\Gamma}{2} \right) \left(1 + d \frac{E_0 - E}{\Gamma} \right)} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где E – энергия, E_0 – положение максимума, a – интенсивность, Γ – полная ширина на полувысоте, d – коэффициент ассиметрии.

Рис. 2. Нормированные ЭР атомов лития при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для двух величин покрытия лития 0,125 (кривые 1 и 3) и 0,75 монослоя (кривые 2 и 4) при двух температурах подложки 77 К (кривые 3 и 4) и 300 К (кривые 1 и 2).

Таблица 1. Параметры ассиметричного пика нормированного ЭР атомов лития при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для величин покрытия лития 0,125 и 0,75 монослоя (ML) при двух температурах подложки 77 К и 300 К

Величина	77 К; 0,125 ML	77 К; 0,75 ML	300 К; 0,125 ML	300 К; 0,75 ML
E_0 , эВ	0,21	0,15	0,21	0,15
Γ , эВ	0,066	0,062	0,090	0,091
d	-0,36	-0,40	-0,066	-0,066

Энергетическое положение пиков E_0 для обеих температур подложки при увеличении покрытия лития смещается на 0,6 эВ в сторону

меньших энергий. Отметим, что величина Γ остается практически неизменной, тогда как величина d немного уменьшается с ростом покрытия. Знак минус означает ассиметрию в сторону больших значений. Однако, как видно из уравнения (1), форму пика определяет комбинация параметров Γ и d . Следовательно, данная аппроксимация позволяет лишь хорошо описывать форму пиков, а связывать изменения величин Γ и d с реальными физическими величинами не совсем корректно.

Ассиметрия пика указывает на существование в ЭР двух неразрешённых пиков. Отсюда, можно разложить наблюдаемый пик на два пика, ВЭ (he) и НЭ (le), которые аппроксимируются Гауссианами. Отметим, что положение НЭ пика совпадает с максимумом наблюдаемого пика ЭР, тогда как ВЭ пик сдвинут на 0,4–0,5 эВ. Ширина НЭ пика составляет примерно 0,05 эВ, а ВЭ пика 0,04 эВ (77 К) и 0,095 эВ (300 К). Отметим, что с увеличением покрытия наблюдается рост отношения площадей под пиками S_{le} / S_{he} в два раза для 300 К, а для 77 К это отношение немного уменьшается, примерно на 20 %.

На рис. 3 представлена зависимость выхода атомов лития при ЭСД с монослоя кислорода на вольфраме, измеренная при температуре 300 К. Данная зависимость универсальна – температура подложки в диапазоне 77–300 К практически не влияет на её вид.

Рис. 3. Нормированная зависимость выхода ЭСД атомов лития с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от энергии электронов при 300 К.

Видно, что ЭСД атомов лития начинается при энергии возбуждения 25 эВ, что близко к значению энергии ионизации уровня кислорода $2s$. Значение данного порога не изменяется с изменением покрытия лития. 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 лития с монослоя кислорода на вольфраме воспользуемся идеями, предложенными ранее в [9, 10], а также полученными в экспериментальных работах и теоретических расчётах данными о монослое кислорода на вольфраме [3, 4, 11]. Расчёты показывают, что адсорбция кислорода приводит к уменьшению плотности состояний вблизи E_F , подавлению поверхностных состояний вольфрама и появлению уровня кислорода с энергией связи примерно 7 эВ.

Процессы, происходящие при ЭСД атомов лития в системе $Li/O/W$ можно охарактеризовать схемой, изображенной на рис. 4.

Рассмотрим возможную схему переходов для НЭ пика ЭСД атомов лития. Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона (1) из основного уровня $O\ 2s$ в поверхностное состояние E_{ss} выше E_F . После чего происходит нейтрализация дырки на уровне $O\ 2s$ за счёт возможных Оже-процессов: переходом электрона (2) из валентной зоны вольфрама и выбросом электрона из валентной зоны в вакуум (3). Далее происходит захват электрона (4) в зону незанятых состояний адатомов лития, что приводит к образованию нейтрального атома лития с увеличением его размеров и последующему слёту атома лития. Уменьшение кинетической энергии атомов лития 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 лития. Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона (5) из основного уровня лития $1s$ в зону незанятых состояний лития. В этом случае зона состояний лития $2s$ около E_F смещается к большим энергиям связи и может оказаться ниже максимума валентной зоны (6). Тогда происходит два процесса: Оже-нейтрализация дырки на уровне лития $1s$ при переходе электрона (7) из валентной зоны вольфрама с выбросом электрона из валентной зоны в вакуум (8), и переход электрона с уровня кислорода $2s$ на уровень лития $1s$ (9) с выбросом электрона из

валентной зоны в вакуум (10). Последний процесс приводит к образованию нейтрального атома лития с увеличением его размеров и последующему слёту нейтрального атома лития.

Исследованы концентрационные зависимости выхода ЭСД атомов лития с монослоя кислорода на вольфраме при 77 К до 300 К. Предложена модель разложения наблюдаемых ассиметричных пиков ЭР на два пика – ВЭ и НЭ. Процессы ЭСД происходят в интерфейсе поверхность вольфрама – адсорбированный слой лития. Предложена модель процессов, приводящих к ЭСД атомов лития. Показаны общность и различие процессов ЭСД для ВЭ и НЭ пиков ЭР.

Рис. 4. Схема процессов при ЭСД атомов лития в системе $Li / O / W$. E_{VBM} - энергия, соответствующая максимуму валентной зоны. E_{vac} - уровень вакуума.

Библиографический список:

1. **Rawlings, K.J.** An ELS study of the adsorption of oxygen on $W(110)$ / K.J. Rawlings // Surface Science. – 1980. – V. 99. – I. 3. – P. 507-522.
2. **Wang, G.-C.** Phase diagram of chemisorbed oxygen layer on the tungsten (112) surface / G.-C. Wang, T.-M. Lu // Physical Review B. – 1983. – V. 28. – I. 12. – P. 6795-6801.

3. **Riffe, D.M.** Submonolayer oxidation of W(110): a high-resolution core-level photoemission study / D.M. Riffe, G.K. Wertheim // *Surface Science*. – 1998. – V. 399. – I. 2-3. – P. 248-263.
4. **Ynzunza, R.X.** Structure determination for saturated (1×1) oxygen on W(110) from full solid angle photoelectron diffraction with chemical-state resolution / R.X. Ynzunza, F.J. Palomares, E.D. Tober, et al. // *Surface Science*. – 1999. – V. 442. – I. 1. – P. 27-35.
5. **Aruga, T.** Restraint of NH_3 dissociation on oxygen-modified Mo(112) / T. Aruga, K. Tateno, K. Fukui, Y. Iwasawa // *Surface Science*. – 1995. – V. 324. – I. 1. – P. 17-24.
6. **Wu, G.** The surface chemistry of propylene adsorbed on Mo(100), oxygen-covered Mo(100) and MoO_2 / G. Wu, W.T. Tysoe // *Surface Science*. – 1997. – V. 391. – I. 1-3. – P. 134-144.
7. **Ageev, V.N.** Desorption induced by electronic transitions / V.N. Ageev // *Progress in Surface Science*. – 1994. – V. 47. – I. 1-2. – P. 55-203.
8. **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*. – 2015. – Вып. 7. – С. 333-340.
9. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов лития с окисленного вольфрама / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 271-277.
10. **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*. – 2016. – Вып. 8. – С. 207-213.
11. **Yakovkin, I.N.** DFT study of oxygen adsorption on W(112) surface / I.N. Yakovkin // *Surface Science*. – 2005. – V. 577. – I. 2-3. – P. 229-235.

References:

1. **Rawlings, K.J.** An ELS study of the adsorption of oxygen on W(110) / K.J. Rawlings // *Surface Science*. – 1980. – V. 99. – I. 3. – P. 507-522.
2. **Wang, G.-C.** Phase diagram of chemisorbed oxygen layer on the tungsten (112) surface / G.-C. Wang, T.-M. Lu // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28. – I. 12. – P. 6795-6801.
3. **Riffe, D.M.** Submonolayer oxidation of W(110): a high-resolution core-level photoemission study / D.M. Riffe, G.K. Wertheim // *Surface Science*. – 1998. – V. 399. – I. 2-3. – P. 248-263.
4. **Ynzunza, R.X.** Structure determination for saturated (1×1) oxygen on W(110) from full solid angle photoelectron diffraction with chemical-state resolution / R.X. Ynzunza, F.J. Palomares, E.D. Tober, et al. // *Surface Science*. – 1999. – V. 442. – I. 1. – P. 27-35.
5. **Aruga, T.** Restraint of NH_3 dissociation on oxygen-modified Mo(112) / T. Aruga, K. Tateno, K. Fukui, Y. Iwasawa // *Surface Science*. – 1995. – V. 324. – I. 1. – P. 17-24.
6. **Wu, G.** The surface chemistry of propylene adsorbed on Mo(100), oxygen-covered Mo(100) and MoO_2 / G. Wu, W.T. Tysoe // *Surface Science*. – 1997. – V. 391. – I. 1-3. – P. 134-144.

7. Ageev, V.N. Desorption induced by electronic transitions / V.N. Ageev // Progress in Surface Science. – 1994. – V. 47. – I. 1-2. – P. 55-203.
8. Kuznetsov, Yu.A. Electron-stimulated desorption of cesium atoms adsorbed on gold surface / Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2015. – I. 7. – P. 333-340. (In Russian).
9. Kuznetsov, Yu.A. Electron-stimulated desorption of lithium atoms from oxidized tungsten / Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2017. – I. 9. – P. 271-277. (In Russian).
10. Kuznetsov, Yu.A. Effect of penetration depth of exciting electrons on the electron-stimulated desorption yield / Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 207-213. (In Russian).
11. Yakovkin, I.N. DFT study of oxygen adsorption on W(112) surface / I.N. Yakovkin // Surface Science. – 2005. – V. 577. – I. 2-3. – P. 229-235.

Original paper

**ELECTRON-STIMULATED DESORPTION OF LITHIUM ATOMS FROM OXYGEN
MONOLAYER COVERED TUNGSTEN**

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin
Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.184

Abstract: The electron-stimulated desorption of neutral lithium atoms from the oxygen monolayer covered the tungsten surface have been studied. The model of the atom electron-stimulated desorption processes on the tungsten surface with the adsorbed oxygen monolayer have been suggested. Both common and different features of the electron-stimulated desorption processes have been found for high-energy and low-energy peaks in the kinetic energy distributions of the desorbed atoms.

Keywords: *electron-stimulated desorption, adsorption, alkali metals.*

Кузнецов Юрий Александрович – научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Yurij A. Kuznetsov – Researcher, Ioffe Institute

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 21.09.2019; после рецензирования/revised: 29.10.2019; принята/accepted 11.11.2019.