

Восстановление кинетики одноканальной гетерогенной нейтрализации методом скользящего рассеяния быстрых ионов поверхностью металлов

Е. А. Андреев¹⁾, Ф. И. Далидчик

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2002 г.

Предложен метод однозначного восстановления кинетики гетерогенной нейтрализации медленных ионов вблизи поверхности проводника. В основу метода положены особенности скользящего рассеяния быстрых ионов, для которых энергии поступательного движения по нормали соответствуют надтепловым значениям. Показано, что в этом случае угловые распределения быстрых частиц, отраженных поверхностью, связаны со скоростью нейтрализации медленных ионов простым алгебраическим соотношением. Возможности метода, позволяющего восстанавливать координатную зависимость скорости нейтрализации и потенциалов взаимодействия, продемонстрированы на примере нейтрализации быстрых ионов He^+ (энергии ионов $E_1 \approx 2$ кэВ, углы падения по отношению к поверхности $\theta_0 \approx 0.5^\circ \div 0.8^\circ$), рассеянных поверхностью $\text{Al}(111)$.

PACS: 52.20.Nv, 68.43.-h

Гетерогенная нейтрализация медленных ионов лежит в основе двух современных спектроскопических методов, позволяющих изучать строение электронной подсистемы поверхности твердого тела (ПТТ), – ион-нейтрализационной же-спектроскопии [1] и спектроскопии резонансных и пороговых особенностей токов отраженных частиц [2]. При низких скоростях сближения иона с поверхностью и достаточно большой разности между потенциалом ионизации атома и работой выхода металла акты нейтрализации могут считаться необратимыми. В случае одноканальной нейтрализации, когда она сопровождается образованием только невозбужденных частиц (это имеет место, например, для большинства инертных газов, взаимодействующих с металлами, работа выхода которых больше потенциала ионизации возбужденного состояния), кинетика электронных переходов описывается простейшим уравнением для числа ионов N_i :

$$\dot{N}_i(\mathbf{R}, t) = -\Gamma(\mathbf{R})N_i(\mathbf{R}, t), \quad (1)$$

где $\Gamma(\mathbf{R})$ – скорость нейтрализации неподвижного иона, находящегося в точке, определяемой вектором \mathbf{R} . Успех реализации спектроскопических возможностей отмеченных выше ион-нейтрализационных методов существенно зависит от точности восстановления функции $\Gamma(\mathbf{R})$, а также потенциала взаимодействия $U_i(\mathbf{R})$, определяющего траекторию движения ио-

на $\mathbf{R}(t)$. Обычно эти функции находят методом подбора, используя для них различные аппроксимации и подгоняя вычисленные энергетические зависимости вероятностей выживания к экспериментальным энергетическим зависимостям токов отраженных ионов. Недостатки такого восстановления скоростей нейтрализации достаточно очевидны – достоверность полученных результатов существенно зависит от качества выбранной аппроксимации. Цель настоящего сообщения – обосновать возможность однозначного восстановления кинетики электронных переходов, сопровождающих движение атомных частиц вблизи ПТТ, по результатам измерений угловых распределений нейтральных атомов, образовавшихся при скользящем рассеянии быстрых ионов. Ниже будет показано, что результатов измерений угловых распределений рассеянных частиц достаточно для однозначного восстановления Γ и U_i как функций Z – расстояния иона до поверхности металла.

Режим скользящего рассеяния быстрых атомных частиц поверхностью твердого тела (углы падения по отношению к поверхности $\theta_0 \approx 0.5 \div 5^\circ$, энергии частиц $E_1 \sim 1 \div 10$ кэВ) имеет ряд кинематических особенностей, изученных в работах [3–7]. При быстром движении частицы вдоль поверхности потенциалы $U(\mathbf{R})$ и скорости электронных переходов $\Gamma(\mathbf{R})$ эффективно усредняются. В результате динамика движения частицы и кинетика электронных переходов определяются величинами, зависящими только от координаты Z . При этом энергия движения иона

¹⁾e-mail: rsa@center.chph.ras.ru

(или образовавшегося атома) по нормали к поверхности ($E_2 = E_1 \sin^2 \theta_0$), которая определяет характер взаимодействий частиц с поверхностью, составляет всего $0.03 \div 10$ эВ. Скользящее рассеяние быстрых ионов, избежавших нейтрализации, оказывается практически зеркальным – угол их отражения $\theta_f = \theta_0$, причем разброс $\Delta\theta_f \ll \theta_0$. Нейтрализация сопровождается изменением потенциала взаимодействия частицы с поверхностью. Поэтому угол отражения атома есть функция координаты Z в момент нейтрализации:

$$\theta^2 = \theta_0^2 + \Delta U(Z)/E_1. \quad (2)$$

Здесь $U = (U_i - U_a)$, $U_{i,a}(Z) \rightarrow 0$ при $Z \rightarrow \infty$ (индексы i и a – относятся к иону и атому в основном состоянии соответственно). Если в области электронного перехода $\Delta U \gtrsim E_1 \theta_0$, то ширина углового распределения быстрых частиц, образовавшихся в актах нейтрализации при скользящем рассеянии ионов, $\Delta\theta \gtrsim \theta_0$.

Количество ионов, выживших к моменту времени t , когда частица находится на расстоянии $Z(t)$, определяется кинетикой нейтрализации, для восстановления которой получим связь между угловым распределением быстрых нейтральных атомов и скоростью нейтрализации. Введем траекторию движения системы по ионному терму $Z(t)$. После этого из (1) непосредственно следует следующее выражение для плотности углового распределения отраженных атомов в основном состоянии $f[\theta(Z)]$, которое учитывает двузначность функции $t(Z)$:

$$f[\theta(Z)] = \Gamma_{ia}(Z) \exp(-q) 2\text{ch}[\chi(Z)] / \left[v_i(Z) \left| \frac{\partial\theta(Z)}{\partial Z} \right| \right],$$

$$\chi(Z) = \int_{Z_t}^Z \Gamma_{ia}(Z) \frac{dZ}{v_i(Z)}. \quad (3)$$

Здесь Γ_{ia} – скорость рассматриваемого электронного перехода, v_i – абсолютное значение скорости иона, Z_t – координата точки поворота траектории иона, $q = \chi(Z = \infty)$. Считаем также, что функция $\Delta U(Z)$ является монотонной. С учетом того, что $\Gamma_{ia}[Z(t)] = \partial\chi[Z(t)]/\partial t$, получаем следующее соотношение для углового распределения

$$P(\theta) = \int_{\theta}^{\theta_t} f(\theta') d\theta' = 2 \exp(-q) \text{sh}(\chi), \quad (4)$$

θ_t – максимальное угловое отклонение при электронном переходе в точке поворота траектории Z_t , $\theta_t = \theta(Z_t)$. Полная вероятность нейтрализации при столкновении

$$P_a = 1 - \exp(-2q) = P(\theta_0). \quad (5)$$

Соотношения (2)–(5) позволяют получить выражение непосредственно для скорости нейтрализации:

$$\Gamma_{ia}(Z) = f[\theta(Z)] \frac{v_i(Z) |\Delta F(Z)|}{2E_1 \theta(Z)} / \sqrt{4P_i + P[\theta(Z)]^2}, \quad (6)$$

где $\Delta F = -\partial\Delta U/\partial Z$, $P_i = 1 - P_a$.

Анализируя зависимость углового распределения от скорости нейтрализации, можно выделить несколько качественно разных случаев. При $P_i \ll 1$ нейтрализация происходит в основном до точки поворота траектории, и $f(\theta)$ имеет максимум между углами θ_0 и θ_t . В другом предельном случае, когда $P_a \ll 1$, акты нейтрализации осуществляются в основном вблизи точки поворота траектории, пучок рассеянных частиц содержит лишь малую примесь нейтральных атомов, угловое распределение которых сосредоточено вблизи θ_t и характеризуется эффектом радуги. Результаты численных расчетов, иллюстрирующие эти утверждения, приведены на рис.1. Для получения этих распределений была рас-

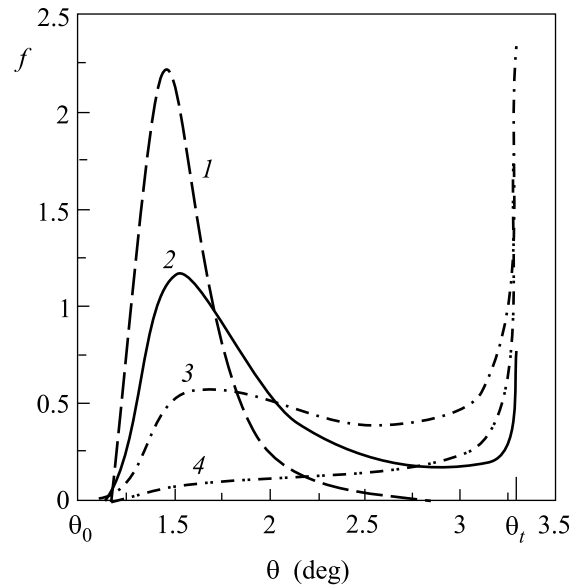


Рис.1. Различные типы угловых распределений нейтральных атомов, образовавшихся в результате нейтрализации быстрых ионов при их скользящем рассеянии поверхностью твердого тела (параметры столкновения приведены в тексте)

смотрена модельная задача со следующими параметрами²⁾: $U_a(Z) = A \exp(-\alpha Z)$; $\Delta U(Z) = -1/4Z$; $\Gamma_{ia}(Z) = C \exp(-\gamma Z)$, $E_1 = 2$ кэВ, $\theta_0 = 1^\circ$, масса налетающего атома равна $m = 4$ а.е.м., $A = 300$ эВ,

²⁾ Везде, где специально не указано, используются атомные единицы.

$\alpha = 3$, $\gamma = 1.12$. В расчете использовались четыре значения параметра C : 0.2, 0.1, 0.05, 0.002 – соответственно для кривых 1–4. Полученные при этом значения вероятности нейтрализации P_a : 0.999999, 0.9999, 0.99, 0.17. В рамках рассматриваемой модели Z отсчитывается от плоскости так называемых сил изображения, которая необязательно совпадает с плоскостью расположения поверхностных атомов. Обратим внимание на то, что эффект радуги проявляется уже при достаточно больших значениях P_a (кривые 2 и 3 на рис.1).

Измерение $f(\theta)$ при двух различных значениях E_2 (начальной энергии движения частицы по нормали к поверхности) и определение соответствующих значений P_a дает принципиальную возможность определить Γ_{ia} , U_i и U_a как функций ΔU . В предлагаемом методе функция $U_a(Z)$ считается известной, а $\Delta U(Z)$ – монотонной. В результате функции $\Gamma_{ia}(Z)$ и $U_i(Z)$ могут быть однозначно восстановлены. Отметим, что для практической реализации данной процедуры угловые распределения при различных значениях E_2 должны существенно отличаться друг от друга. Особенности углового распределения образовавшихся нейтральных атомов, связанные с наличием эффекта радуги, также могут быть использованы для определения параметров потенциала взаимодействия в точке поворота траектории, поскольку $U_i(Z_t) = E_2$, а $\Delta U(Z_t)$ определяется из соотношения (1).

В работах [8, 9] были измерены угловые распределения атомов He, образованных при скользящем рассеянии ионов He⁺ поверхностью Al(111). Параметры столкновения: $E_1 = 2.0$; 2.3 кэВ, $\theta_0 = 0.5$; 0.79°, $E_2 = 0.15$; 0.44 эВ, соответственно. В этих работах было предложено следующее выражение для скорости нейтрализации, которое было получено путем подгонки параметров функции под конечный результат: $\Gamma_1(Z) = 10 \exp(-2.5Z)$. Имеется несколько оснований поставить под сомнение не только это выражение, но и обоснованность подобной процедуры определения скорости нейтрализации. Отсутствует разумная физическая интерпретация столь большого значения показателя экспоненты. При достаточно больших значениях Z процесс нейтрализации связан с подбарьерным переходом электрона с поверхности к иону. Электронная плотность, определяющая вероятность такого перехода, экспоненциально убывает с ростом Z , причем показатель экспоненты равен $\gamma = 2(2\Phi)^{1/2}$, где Φ – работа выхода; для Al(111): $\Phi = 4.25$ эВ и $\gamma = 1.12$. Кроме того, как уже отмечалось, подобная процедура не обеспечивает однозначности в определении этих параметров.

В предлагаемом нами методе $\Gamma_{ia}[Z(\theta)]$ непосредственно выражается через $f(\theta)$. Измеренные в [8, 9] функции углового распределения нейтральных атомов близки друг к другу во всем интервале углов рассеяния и имеют максимумы при $\theta_m = 1.95^\circ$ и 1.88° . Из вида этих функций можно сделать вывод о том, что нейтрализация ионов происходит в основном до точки поворота траектории. Данное обстоятельство позволяет предположить возможность пренебрежения отталкивательными составляющими в потенциалах $U_i(Z)$ и $U_a(Z)$ при определении $v_i(Z)$ и $\Delta F(Z)$, ограничившись потенциалом сил изображения. На рис.2 показаны функции $\Gamma_{ia}(Z)$, восстано-

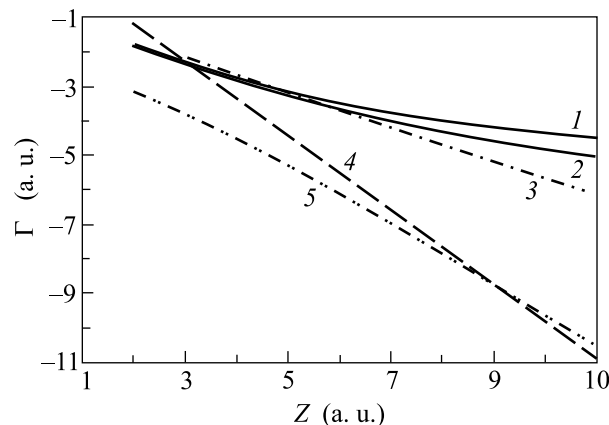


Рис.2. Координатные зависимости скорости нейтрализации $\Gamma_{ia}(Z)$

новленные нами на основе результатов измерения угловых распределений в [8, 9] (кривые 1 и 2 соответственно). Кривая 3 есть соответствующая интерполяционная функция $\Gamma_{int}(Z) = 0.15 \exp(-\gamma Z)$. Кривые 4 и 5 соответственно приведенная выше $\Gamma_1(Z)$, а также скорость нейтрализации, рассчитанная в [10].

В заключение обратим внимание на следующие особенности данной задачи. Возможность определения скорости нейтрализации $\Gamma_{ia}(Z)$ на основе непосредственно измеряемого углового распределения $f[\theta]$ позволяет восстановить кинетику процесса нейтрализации ионов, рассчитать спектры оже-электронов. Уравнение (2) определяет характерные расстояния до поверхности, вносящие основной вклад в гетерогенную нейтрализацию. В частности, для распределений, полученных в [8, 9], приведенным выше значениям θ_m соответствуют значения расстояний $Z_m = 3.14$ и 3.33. Отметим, что при таких расстояниях отсутствует потенциальный барьер для перехода электрона из металла к иону вдоль координаты Z . Аналитическая аппроксимация среднегеометрических значений функций $\Gamma_{ia}(Z)$, восстано-

ленных на основе результатов работ [8,9], дает зависимость $\Gamma_{ia}(Z) = B/Z^n$, где $B = 0.28$, $n = 4$. Соответствующая кинетическая кривая $\partial N_0/\partial Z$ показана на рис.3, где N_0 – количество (нормированное на единицу) образовавшихся атомов в основном состоянии.

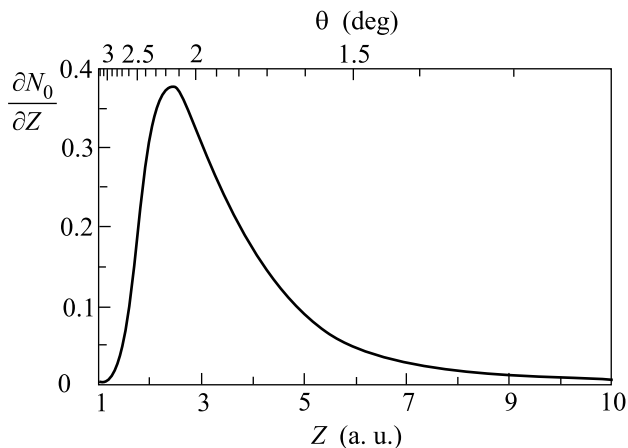


Рис.3. Кинетическая кривая процесса нейтрализации ионов He^+ ($E_1 = 2.3$ кэВ, $\theta_0 = 0.79^\circ$) при столкновении с поверхностью $\text{Al}(111)$. Расчет выполнен на основе восстановленной функции $\Gamma_{ia}(Z)$

Степенная, а не обычно используемая экспоненциальная, зависимость $\Gamma_{ia}(Z)$ может объясняться отсутствием потенциального барьера для перехода электрона с энергией Ферми. Рассматриваемая область расстояний является наиболее сложной при теоретическом исследовании механизма оже-нейтрализации. Так, попытка рассчитать $\Gamma_{ia}(Z)$ для системы $\text{He}^+ - \text{Al}(111)$, предпринятая в работе [10], привела к значениям скорости нейтрализации, более чем на порядок отличающимся от значений, восстановленных из экспериментальных данных (см. рис.2). Возможность непосредственного сравнения экспериментальных и теоретических результатов является еще одной особенностью рассмотренной задачи. Следует обратить внимание на большую чувствительность данного метода к точности измерения угловых распределений. Так, расхождение между значениями $\Gamma_{ia}(Z)$, восстановленными на основе результатов работ [8,9] (см. рис.2), связано с недостаточно точными измерениями в области углов $\theta_0 < \theta < \theta_m$ в работе [9]. Напомним, что другой край углового распределения ($\theta_m < \theta < \theta_t$) важен для восстановления параметров потенциалов взаимодействия. Отсюда – необходимость аккуратного экспериментального измерения $f[\theta]$ во всей области изменения угла рассеяния нейтральных атомов

($\theta_0 < \theta < \theta_t$), а не только в окрестности максимума распределения.

Наконец, предложенная методика восстановления кинетики одноканального процесса, может быть использована при исследовании процессов с большим числом каналов. В работе [9] было измерено также угловое распределение $f_{\text{met}}[\theta]$ атомов He в основном электронном состоянии, образовавшихся при скользящем рассеянии быстрых метастабильных атомов $\text{He}(2^3S)$ с такими же, как и в случае рассеяния ионов He^+ , значениями $\theta_0 = 0.79$ и $E_1 = 2.3$ кэВ. Распределение $f_{\text{met}}[\theta]$ имеет схожую форму с $f[\theta]$, но сдвинуто в сторону меньших углов рассеяния; максимум $f_{\text{met}}[\theta]$ соответствует значению $\theta_{\text{met}} = 1.65^\circ$. Можно предложить следующий механизм гетерогенного де-возбуждения метастабильных атомов He . При сближении атома $\text{He}(2^3S)$ с поверхностью появляется возможность перехода электрона непосредственно в свободные состояния металла (выше уровня Ферми)³. Область этих переходов отвечает значениям $Z < Z_1$, где величина $Z_1 = 13.1$ определяется из уравнения

$$1/4Z_1 = I_m - \Phi, \quad (7)$$

$I_m = 4.77$ эВ – потенциал ионизации $\text{He}(2^3S)$. В этой окрестности уже незначителен потенциальный барьер для движения электрона вдоль нормали (барьер исчезает при $Z < 10$). Поэтому может происходить относительно быстрый электронный переход – ионизация метастабильного атома. Образовавшийся ион ускоряется при движении к поверхности. Однако действие потенциала сил изображения начинается не с бесконечности, а с точки 13.1, что приводит к сдвигу функции распределения в сторону меньших углов. Оценка сдвига – 0.21° . Экспериментальное значение в области максимумов распределений – 0.23° . Данное обстоятельство является доводом в пользу предложенного механизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 00-02-17090).

1. Y. D. Hagstrum, in: *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Ed. L. Fiermans, New York, Plenum Press, 1978.
2. M. V. Crishin, F. I. Dalidchik, S. A. Kovalevskii et al., *Chem. Phys. Reports* **14**(8), 1069 (1995).
3. Е. А. Андреев, М. Ю. Книжников, *Хим. физика* **18**(1), 26 (1999).
4. Е. А. Андреев, Ф. И. Далидчик, М. Ю. Книжников, *Хим. физика* **18**(7), 27 (1999).

³Считаем температуру поверхности равной нулю.

5. Е. А. Андреев, М. Ю. Книжников, Хим. физика **19**(4), 11 (2000).
6. Е. А. Андреев, Ф. И. Далидчик, М. Ю. Книжников, ДАН **370**, 764 (2000).
7. Е. А. Андреев, Ф. И. Далидчик, Chem. Phys. Lett. **356**, 233 (2002).
8. T. Heht, H. Winter, and A. G. Borisov, Surf. Sci. **406**, L607 (1998).
9. T. Heht, R. Pfandzelter, H. Winter et al., Nucl. Instr. And Meth. **B157**, 82 (1999).
10. N. Lorente and R. Monreal, Phys. Rev. **A49**, 4716 (1994).