

то образец в целом — изолятор. Однако под действием поля объем ФМ фазы растет, и включения начинают соприкасаться друг с другом. Таким образом, весь образец становится высокопроводящим. Это иной механизм КМС, чем в полностью ФМ области.

## Список литературы

1. Nagaev E L *Physics of Magnetic Semiconductors* (Moscow: Mir Publ., 1983)
2. Van Santen J H, Jonker G H *Physica* **16** 599 (1950)
3. Oliver M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **24** 1064 (1970)
4. Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144 (1995)
5. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
6. Saitoh T et al. *Phys. Rev. B* **51** 13942 (1995); Ju H, Sohu H-C, Krishnan K M *Phys. Rev. Lett.* **79** 3230 (1997)
7. Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **90** 652 (1986); **92** 569 (1987); *ФТТ* **29** 385 (1987)
8. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
9. Нагаев Э Л *УФН* **166** 833 (1996)
10. Nagaev E L *Phys. Rev. B* **54** 16608 (1996); *ФТТ* **39** 1589 (1997)
11. Nagaev E L *Phys. Lett. A* **215** 321 (1996)
12. Wollan E O, Koehler W C *Phys. Rev.* **100** 545 (1955)
13. de Gennes P-G *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
14. Нагаев Э Л *УФН* **136** 61 (1982)
15. Нагаев Э Л *Письма в ЖЭТФ* **16** 558 (1972); Кашин В А, Нагаев Э Л *ЖЭТФ* **66** 2105 (1974)

PACS number: 79.60.Bm

## Фотоотрыв поверхностных атомов металла

А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартанян,  
С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов

Среди процессов, вызываемых действием потока фотонов различных энергий на поверхность твердого тела, особое место занимает нетепловая фотодесорбция адатомов. Это сугубо квантовое явление связано с рядом фундаментальных проблем взаимодействия света с веществом и с механикой безызлучательных процессов. Исследования этих процессов представляют интерес и для ряда прикладных задач.

Механизм светового возбуждения движения адатомов различен для диэлектриков, полупроводников и металлов. Исследования фотостимулированных процессов на поверхности последних имеют сложную историю.

С одной стороны, поверхности металлов изучены гораздо лучше, чем поверхности диэлектриков, так как многие методы исследования, такие, как дифракция медленных электронов, туннельная микроскопия, метод фотоэмиссии с высоким энергетическим и угловым разрешением и т.п., применимы только для проводящих поверхностей. С другой стороны, совершенно очевидно, что многие фото- или электронно-стимулированные процессы на поверхности металла затруднены по крайней мере по двум причинам. Во-первых, электронные состояния в металле (и на его поверхности) в сильной степени делокализованы, так что возбуждение локальных электронных связей в адсорбционном комплексе атом (молекула)-металл маловероятно. Во-вторых, сильная связь поверхностных состояний с объемными электронами металла приводит к быстрому затуханию

возбужденных электронных состояний из-за многообразия каналов диссипации энергии возбуждения в объем металла. Типичные времена жизни электронных возбуждений на поверхности металла, связанных с переносом заряда, составляют  $\tau = 10^{-15} - 10^{-16}$  с, что много меньше периодов движений атомов решетки  $\Omega = 10^{12} - 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Оценка  $\exp(-\Omega\tau) \sim 10^{-40} - 10^{-400}$  характеризует вероятность, а точнее, несущественность процесса фотодесорбции адсорбированных атомов или молекул с металла.

Однако еще в 50-е годы было обнаружено, что бомбардировка металлических стенок вакуумной камеры электронами с энергией в десятки — сотни электронвольт приводит к ухудшению вакуума из-за электронно-стимулированной десорбции субмонослоистых покрытий стенок. В 60-е годы Д. Мензел [1] объяснил этот процесс электронным возбуждением внутренних оболочек адкомплекса. В рамках модели Мензела — Гомера — Рэдхэда (МГР) [2, 3] возбуждение описывается как переход между термами разных электронных и часто ионных состояний адкомплекса. Релаксация этого локализованного возбуждения не сопровождается уходом электрона из области возбуждения и поэтому не слишком быстрая. Переходы между термами адкомплекса сопровождаются передачей энергии как поступательному движению молекул, так и электронам в объеме металла.

Последующие исследования подобных процессов, вызванных действием рентгеновских квантов, подтвердили эти модельные представления. Так, было установлено, что эффективность фотодесорбции быстро уменьшается с ростом длины волны излучения и исчезает при энергиях, меньших 5–10 эВ, несмотря на то, что энергия адсорбции примерно на порядок меньше. Таким образом, сложилось мнение, что излучением, не возбуждающим внутренние оболочки адсорбированных частиц, невозможно вызвать их хоть сколько-нибудь заметное движение на поверхности металлов. Наблюдавшиеся случаи десорбции с поверхности металлов объяснялись либо нагревом поверхности излучением и термодесорбицией, либо фотопроцессами на неоднородностях поверхности, в частности на окисленных участках.

Ситуация существенно изменилась в 80-х годах. Независимо и почти одновременно были обнаружены два новых явления. Первое из них — это фотодесорбция некоторых электронно-донорных молекул с поверхности металла (NO с Pt) [4]. Механизм этого процесса подобен механизму фотодесорбции с поверхности полупроводников, а именно фотоны малой энергии (в случае с NO это энергия 1–3 эВ) создают возбужденные электроны в приповерхностной области металла. Их диффузия и прилипание к адсорбированной молекуле приводят к образованию возбужденного поверхностного комплекса, девозбуждение которого вызывает десорбцию молекулы. Этот механизм отличается от механизма МГР тем, что излучение возбуждает не сам адкомплекс, а объемные электроны металла.

Другое явление, которому и посвящено это сообщение, также относится к классу фотодесорбционных, но гораздо более экзотическое и в свете изложенных выше представлений кажется, на первый взгляд, совершенно невозможным. В 1984 г. была обнаружена фотодесорбция атомов Na с поверхности чистого собственного металла [5]. Подчеркнем, что речь идет не о фотодесорбции чужеродного адсорбированного атома или моле-

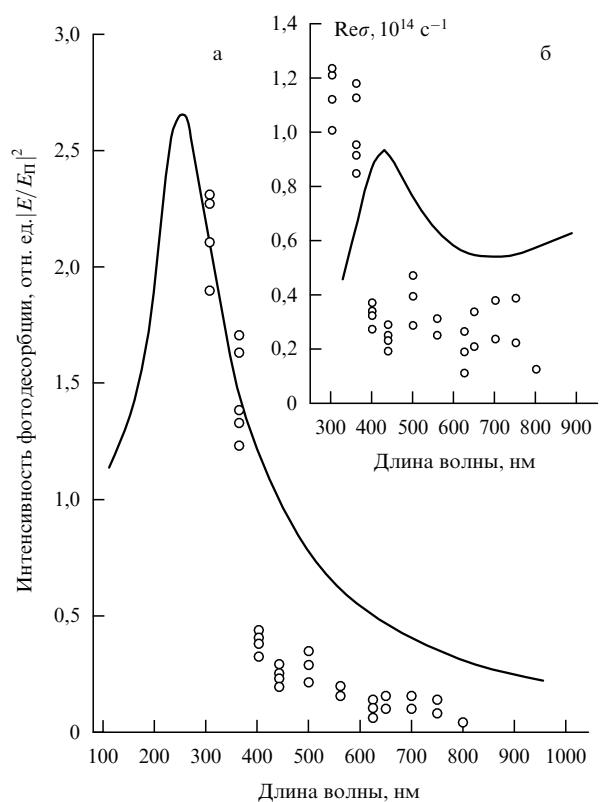
кулы, как это было в рассмотренных выше случаях, а о фотоотрыве атома собственного, изначально присущего поверхности. Это явление, которое может быть названо фотоатомной эмиссией, наблюдалось впоследствии разными исследователями на разных объектах. Сейчас этот фотоэффект выявлен у всех щелочных металлов, а также у серебра, золота и алюминия. Вместе с тем экспериментального материала пока явно недостаточно, чтобы обнаруженное явление получило исчерпывающее описание.

Сначала мы изложим основные закономерности явления, основываясь главным образом на результатах своих собственных работ [5–11]. Экспериментальные установки для исследования фотоотрыва атомов, используемые в различных экспериментальных группах, в основных своих чертах одинаковы. Они представляют собой вакуумную камеру с вакуумом порядка  $10^{-10} - 10^{-11}$  Торр, в которую помещена пленка металла, преимущественно натрия, для которого и получены наиболее надежные и обширные результаты. Исследовались пленки разного вида — островковые на диэлектрической подложке (кварц, фтористый литий, сапфир) с диаметром островков 10–100 нм и сплошные толщиной 100–200 мкм на диэлектрической или металлической подложке. Фотоотрыв атомов вызывался импульсным или непрерывным излучением лазера или мощной лампы в видимой и УФ области спектра. Слетевшие с пленки атомы регистрировались либо методом их фотоионизации электронным пучком или дополнительным мощным лазерным излучением с последующим детектированием ионов [12–15], либо методом абсорбционной или флуоресцентной спектроскопии с использованием излучения непрерывного лазера, резонансного электронному переходу атома натрия [7]. Чувствительность регистрации последнего из перечисленных методов была наиболее высока и составляла  $10^3 - 10^4$  атомов  $\text{см}^{-3}$  при временном разрешении порядка  $10^{-6}$  с. Отметим, что во всех вариантах эксперимента установки позволяли помимо всего прочего измерять и энергетическое распределение отлетающих от поверхности атомов по времени их пролета между поверхностью и областью их регистрации.

Основные экспериментальные результаты состоят в следующем.

1. В широком диапазоне мощностей воздействующего излучения  $10^2 - 10^5 \text{ Вт см}^{-2}$  количество фотодесорбированных атомов линейно зависит от интенсивности излучения. Этот факт, наряду с малым квантовым выходом процесса, полностью исключает обычный тепловой механизм испарения, так как для последнего зависимость скорости испарения от интенсивности должна быть экспоненциальной. Квантовая эффективность процесса фотоотрыва оказалась очень малой — порядка  $10^{-7} - 10^{-10}$  атомов на фотон.

2. Спектр фотоотрыва атомов металлического натрия (рис. 1) определяется в основном оптическими характеристиками пленок, а точнее, зависимостью величины электрического поля света на поверхности металла от длины его волны. Эта величина резко возрастает при приближении частоты падающего излучения к частоте плазменных мод пленки. При этом нормированный на квадрат амплитуды поля на поверхности спектр фотоотрыва не совпадает со спектром вещественной части высокочастотной проводимости. Это означает, что



**Рис. 1.** Спектр фотоотрыва атомов натрия, нормированный на мощность падающего излучения (○) и отношение квадрата амплитуды поля на поверхности металла к квадрату поля падающей волны (—) (а). Спектр фотоотрыва атомов натрия, нормированный на квадрат амплитуды поля на поверхности (○) и вещественная часть высокочастотной проводимости металлического натрия (—) (б).

фотоотрыв не вызван поглощением света в объеме металла. Следует отметить, что спектры фотоатомной эмиссии определяются размерами островков, что наблюдалось в работе [13], где была выявлена прямая корреляция между указанным спектром действия и спектром возбуждения плазмонов в металлических кластерах (резонансами Ми). Обнаруженный эффект позволяет в принципе избирательно "фотоиспарять" кластеры определенной формы и размеров и увеличивать однородность их распределения [14].

3. Эффективность фотоатомной эмиссии тем выше, чем больше на поверхности структурных дефектов. Этот вывод был сделан на основании двух экспериментов [6, 7]. В первом была определена температурная зависимость эффективности фотоотрыва атомов. Она имеет активационный характер:  $\exp(-E/kT)$  с  $E = 1000 \text{ см}^{-1}$ . Во втором было обнаружено постепенное снижение эффективности фотоатомной эмиссии с поверхности пленки, приготовленной путем быстрого (в течение нескольких секунд) охлаждения ее с комнатной до температуры жидкого азота. Число атомов, слетающих с такой поверхности, монотонно уменьшалось при действии последовательных импульсов лазерного излучения. Предельный уровень сигнала опускался ниже соответствующего комнатной температуре и доходил до нулевого уровня, определяемого шумами регистрирующей аппаратуры. Результаты этих экспериментов были объяснены фотоотрывом лишь тех атомов, которые находятся в структурно дефектных состояниях. Ада-

томы, "замороженные" при быстром охлаждении в случайных местах, фотодесорбируются, и поверхность при этом "полируется". Атомы общего положения при этом не могут быть "оторваны" оптическим излучением по причинам, изложенным выше. Энергия образования структурных дефектов с учетом энтропийного фактора равна  $2E = 2000 \text{ см}^{-1}$ . Этому значению соответствует поверхностная концентрация дефектов  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре. Характер структурных дефектов пока не установлен. Скорее всего, они являются одиночными атомами у ступеней или на плоских участках поверхности.

4. Увеличение числа структурных дефектов путем напыления атомов на охлажденную до азотной температуры металлическую пленку вызывает не только заметное усиление атомной эмиссии, но и рост как квантового выхода электронной эмиссии, так и работы выхода электронов металла с 2,31 до 2,36 эВ [8]. Последнее указывает на то, что структурные дефекты образуют двойной электрический слой на поверхности. По оценкам величина заряда элементарного диполя этого слоя составляет  $0,03e$ . Таким образом, в отличие от атомов общего положения на поверхности, электронное состояние структурных дефектов, способных фотодесорбироваться, имеет более локализованный и ионный характер.

5. Энергетический спектр фотодесорбированных атомов заметно отличается от максвелловского [7, 13, 16]. Вместе с тем экспериментально полученный спектр хорошо совпадает [7] с рассчитанным в предположении, что максвелловское распределение деформируется из-за затухания возбуждения, время жизни которого мало по сравнению с временем отлета атома. Это время жизни быстро увеличивается по мере удалении от поверхности:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{x}{a}, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — время жизни возбуждения на поверхности,  $a$  — характерный размер области взаимодействия атома с поверхностью. Из-за того, что квантовый выход фототрыва экспоненциально зависит от времени пребывания десорбируемого атома в области действия поверхностного потенциала, которое в свою очередь обратно пропорционально скорости атома, времепролетный спектр имеет вид

$$S(t) = t^{-3} \exp \left( -\frac{ml^2}{2kTt^2} - \frac{ta}{\tau_0 l} \right), \quad (2)$$

где  $m$  — масса атома натрия,  $l$  — расстояние между металлической поверхностью и местом регистрации. В этом спектре мало медленно отлетающих атомов, так что при эффективной температуре отлетающего потока 700 К наиболее вероятная энергия равна 0,2 эВ. Наилучшее согласие рассчитанного и экспериментально измеренного спектра получается при  $a = 1 \text{ \AA}$  и  $\tau_0 = 3 \times 10^{-14} \text{ с}$  (рис. 2). Последняя величина заметно больше времени затухания электронного возбуждения в объеме металла.

Надо сказать, что экспериментальные исследования рассматриваемого явления трудны из-за очень малой его эффективности ( $10^{-7} - 10^{-10}$ ) и сложности регистрации нейтральных частиц. Вероятно, отчасти этим объясняются некоторые различия в результатах разных экспериментальных групп. Это касается, в частности, времепролетных спектров, измерений средних энергий отле-

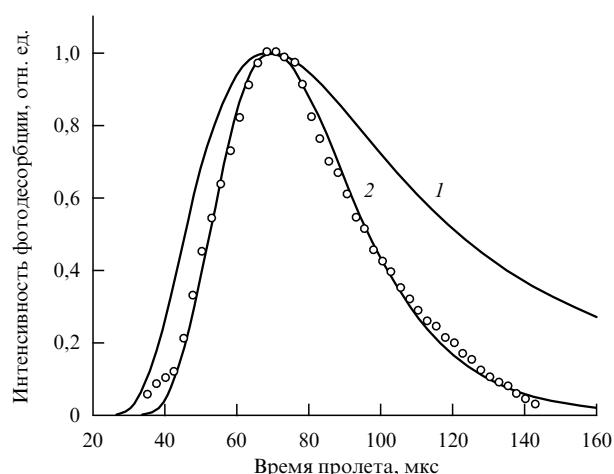


Рис. 2. Времепролетный спектр атомов натрия, отлетающих с поверхности металла под действием импульса лазерного излучения с  $\lambda = 530 \text{ нм}$  (o): 1 — максвелловское распределение атомов по скоростям с максимумом, совпадающим с экспериментально измеренным спектром; кривая 2 рассчитана по формуле (2) с учетом времени жизни возбуждения у поверхности металла.

тающих частиц и спектра действия [7, 15, 16]. Так, например, было обнаружено, что времепролетный спектр атомов, десорбированных под действием импульсного УФ излучения 353 нм имеет бимодальный характер [16] с наиболее вероятными энергиями 0,2 и 0,32 эВ. Этими же авторами наблюдался [17] при освещении островковой пленки, образованной осаждением атомов на охлажденную до азотной температуры поверхность, отлет не только отдельных атомов, но и молекул  $\text{Na}_2$ , причем в количестве, на много порядков превышающем термодинамически равновесное их число.

Сколько-нибудь развитого теоретического описания рассматриваемого явления сейчас нет из-за сложности процессов и многообразия путей реализации фотоатомной эмиссии. Качественную трактовку этого явления можно дать на базе схем термов с учетом релаксации движения адатома. В рамках такого подхода возможны два механизма фототрыва. Первый — прямой, аналогичный механизму фотодиссоциации молекул, — реализуется путем возбуждения комплекса в разлетное состояние. Во втором энергия возбуждения адкомплекса передается десорбирующемуся атому при электронном девозбуждении в адкомплексе. Так как фотодесорбируемые адатомы связаны с поверхностью слабее, чем атомы общего положения, то они подобны чужеродным. Это дает основание считать, что их электронные состояния частично локализованы, и поэтому электронные возбуждения живут дольше, чем обычные электронные возбуждения в металле.

Поскольку энергетический спектр отлетающих от поверхности атомов удовлетворительно аппроксимируется максвелловским, деформирующимся в ходе отлета, процесс фототрыва можно представить себе следующим образом. Адатом после перехода на возбужденный терм начинает двигаться от поверхности металла. Безызлучательный процесс, связанный, вероятнее всего, с плазмонными модами, переводит адкомплекс за время  $3 \times 10^{-14} \text{ с}$  из возбужденного в основное электронное состояние, так что десорбируются лишь те

атомы, которые за указанное время успевают покинуть область поверхностного притяжения.

По экспериментальным данным сечение фотоотрыва атомов составляет  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>. Если считать, что сечение первичного акта поглощения фотона порядка  $10^{-16}$  –  $10^{-17}$ , что типично для молекулярного поглощения, а малость сечения фотоотрыва определяется лишь тушением электронного возбуждения вблизи поверхности, то оцененный таким образом размер области, в которой происходит тушение, составит разумную величину 2–4 Å. "Перегрев" потока атомов по сравнению с температурой подложки объясняется переходом части энергии электронного возбуждения атомов в их кинетическую энергию.

Теоретическое описание обнаруженного явления встречает трудности, связанные как с недостаточным объемом экспериментальных данных, так и с необходимостью выхода при создании такой теории за рамки зонной модели металла. За рамками данной интерпретации остаются вопросы роли переноса заряда и применимости модели термов. Однако изложенный подход оправдан соответствием результатов оценок параметров процесса данным экспериментов. Дальнейшее исследование механизма этого явления представляется весьма актуальным не только в связи с его важностью для понимания электронных свойств поверхности металла, но и с возможными перспективами его практического использования.

Исследования поддерживались Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-16963а) и Государственной программой "Поверхностные атомные структуры" (грант 95-2.9).

## Список литературы

1. Menzel D, Gomer R *J. Chem. Phys.* **41** 3311 (1964)
2. Gomer R *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET-1* (Eds N H Tolk, M M Traum, J C Tully, T E Madey) (Berlin: Springer, 1983) p. 40
3. Redhead P A *Can. J. Phys.* **42** 886 (1964)
4. Buntin S A et al. *Phys. Rev. Lett.* **61** 1321 (1988)
5. Абрамова И Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **39** (4) 172 (1984)
6. Бонч-Бруевич А М и др. *ЖЭТФ* **92** (1) 285 (1987)
7. Бонч-Бруевич А М и др. *ЖЭТФ* **97** (6) 1761 (1990)
8. Бонч-Бруевич А М и др. *ДАН СССР* **321** (1) 79 (1991)
9. Бонч-Бруевич А М, Пржибельский С Г, Хромов В В *Оптический журнал.* (11) 31 (1993)
10. Bonch-Bruevich A M et al. *Laser Phys.* **3** 951 (1993)
11. Bonch-Bruevich A M et al. *Surf. Sci.* **307** – **309** part A 350 (1994)
12. Hoheisel W et al. *Phys. Rev. Lett.* **60** (16) 1649 (1988)
13. Hoheisel W, Vollmer M, Träger F *Phys. Rev. B* **48** (23) 17463 (1993)
14. Vollmer M et al. *Phys. Rev. B* **40** (18) 12509 (1989)
15. Balzer F et al. *J. Chem. Phys.* **106** (19) 7995 (1997)
16. Götz T et al. *Appl. Phys. A* **63** 315 (1996)
17. Viereck J, Stuke M, Träger F *Appl. Phys. A* **64** 149 (1997)