

УДК 537.534

ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА АТОМНОЙ ЧАСТИЦЫ С СОДЕРЖАЩЕЙ ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2023 г. Н. Е. Климов^а, И. К. Гайнуллин^{а, *}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119992 Россия

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Изучен электронный обмен атомной частицы (заряженного иона или нейтрального атома) с металлической поверхностью, содержащей дефект в виде атомной ступени. Инструментом исследования является трехмерное компьютерное моделирование. Рассмотрена модельная статическая задача, когда частица закреплена над поверхностью. Получены расчетные данные о зависимости основных параметров перезарядки – энергетического положения и ширины уровня частицы (определяет эффективность электронного обмена) – от расстояния до поверхности и латерального положения частицы.

Ключевые слова: взаимодействие ионов с поверхностью, электронный обмен, компьютерное моделирование, трехмерные расчеты, атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096023010120, **EDN:** BLGDKP

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронного обмена при взаимодействии атомных частиц (заряженных ионов или нейтральных атомов) с поверхностью твердого тела представляет, как фундаментальный, так и прикладной интерес в решении определенного спектра задач физики и химии. Для фундаментальной науки электронный обмен интересен при изучении таких процессов, как распыление, рассеяние, адсорбция и диссоциация молекул [1, 2]. С практической точки зрения важно правильно учитывать влияние электронного обмена при напылении тонких пленок, реактивном ионном травлении, катализе, в некоторых экспериментах по модификации и анализу поверхности [3–7]. Ввиду того, что в большинстве экспериментальных методик регистрируют пространственные и энергетические спектры заряженных частиц, зарядовый обмен является одним из важнейших факторов для количественной диагностики элементного состава и структуры твердых тел с помощью ионных пучков в условиях сверхвысокого вакуума [8]. Так, например, электронный обмен является важным фактором при диагностике состава поверхности методом рассеяния медленных ионов [9]. Поскольку этот метод обладает наилучшей поверхностной чувствительностью, с его помощью возможно наиболее эффективное изучение верхнего слоя поверхности. В условиях

проведения экспериментов важнейшими характеристиками, определяющими спектры ионов, являются вероятность нейтрализации и сечение рассеяния или распыления, ведь в большинстве экспериментальных установок регистрируют положительно заряженные ионы. При неправильном расчете данных характеристик анализ спектров рассеянных ионов будет давать неточный состав поверхности.

Существующие расчетно-теоретические модели достаточно хорошо описывают электронный обмен с однородными поверхностями, т.е. атомарно гладкими поверхностями чистых веществ или соединений без реконструкции поверхностного слоя, дефектов или адсорбатов [8, 10–13]. Однако существенный интерес представляет изучение именно реконструированных поверхностей и поверхностей с дефектами и адсорбатами. В настоящей работе изучен электронный обмен атомной частицы с металлической поверхностью, содержащей дефект в виде атомной ступени. Поскольку электронный обмен существенно зависит от структуры и электронных свойств поверхности, важно изучить процесс электронного обмена с поверхностями, содержащими дефекты. Первостепенной задачей является выделение тех характеристик, от которых зависит вероятность электронного перехода, т.е. получение расчетных данных о зависимости основных параметров пе-

резарядки — энергетического положения и ширины уровня частицы — от расстояния до поверхности и латерального положения частицы.

На современном этапе изучения взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела уже были рассчитаны аналитические потенциалы взаимодействия, траектории, а также сечения рассеяния ионов, но электронный обмен изучен в меньшей степени. Следует отметить, что экспериментальных данных об электронном обмене ионных пучков с поверхностями, содержащими атомные ступени, найти не удалось. Судя по всему, это обусловлено сложностью постановки таких экспериментов, так как минимальная ширина и точность позиционирования первичного пучка составляют порядка 1 мкм, вследствие чего невозможно направить ион точно на дефект или определить траекторию рассеянной атомной частицы относительно поверхностного дефекта. На сегодняшний день эксперименты по рассеянию ионов на металлических поверхностях показывают, что резонансный электронный обмен между частицей и поверхностью является доминирующим процессом, определяющим время жизни иона [3]. Несмотря на то, что разработано огромное количество различных теоретических моделей для расчета энергетического положения и ширины энергетического уровня частицы, в большинстве теоретических исследований игнорируют эффекты, связанные с латеральным изгибом поверхностного потенциала. В то же время расчеты показывают, что вблизи негладкой поверхности скорость туннелирования электронов изменяется: она может как увеличиваться, так и уменьшаться [14].

При экспериментальном исследовании электронного обмена не менее важно правильно подобрать падающие ионы: нужен такой сорт частиц, энергетический уровень которых находится выше или ниже уровня Ферми металла, в противном случае вероятность резонансной нейтрализации составит почти 100%, и такой эксперимент будет малоинформативным [15]. Именно поэтому при изучении электронного обмена используют только ионы инертных газов и щелочных металлов. Таким образом, для получения сигнала рассеянных ионов хорошо подходит использование следующих ионов в качестве взаимодействующих с поверхностью: O^- , S^- , F^- , H^- , в то время как вероятность нейтрализации, например, иона H^+ , близка к 100%, что не годится для изучения электронного обмена. В работе проведены расчеты с ионом H^- , выбор на который пал в том числе по причине того, что распад H^- является стандартной задачей при изучении электронного обмена.

В классической постановке задача электронного обмена описывается многоэлектронным уравнением Шредингера. Моделирование такой

задачи очень ресурсоемко [8]. Именно поэтому необходимо использовать ряд приближений, важнейшим из которых является приближение Борна—Оппенгеймера. Второе важное приближение — приближение замороженного ядра и одного туннелирующего электрона, т.е. рассматривается водородоподобный атом, состоящий из одного электрона, участвующего в зарядовом обмене, и экранируемого атомного ядра [3]. Данный подход может быть применен и к отрицательному иону водорода H^- , используемому в работе, в котором оба электрона находятся на одном энергетическом уровне [16].

Рассматривая электронный переход при помощи теории возмущений, можно достаточно точно рассчитать процесс электронного обмена, используя гамильтониан Андерсона—Ньюнса [3]. Однако для расчета матричных элементов необходимо использовать адиабатическое приближение. Адиабатическое приближение и описание электронного обмена при помощи гамильтониана Андерсона—Ньюнса дают экспериментально подтвержденный результат только в том случае, если нормальные скорости ионов малы, а металл может быть описан с помощью модели свободных электронов. Однако если поверхность металла имеет адсорбаты или дефекты, неадиабатические эффекты могут оказать сильное влияние на процесс зарядового обмена. Альтернативой расчета гамильтониана Андерсона—Ньюнса является метод распространения волновых пакетов [17]. Этот метод дает более точное описание процесса зарядового обмена при наличии дефектов и адсорбатов, так как не предполагает использования адиабатического приближения. Для удобства в работе использована атомная система единиц, в которой $m_e = e = \hbar = 1$.

ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

На рис. 1 представлена модельная система исследуемой задачи: она представляет собой ион H^- над поверхностью металла $Al(001)$, имеющей дефект в виде атомной ступени. Рассматривается статический случай, когда ион H^- фиксирован над поверхностью. Атомная ступень высотой 7 ат. ед. расположена вдоль оси Y , координата $X=0$. Для отрицательных значений X граница поверхности соответствует $Z=7$ ат. ед., для положительных $Z=0$ ат. ед.

Для описания атомной ступени вдоль оси Y границу раздела металл—вакуум по оси Z задавали следующим образом:

$$z_{\text{surf}}(x) = \frac{H}{1 + \exp(0.1(x - x_s))}, \quad (1)$$

где $H = 7$ ат. ед. – высота атомной ступени, $x_s = 0$ – координата атомной ступени по оси X .

Для решения данной задачи использована трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов [18–21]. В рамках данного метода потенциал, который определяет движение электрона, распадается на сумму потенциала поверхности и частицы. Волновую функцию активного электрона находят путем решения нестационарного уравнения Шредингера, которое, как следствие, записывается в следующем виде:

$$i \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\Delta}{2} + U(r, t) \right) \psi(r, t), \quad (2)$$

$$\psi(r, 0) = \psi_0(r), \quad (3)$$

где $U(r) = V_{\text{ion}}(r) + V_{\text{surf}}(r)$ – потенциал, воздействующий на активный электрон, $V_{e-\text{ion}}(r)$ описывает взаимодействие между электроном и налетающей частицей, $V_{e-\text{surf}}(r)$ – взаимодействие электрона с поверхностью металла. Для построения трехмерного потенциала поверхности, содержащей атомную ступень, использован аналитический потенциал Дженнинга, в котором положение границы раздела металл–вакуум варьировалось для описания атомной ступени [22].

Потенциал Дженнинга представляет собой потенциальную яму с плоским дном внутри металла и потенциальный барьер, учитывающий взаимодействие электрона с зарядом изображения в области вакуума. Он зависит только от расстояния до поверхности:

$$V_J(z, x) = \begin{cases} \frac{1 - \exp(\lambda(z - z_{\text{surf}}(x)))}{4(z - z_{\text{surf}}(x))}, & z - z_{\text{surf}}(x) < 0 \\ \frac{-U_0}{1 + A \exp(-B(z - z_{\text{surf}}(x)))}, & z - z_{\text{surf}}(x) > 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $z_{\text{surf}}(x)$ – граница раздела металл–вакуум, определяемая формулой (1).

Для вычисления вероятности нахождения в ионе электрона в основном состоянии необходимо возвести в квадрат модуль автокорреляционной функции системы. Ее можно найти, численно решив нестационарное уравнение Шредингера и спроецировав найденную волновую функцию на основное состояние электрона в атоме [23, 24]. Таким образом, получаем следующую цепочку действий для вычисления заселенности иона:

$$A(t) = \langle \psi_0(r) | \psi(r, t) \rangle, \quad (5)$$

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (6)$$

Ширину энергетического уровня иона $\Gamma(Z)$, характеризующую скорость резонансного элек-

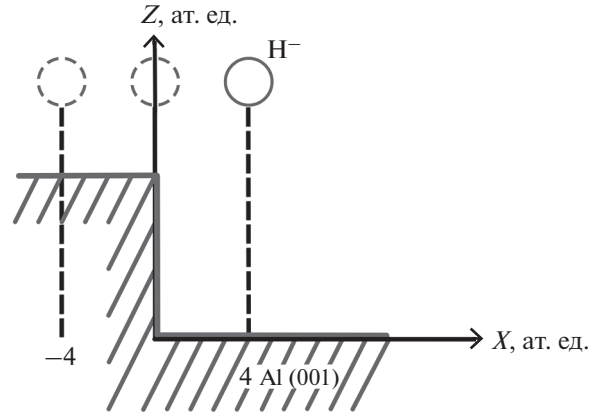


Рис. 1. Иллюстрация задачи резонансного электронного обмена между атомом и поверхностью металла, имеющей дефект.

тронного обмена, можно вычислить следующим образом:

$$P(t) = \exp(-\Gamma t). \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общие закономерности электронного обмена с поверхностями, содержащими дефекты

В ходе рассмотрения модельной статической задачи, когда ион H^- фиксирован над поверхностью $Al(001)$, варьировалось его латеральное положение относительно поверхностного дефекта и расстояние между ионом и поверхностью. При изменении данных параметров рассматривали следующие характеристики резонансного электронного обмена: динамику изоповерхности электронной плотности, ширину энергетического уровня Γ , энергетическое положение E , а также зависимость заселенности иона P от времени.

На рис. 2 представлены графики зависимости заселенности иона H^- (т.е. вероятности нахождения активного электрона в ионе) от времени для различных латеральных положений иона и различных расстояний между ионом и поверхностью. Проявляются несколько общих закономерностей, справедливых для различных латеральных положений иона. Во-первых, наблюдается экспоненциальное уменьшение заселенности атома со временем. Во-вторых, показатель экспоненты увеличивается в зависимости от расстояния ион–поверхность. Чем ближе ион к поверхности, тем круче график. Также можно заметить, что в латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед. заселенность наиболее быстро спадает до нулевого значения, т.е. распад ионного состояния происходит наиболее эффективно.

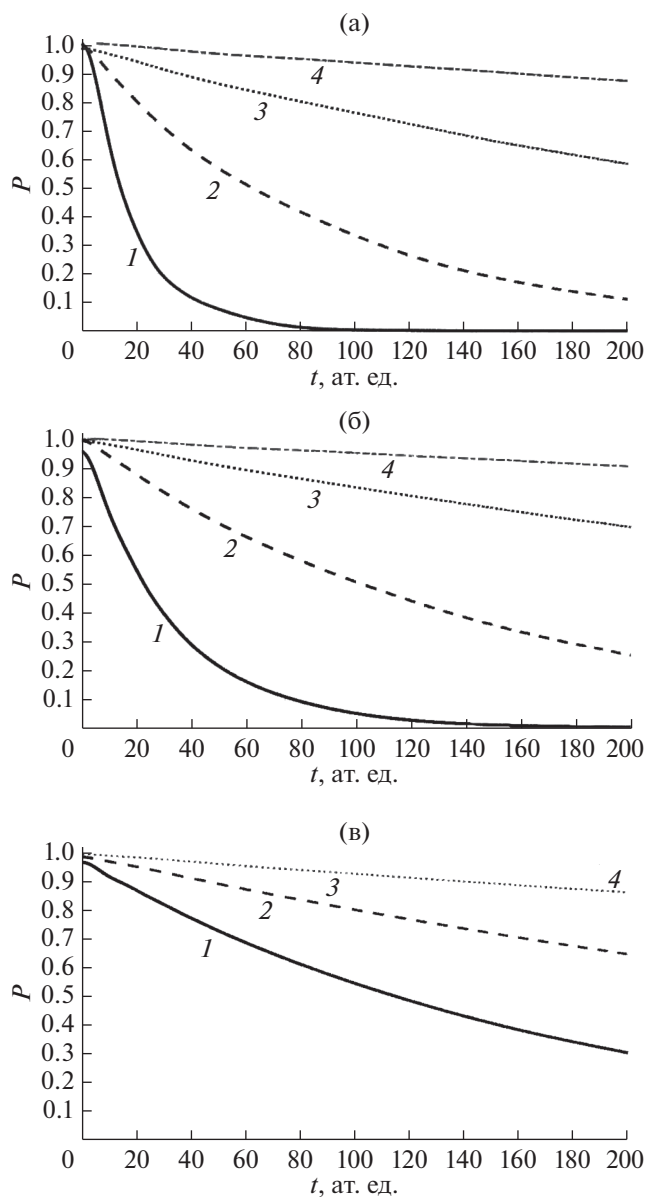


Рис. 2. Зависимость заселенности иона от времени для латеральных положений иона $X = -4$ (а), 0 (б), 4 ат. ед. (в) и различных расстояний ион–поверхность $Z: 6$ (1); 9 (2); 12 (3); 15 ат. ед. (4).

Влияние на резонансный электронный обмен латерального положения иона относительно поверхностного дефекта

Рис. 3–5 иллюстрируют динамику процесса резонансного зарядового обмена между атомной частицей и поверхностью. На них представлены изоповерхности электронной плотности для различных латеральных положений иона H^- в последовательные моменты времени. На всех трех рисунках видно, что к моменту времени $t = 100$ ат. ед. изоповерхность электронной плотности вытягивается из начального сферически-симметрично-

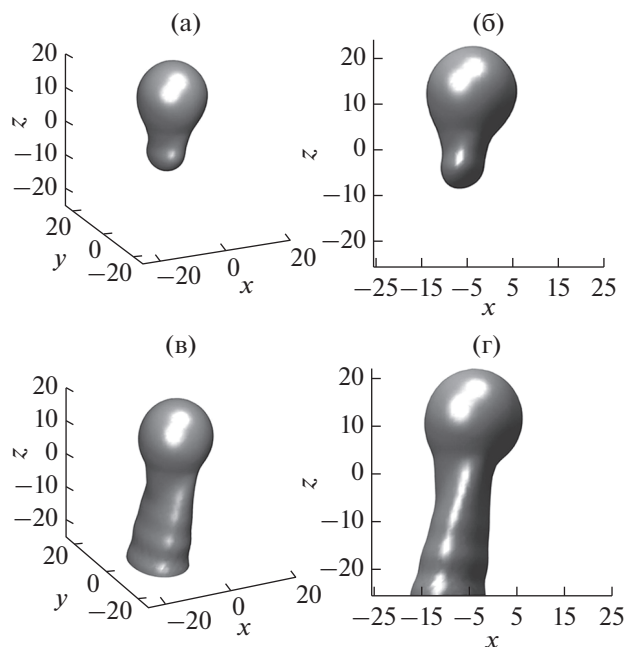


Рис. 3. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = -4$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

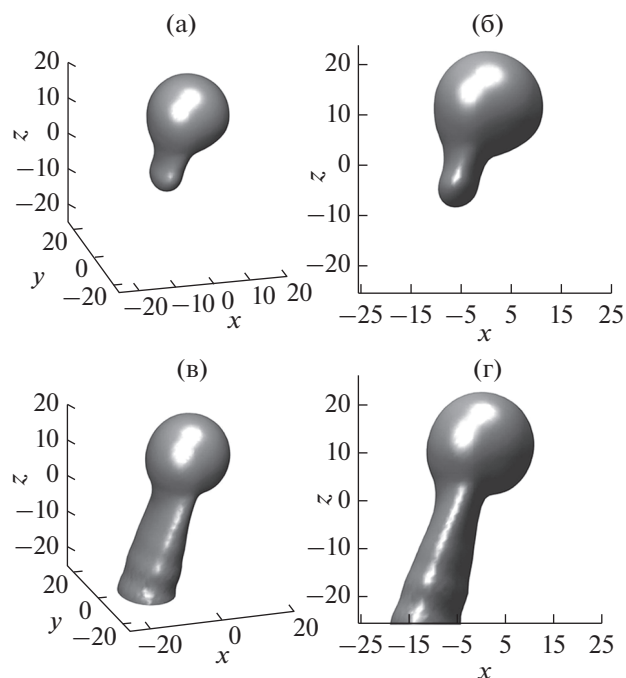


Рис. 4. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = 0$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

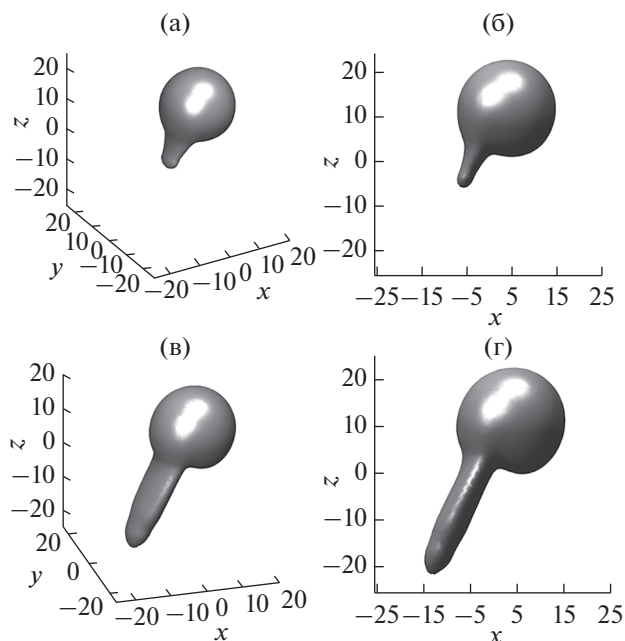


Рис. 5. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = 4$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

го состояния в направлении к поверхности, что говорит о переходе электрона с иона H^- на поверхность металла. Поскольку электронная плотность по своей сути — это вероятность обнаружения электрона в данной области пространства, то, соответственно, по величине “вытянутости” изоповерхности электронной плотности можно делать вывод об эффективности протекания процесса электронного обмена. Можно наблюдать закономерный результат, что в латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед. изоповерхность электронной плотности имеет наиболее вытянутый вид, а значит, электронный обмен происходит наиболее эффективно. Это объясняется меньшим расстоянием между ионом и поверхностью. То есть чем ближе ион H^- расположен к поверхности $Al(001)$, тем эффективнее происходит “перетекание” электрона. Таким образом, при изучении электронного обмена с дефектными поверхностями необходимо учитывать латеральное положение иона относительно поверхностного дефекта.

Влияние расстояния между ионом и поверхностью на резонансный электронный обмен

На рис. 6 показана ширина энергетического уровня иона, которая по своему смыслу характеризует эффективность электронного обмена, в зависимости от расстояния между ионом и по-

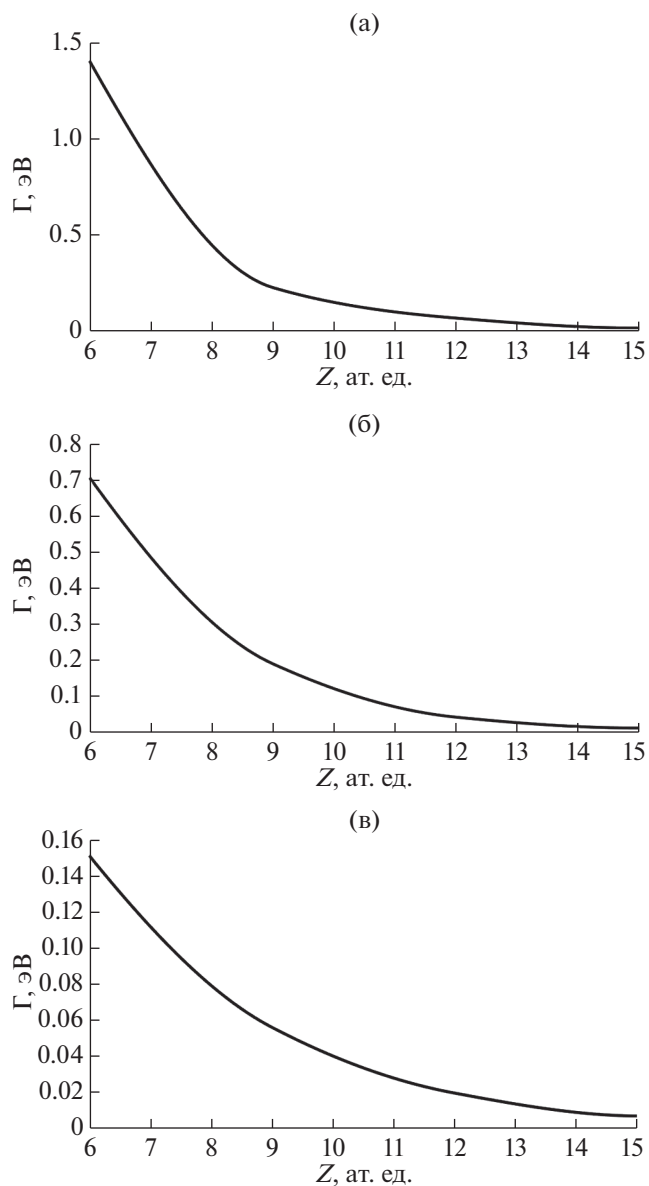


Рис. 6. Зависимость ширины энергетического уровня иона от расстояния между ионом и поверхностью для различных латеральных положений иона X : -4 (а); 0 (б); 4 ат. ед. (в).

верхностью. Во-первых, зависимость ширины уровня от расстояния является монотонной, экспоненциально убывающей. Во-вторых, видно, что ширина уровня уменьшается при увеличении расстояния между ионом и поверхностью, что свидетельствует об уменьшении эффективности зарядового обмена с увеличением расстояния. Также можно наблюдать, что при латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед., т.е. когда ион расположен над более “высокой” областью поверхности, уровень значительно шире, чем при других латеральных положениях иона (когда ион расположен над более “низкой” областью поверхности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы были изучены закономерности процесса резонансного электронного обмена между ионом H^- и поверхностью $Al(001)$, имеющей дефект в виде атомной ступени. Рассмотрена статическая модельная задача, когда ион зафиксирован над поверхностью металла.

Ширина энергетического уровня атомной частицы, определяющая эффективность электронного обмена, монотонно убывает с увеличением расстояния до поверхности. Эффективность электронного обмена зависит от латерального положения иона: она увеличивается, когда частица находится над более высокой областью поверхности.

Таким образом, при теоретико-расчетном изучении электронного обмена с дефектными поверхностями важно учитывать траекторию рассеяния иона и латеральное положение точки соударения с поверхностью относительно поверхностного дефекта. Напомним, что в случае однородных поверхностей вероятность электронного перехода зависит от энергии и угла рассеяния частицы, но не зависит от латерального положения точки соударения с поверхностью. Следующим шагом в изучении резонансного электронного обмена между атомной частицей и поверхностью, имеющей дефект в виде атомной ступени, будет рассмотрение динамической задачи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-02-00577).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martynenko Yu.V.* // Sov. Phys. Solid State. 1964. V. 3529. P. 2003.
2. *Yurasova V.E., Chernysh V.S., Kuvakin M.V., Shelyakin L.B.* // JETP Lett. 1975. V. 21. № 3. P. 79.
3. *Los J., Geerlings J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
4. *Karaseov P.A., Karabeshkin K.V., Titov A.I., Shilov V.B., Ermolaeva G.M., Maslov V.G., Orlova A.O.* // Semiconductors. 2014. V. 48. № 4. P. 446.
5. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shulga V.I.* // J. Clinical Invest. 2016. V. 10. P. 412.
6. *Zykova E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 877.
7. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158.
8. *Gainullin I.K.* // Physics-USpekhi. 2020. V. 63. № 9.
9. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324.
10. *Usman E.Yu., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 205405.
11. *Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 865.
12. *Gainullin I.K.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032712.
13. *Gainullin I.K.* // Moscow University Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
14. *Obreshkov B., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87.
15. *Winter H.* // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
16. *Cohen J.S., Fiorentini G.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1590.
17. *Ermoshin V.A., Kazansky A.K.* // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
18. *Gainullin I.K.* // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 72.
19. *Gainullin I.K., Sonkin M.A.* // Comp. Phys. Commun. 2015. V. 188. P. 68.
20. *Gainullin I.K.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 052705.
21. *Gainullin I.K., Sonkin M.A.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
22. *Jennings P.J., Jones R. O., Weinert M.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
23. *Gainullin I.K., Urazgil'din I.F.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 205403.
24. *Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgil'din I.F.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737.

3D Simulation of Electronic Exchange between an Atomic Particle and a Defect-Containing Surface

N. E. Klimov¹, I. K. Gainullin^{1, *}

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119992 Russia

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

The electronic exchange between an atomic particle (a charged ion or a neutral atom) and a metal surface containing a defect in the form of an atomic step has been studied. The research tool is three-dimensional computer modeling. A model static problem is considered when the particle is fixed above the surface. Calculated data are obtained on the dependence on the distance to the surface and the lateral position of the particle of the main parameters of charge exchange: the energy position and the width of the particle level (which determines the efficiency of the electronic exchange).

Keywords: interaction between ions and a surface, electron exchange, computer simulation, three-dimensional calculations, atomic structure.