

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ВОЛЬФРАМА

© В.Н.Агеев, Ю.А.Кузнецов, Н.Д.Потехина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 25 мая 1995 г.
В окончательной редакции 25 сентября 1995 г.)

Проводятся анализ и сопоставление результатов, полученных при изучении электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Li, Na, K, Cs из адсорбированных слоев на поверхностях вольфрама, покрытого монослоем кислорода, и толстого слоя окисла вольфрама. Были изучены зависимости выхода q и энерго-распределения (ЭР) атомов от энергии E_e облучающих поверхность электронов и от концентрации адсорбированных частиц при разной температуре поверхности. Сделаны выводы о состояниях частиц в разных адсорбированных слоях и предложены модели физических процессов, приводящие к ЭСД атомов из этих слоев. При $T = 300$ К ЭСД атомов Li, Na, K, Cs происходит в результате возбуждения $2sO$ электронов подложки из хемосорбированных слоев адатомов в ионном состоянии и имеет один пик в ЭР соответствующих атомов при $E_e \geq 25$ eV. При $T = 77$ К в ЭР атомов Li и Cs наблюдаются добавочные пики, а на зависимостях $q(E_e)$ — добавочные пороги появления ЭСД атомов. Показано, что эти пики связаны с ионизацией остовных уровней адсорбированных атомов. При этом в адслоях Li на поверхности окисла при $T = 77$ К ионизируются физически адсорбированные адатомы, а в слоях Cs — хемосорбированные ионы Cs в положении между двумя атомами кислорода поверхности. Анализ спектров ЭСД нейтралей из адсорбированных слоев атомов щелочных металлов выявил сосуществование при $T = 77$ К физически адсорбированных и хемосорбированных состояний в слое Li на поверхности окисла W. Это представляется важным в связи с дискуссией о ионной или ковалентной природе адсорбционной связи атомов щелочных металлов. Показано существование различных механизмов ЭСД атомов из адсорбированных слоев Li и Cs.

В последние годы достигнут значительный прогресс в использовании явления электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) для диагностики адсорбированных слоев на поверхности твердого тела [1]. Тем не менее широкое применение метода ЭСД сдерживается из-за отсутствия детальнейших знаний о возможных механизмах этого явления. Последнее связано с ограниченностью экспериментальных данных об ЭСД нейтральных частиц из-за трудностей прямой регистрации их потоков. Нам удалось повысить чувствительность этих измерений благодаря детекторам на основе поверхностной ионизации (ПИ) [2].

Применение таких детекторов позволило нам с использованием времяпролетной техники исследовать энергораспределения (ЭР) нейтральных частиц при ЭСД в зависимости от ряда параметров. В [3–6]

была изучена ЭСД атомов Li, Na и Cs из адсорбированных слоев Li, Na и Cs на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Измерения в широком диапазоне температур от $T = 77$ до 800 К были выполнены лишь для ЭСД атомов Li. В этих работах была предложена модель ЭСД атомов щелочных металлов (ШМ), основанная на ионизации остоного $2s$ -уровня кислорода подложки. В работах [7-9] была изучена ЭСД тех же атомов, но напыляемых на толстую пленку окисла вольфрама, а в [10] — ЭСД атомов Ba, осажденных на поверхность окисленного вольфрама. Было обнаружено, что ЭСД при низких температурах приводит к появлению дополнительных пиков в ЭР, требующих для своего объяснения введения дополнительных предположений об адсорбционном состоянии ШМ и уточнения модели ЭСД.

В настоящей работе мы проводим анализ и сопоставление результатов, полученных при изучении ЭСД атомов ШМ Li, Na, K и Cs из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама при различной степени окисления и при различных температурах. Предлагаются модели физических процессов при ЭСД, зависящие от адсорбционной системы.

В разделе 1 описана техника эксперимента, в разделе 2 приведены результаты измерений ЭСД, которые разбиты на две части: в первой части представлены результаты, характерные для всех исследованных систем при температуре измерения ЭСД $T = 300$ К, во второй — результаты измерений при $T = 77$ К отдельно для Li и Cs, поскольку каждая система имеет свои особенности, характерные только для нее. В разделе 3 обсуждаются результаты и выдвигаются предположения о возможных механизмах ЭСД атомов для каждой из систем и о связи этих механизмов с электронной структурой адсорбата или подложки.

1. Экспериментальная техника

Для определения энергии атомов Li, Na, K и Cs при ЭСД с окисленной поверхности W применен времяпролетный принцип — измерение времени пролета частицами базового расстояния при импульсном облучении мишени электронами [3]. Необходимая чувствительность регистрации потоков нейтральных атомов ШМ была достигнута с помощью детектора на основе ПИ [2]. Использование ПИ позволяет регистрировать почти каждый атом, попавший на поверхность детектора, если его работа выхода φ больше потенциала ионизации V атома ($\varphi > V$). Традиционно используемый для детектирования атомов метод электронного удара имеет гораздо меньшую эффективность ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$).

В детекторах ПИ использовалась поверхность Ir(111) с работой выхода $\varphi \simeq 5.8$ eV. В случае Cs использовалась также поверхность W(100) с работой выхода $\varphi = 4.6$ eV.

Мишенями, на которых изучалась ЭСД атомов ШМ, служили текстурированные ленты W размером $64 \times 2 \times 0.1$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Лента W предварительно экспонировалась в кислороде при давлении $p \simeq 10^{-6}$ Torr либо при температуре $T = 1550$ К для получения монослойного покрытия атомарного кислорода, либо при $T = 1100$ К для создания объемной пленки окисла [11]. Схема экспериментального прибора приведена на рис. 1.

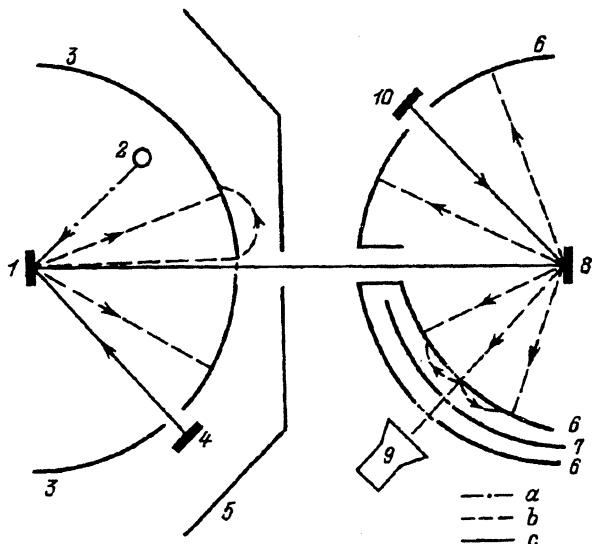


Рис. 1. Схема экспериментального прибора.

1 — мишень, 2 — катод, 3, 6 — коллекторы ионов, 4, 10 — источники ШМ и бария, 5 — разделительный электрод, 7 — анализирующий электрод, 8 — лента ПИ, 9 — ВЭУ. Траектории в приборе: *a* — электронов, *b* — ионов, *c* — атомов.

Атомы ШМ напылялись на поверхность мишени из соответствующих прямонакальных испарителей. Величина потока напыляемых частиц контролировалась по току ПИ. Концентрация адсорбата на поверхности определялась по времени напыления при постоянной интенсивности потока.

Адсорбция и измерение характеристик ЭСД атомов с окисленной поверхности вольфрама производились при температурах $T = 300$ и 77 К. Температура мишени $T < 300$ К достигалась с помощью охлаждения ее токоподводов в жидком азоте, а измерение температуры производилось из зависимости сопротивления ленты от температуры, установленной путем градуировки. Температуры $T > 1000$ К определялись оптическим микропирометром PYRO.

Облучение мишени электронами производилось в импульсном и стационарном режимах. Энергия электронов варьировалась в диапазоне $E_e = 0-300$ eV, а плотность тока i_e — в диапазоне $0.1-10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Поток металлов из прямонакальных испарителей, а также состав остаточных газов в приборе, давление которых не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Торр, контролировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра MS-7302.

2. Результаты измерений

1) Измерения ЭСД при $T = 300$ К. ЭСД атомов ШМ наблюдалась при энергиях падающих электронов $E_e \geq 25$ eV из адсорбированных слоев ШМ как на поверхности монослоя кислорода на W, так и на пленке окисла W. После достижения порога при $E_e = 25$ eV выход атомов q с ростом E_e резко увеличивается с переходом в «пологий максимум» вблизи $E_e \approx 100$ eV, а затем медленно спадает вплоть до $E_e = 300$ eV (кривая *a* на рис. 2). Такая зависимость $q(E_e)$ для ЭСД

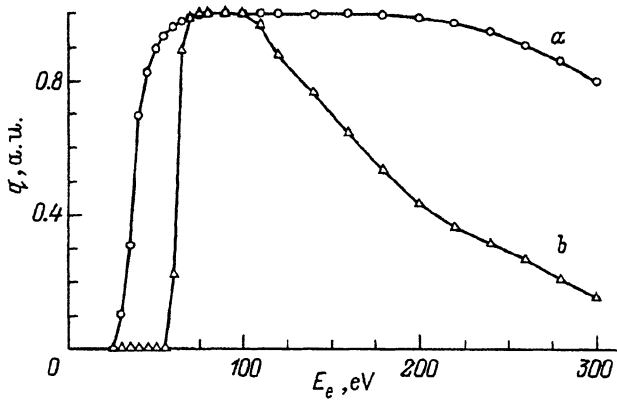


Рис. 2. Нормированные зависимости выхода атомов лития при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, от энергии электронов при $T = 300$ К (а) и в ВЭ-пике ЭР при $T = 77$ К (б).

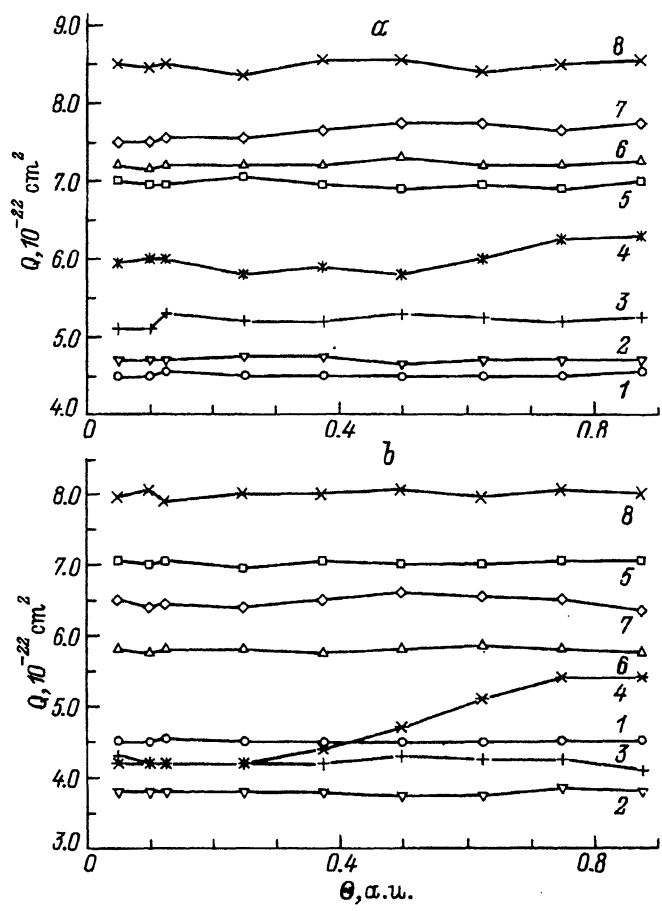


Рис. 3. Зависимости сечения ЭСД атомов цезия (1, 5), калия (2, 6), натрия (3, 7) и лития (4, 8) от величины покрытия ШМ на поверхности окисленного вольфрама для различных степеней окисления и температур поверхности. а — монослой атомарного кислорода, б — пленка окисла. T (К): 1-4 — 77, 5-8 — 300.

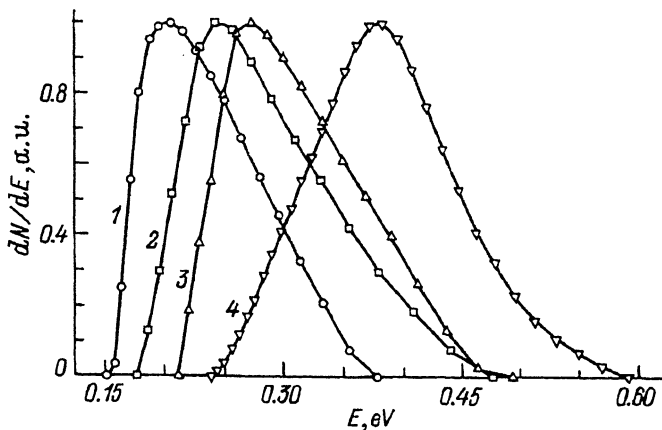


Рис. 4. Нормированные ЭР атомов лития (1), натрия (2), калия (3) и цезия (4) при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ K и $\Theta = 0.125$.

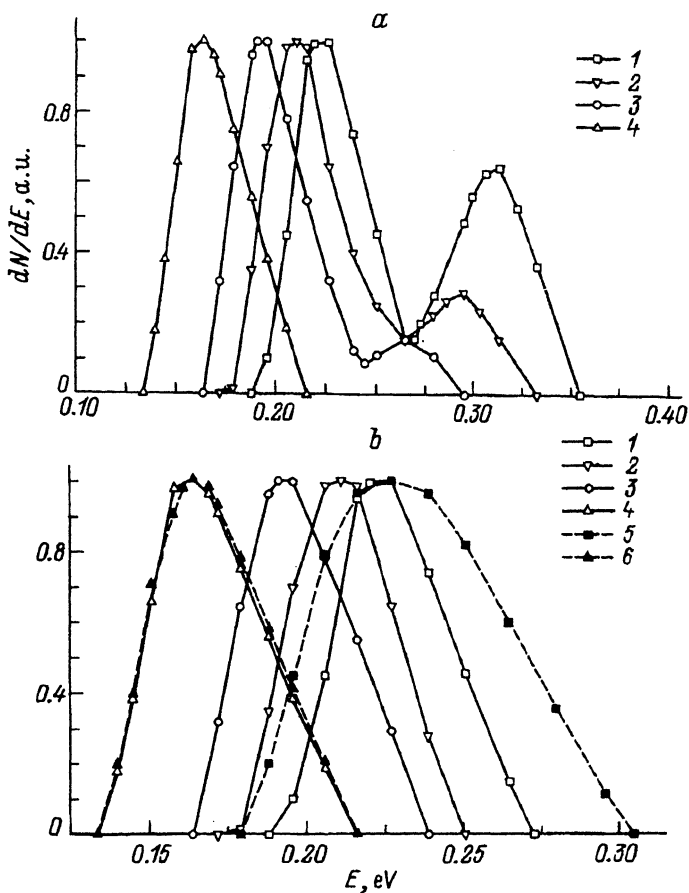


Рис. 5. Нормированные ЭР (а) и НЭ-пик ЭР (б) атомов лития при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, при $T = 77$ K для величин покрытия 0.125 (1, 5), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.875 (4, 6) и температур поверхности во время адсорбции лития 77 (1-4) и 300 K (5, 6).

атомов всех ШМ при $T = 300$ К является универсальной. Она не зависит от количества нанесенного ШМ, и ее характер качественно сохраняется в ряду $Li \rightarrow Cs$ для обеих степеней окисления. Зависимость выхода атомов ШМ от их концентрации на поверхности при $T = 300$ К близка к линейной. Это свидетельствует о постоянстве Q сечения ЭСД при $T = 300$ К. Для ЭСД атомов с монослойного покрытия вольфрама кислородом ранее было найдено [4] $Q \approx 10^{-21}$ см² для Li, Na и Cs. Впоследствии мы увеличили чувствительность регистрации потоков атомов. Это позволило нам в настоящей работе с большей точностью определить Q для различных ШМ для различных режимов окисления и температур поверхности (рис. 3, *a, b*). Из рис. 3 видно, что сечения в пределах ошибки измерений не зависят от величины покрытия ШМ, за исключением лития, адсорбированного на пленке окисла вольфрама (рис. 3, *b*). Величина Q уменьшается при охлаждении поверхности от 300 до 77 К, а также при переходе от монослойного покрытия кислорода к пленке окисла на W. Для пленок ШМ на вольфраме, покрытом монокатомным слоем кислорода, Q уменьшается при переходе от Li к Cs, а для случая окисной пленки вольфрама W цезий выпадает из этой монотонной последовательности.

ЭР атомов всех исследованных ШМ представляют собой при $T = 300$ К колоколообразные кривые с одним максимумом (рис. 4). Положение E_{\max} смещается к большим E при переходе от Li к Cs.

С ростом покрытия Θ ЭР в интервале $\Theta = 0.125-0.75$ ЭР смещаются в область меньших энергий без существенного изменения своей формы, а при дальнейшем росте $\Theta > 0.75$ заметно не меняются.

Приведенные на рис. 2, 4 зависимости типичны для ЭСД всех щелочных металлов (независимо от степени окисления вольфрама).

2) Измерения ЭСД при $T = 77$ К. При температуре поверхности $T = 77$ К в ЭР атомов Li и Cs обнаружено несколько пиков, а на зависимости $q(E_e)$ появились вторичные пороги, характерные для каждого из указанных атомов.

а) Л и т и й. В спектре ЭСД атомов Li из слоя Li, осажденного на монослой кислорода на W при $T = 77$ К, имеется один пик с E_{\max} от 0.207 eV ($\Theta \leq 0.125$) до $E_{\max} = 0.151$ eV ($\Theta \geq 0.875$). Его положение близко к положению при $T = 300$ К (0.206 \rightarrow 0.145 eV соответственно), но его полуширина $\Delta E(77 \text{ К}) = 0.074$ eV значительно меньше, чем при 300 К ($\Delta E(300 \text{ К}) = 0.120$ eV). Полуширина обоих пиков не зависит от Θ .

С другой стороны, из лития, осажденного на толстый слой окисла W при $T = 77$ К, в ЭР атомов Li при $E_e \geq 55$ eV наблюдались два пика (рис. 5, *a*): низкоэнергетический (НЭ) и высокоэнергетический (ВЭ). НЭ-пик находится при энергии, почти совпадающей с энергией пика атомов Li из лития, осажденного на монослой кислорода на W, но является более узким ($\Delta E = 0.44$ eV вместо 0.077 eV). ВЭ-пик исчезает при отогреве до $T \approx 120$ К слоя лития, нанесенного на окисел W при $T = 77$ К, а также с ростом покрытия до $\Theta \geq 0.875$. ВЭ-пик отсутствует, если адсорбция производилась при $T = 300$ К, а также при напылении на поверхность ионов Li^+ вместо атомов Li.

Исчезновение ВЭ-пика после отогрева адслоя в цикле $T = 77 \rightarrow 120 \rightarrow 77$ К сопровождается увеличением интенсивности НЭ-пика без изменения его формы ($\Delta E_{LE} = 0.044$ eV), а отогрев до 300 К в цикле $T = 77 \rightarrow 300 \rightarrow 77$ К (или адсорбции при 300 К) приводит кро-

ме роста интенсивности и к расширению НЭ-пика при $\Theta = 0.125$ до 0.074 eV . Однако с ростом покрытия до $\Theta \geq 0.875$ этот пик сужается до 0.044 eV (рис. 5, *b*), т. е. возвращается к величине, которая была до отогрева поверхности. Так же ведет себя НЭ-пик, сужаясь от 0.074 eV ($\Theta \leq 0.125$) до 0.044 eV ($\Theta \geq 0.875$), если адсорбция производилась при 300 K , а измерения при 77 K (рис. 5, *b*). Напомним, что в случае $T_{\text{ads}} = T_{\text{meas.}} = 300 \text{ K}$ форма пика с $\Delta E = 0.125 \text{ eV}$, как уже отмечалось выше, не зависит от Θ . Появление ВЭ-пика в спектре ЭР атомов Li при $T = 77 \text{ K}$ сопровождается появлением вторичного порога на $q(E_e)$ при $E_e = 55 \text{ eV}$. Зависимости $q(E_e)$ двух пиков в ЭР атомов Li отличаются: $q_{LE}(E_e)$ имеет универсальный вид (кривая *a* на рис. 2), а функция $q_{HE}(E_e)$ (кривая *b* на рис. 2) имеет другой порог ($E_e = 55 \text{ eV}$) и более резкий спад после достижения максимума. Зависимость $q_{HE}(E_e)$ ближе к зависимости от E_e для сечения ионизации частиц в газовой фазе, чем $q_{LE}(E_e)$.

b) Цезий. ЭР атомов Cs при ЭСД с поверхности окисленного W при $T = 77 \text{ K}$ в отличие от ЭР атомов Li не зависит от степени окисления. При малых $\Theta < 0.3$ ЭР состоит из НЭ- и ВЭ-пиков (рис. 6). Форма и положение этих пиков в отличие от ЭР атомов Li не зависят от температуры, при которой производилась адсорбция, от энергии E_e облучающих поверхность электронов ($E_e \geq 25 \text{ eV}$) и от зарядового состояния напыляемого Cs (Cs^0 или Cs^+).

ВЭ-пик подчиняется общим закономерностям (рис. 2-4). Дополнительный НЭ-пик исчезает при нагревании адслоя Cs от 77 до $T \geq 300 \text{ K}$, но появляется вновь, хотя и с меньшей интенсивностью, при его последующем охлаждении до $T = 77 \text{ K}$. При этом интенсивность ВЭ-пика увеличивается по сравнению с первоначальной величиной. Положение и форма добавочного НЭ-пика в отличие от случая Li не зависят от Θ вплоть до его исчезновения при $\Theta \geq 0.3$ (рис. 6). Однако дополнительные пики в ЭР атомов Li и Cs при $T = 77 \text{ K}$ имеют похожий вид зависимости выхода $q(E_e)$ типа *b* на рис. 2, хотя и с разными порогами (55 eV для Li и 25 eV для Cs).

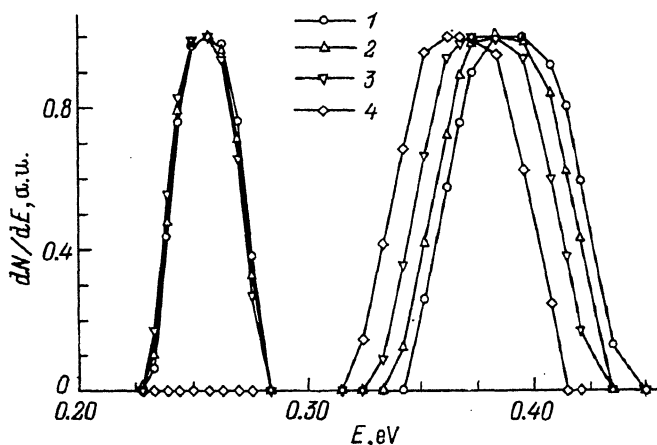


Рис. 6. Нормированные ЭР атомов цезия при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама при $T = 77 \text{ K}$ для различных величин покрытия.
1 — 0.05, 2 — 0.125, 3 — 0.25, 4 — 0.375.

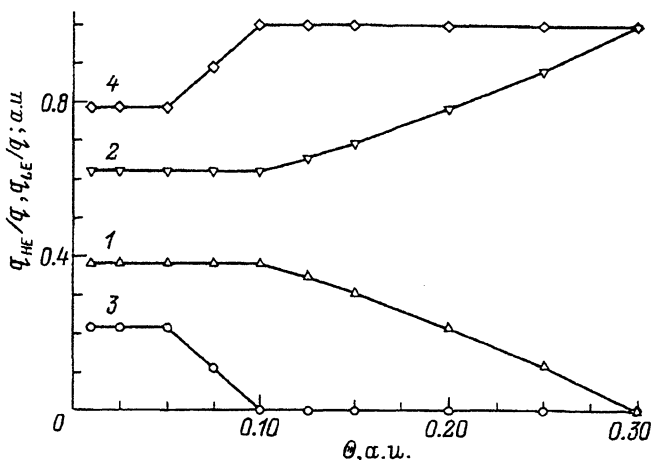


Рис. 7. Отношения выходов атомов цезия в НЭ- (1, 3) и ВЭ- (2, 4) пиках ЭР к полному выходу атомов цезия при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама в зависимости от величины покрытия при $T = 77$ К для различных температур поверхности во время адсорбции цезия. T (К): 1, 2 — 77, 3, 4 — 300.

Зависимость выхода ЭСД атомов Cs от покрытия $q(\Theta)$ линейна в условиях, когда в ЭР имеется лишь один ВЭ-пик ($T \geq 300$ К, $\Theta \geq 0.3$), и отклоняется от линейной в условиях существования двух пиков ЭР (т.е. при $T = 77$ К, $\Theta < 0.3$). На рис. 7 приведены отношения q_{LE} и q_{HE} к полному выходу $q = q_{LE} + q_{HE}$ атомов Cs в зависимости от Θ , полученные при измерениях непосредственно после адсорбции при $T = 77$ К и после отогрева адслоя до $T = 300$ К с последующим охлаждением до $T = 77$ К. Видно, что после отогрева пленки доля основного пика q_{HE}/q увеличивается, а доля добавочного q_{LE}/q уменьшается и стремится к нулю быстрее, чем до отогрева (при $\Theta \geq 0.1$ вместо $\Theta \geq 0.3$).

Аналогичный отогреву эффект перераспределения выхода между q_{LE} и q_{HE} получается при нанесении на окисленную поверхность вольфрама при $T = 77$ К ионов Cs^+ вместо атомов Cs^0 .

При ЭСД атомов Na и K из адсорбированных слоев Na и K на поверхности окисленного вольфрама добавочных пиков в ЭР при $T = 77$ К по сравнению с измерениями при $T = 300$ К не обнаружено. Наблюдались лишь расширение пика в ЭР с ростом температуры и его небольшое смещение в сторону меньших энергий.

3. Обсуждение результатов

1) Температура измерения $T = 300$ К. ЭР атомов Li, Na, K и Cs при ЭСД из адсорбированных слоев этих металлов при $T = 300$ К на поверхности окисла вольфрама содержит один пик, положение, форма и порог появления которого ($E_e = 25$ эВ) совпадают с характеристиками этих пиков при ЭСД из слоев металлов, напыленных на поверхность W, покрытую монослоем кислорода [6]. Наблюдаемые небольшие отличия в ЭСД при адсорбции ШМ на двух типах окисленных поверхностей (рис. 3) исчезают в случае Cs. Поэтому мы считаем, что механизм ЭСД на обеих поверхностях при $T = 300$ К одинаков. Согласно предложенной ранее модели [2-5], он заключается в

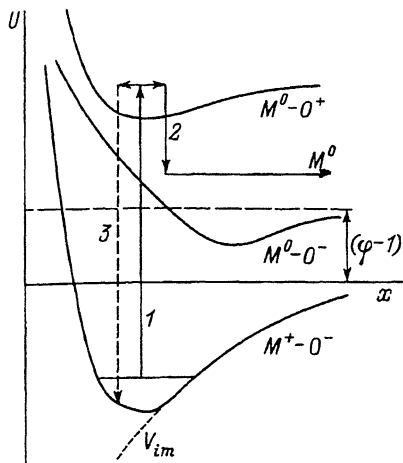


Рис. 8. Схема потенциальных кривых для процесса ЭСД из хемосорбированного состояния атомов ШМ на поверхности окисленного вольфрама.

1 — оже-нейтрализация адатома, 2 — релаксация заряда на поверхности, 3 — реионизация адатома.

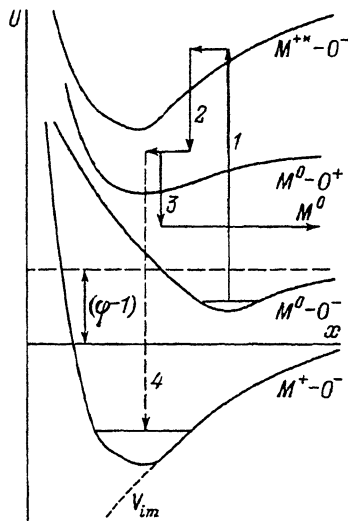


Рис. 9. Схема потенциальных кривых для процесса ЭСД из физически адсорбированного состояния атомов ШМ на поверхности окисленного вольфрама.

1 — ионизация остовных уровней адатома, 2 — межатомная оже-нейтрализация, 3 — релаксация заряда поверхности, 4 — реионизация адатома.

том, что нейтральные атомы ШМ при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама образуются после возбуждения $2sO$ основных электронов подложки ($E(2sO) \sim 25 \text{ eV}$ [12]) в результате следующих процессов (рис. 8): 1) нейтрализации иона ШМ оже-электроном, образованным в результате заполнения $2sO$ -вакансии; на рис. 8 этому процессу соответствует переход $U_0(M^+O^-) \rightarrow U_2(M^0O^+)$; 2) из состояния U_2 система или возвращается с вероятностью $R_M(x)$ в начальное состояние U_0 в результате реионизации атома M^0 , или с вероятностью τ^{-1} переходит в состояние $U_1(M^0O^-)$ при релаксации заряда в подложке ($O^+ \rightarrow O^-$) (τ — время релаксации заряда на кислороде), при этом возникает расталкивание электронных оболочек атома M^0 и иона O^- , и атом M^0 десорбируется.

В состоянии $U_1(M^0O^-)$ реионизация атома M^0 маловероятна, и мы ею пренебрегаем.

На основе этой схемы можно в основном объяснить закономерности ЭСД, полученные при 300 К.

Сдвиг максимума ЭР в сторону низких энергий с ростом покрытия $\Theta \rightarrow 1$ объясняется, как и в [3], увеличением равновесного расстояния x_M на кривой $U_0(M^+O^-)$ за счет металлизации и деполяризации слоя ШМ с ростом Θ .

Рост средней кинетической энергии десорбированных атомов с ростом их массы (рис. 4) можно объяснить более сильным изменением размеров адатома после его нейтрализации для тяжелых атомов ШМ, чем для легких. Действительно, разность радиусов атома и ио-

на ($\Delta r = r_M^0 - r_M^+$) растет в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ (по Гольдшмидту [13], $\Delta r(\text{\AA})$: 0.79(Li), 0.94(Na), 1.03(K), 1.09(Cs)). Поэтому после релаксации заряда на кислороде энергия отталкивания атома M^0 от поверхности в этом ряду растет.

Этот механизм не приводит к ЭСД атомов Ва с окисленного W, так как оже-нейтрализация иона $\text{Ba}^+(6s)$ не сопровождается достаточным «распуханием» его валентной оболочки [10].

Уменьшение сечения атомов ШМ при переходе от монослоя кислорода к пленке окисла, возможно, связано с большей долей реионизованных атомов на окисле, чем на монослое кислорода на металле, так как концентрация свободных электронов в окисле, скорее всего, меньше, чем в металле с монослоем кислорода. Это должно приводить к более медленной релаксации заряда в окисле, а значит, к увеличению доли w_1 атомов, подвергшихся реионизации, и к уменьшению доли $(1 - w_1)$ десорбированных атомов. Это заключение подтверждается увеличением сечения ЭСД атомов ШМ при росте температуры подложки T от 77 до 300 К (рис. 3) [14], также увеличивающим концентрацию свободных электронов.

В соответствии с указанным выше механизмом (рис. 8) сечение ЭСД атомов можно записать в виде

$$Q(M^0) = Q^*(2sO)w_0(1 - w_1), \quad (1)$$

где $Q^*(2sO)$ — сечение ионизации $2s$ -электрона в ионе кислорода в подложке, w_0 — вероятность оже-нейтрализации иона M^+ , w_1 — доля атомов, испытавших реионизацию, при движении в потенциале $U_2(x)$. Соответственно долю десорбированных атомов можно записать в виде интеграла

$$(1 - w_1) = \frac{1}{\tau} \int_{x_M}^{x^*} \frac{dx}{v_2(x_M x)} \exp \left(- \int_{x_M}^x \frac{R_M(x') + \tau^{-1}}{v_2(x_M x')} dx' \right), \quad (2)$$

где $R_M(x)$ — вероятность реионизации атома M , τ^{-1} — вероятность релаксации заряда на поверхности, $v_2(x_M x)$ — скорость атома, движущегося в потенциале $U_2(x)$ от точки x_M его возникновения до точки x , где происходит переход в другое состояние, x^* — условное обозначение предела интегрирования, зависящего от направления движения и формы потенциала U_2 . Время релаксации τ определяется только свойствами подложки и не зависит от сорта атома M и от его расстояния x до поверхности. Величина $R_M(x)$ уменьшается с увеличением x экспоненциально.

Для оценки интеграла (2) используем приближения

$$R_M(x) = R_M^0 \exp(-\alpha x) = R_M^0 \exp(-\alpha x_M) \exp[-\alpha(x - x_M)] \simeq R_M[1 - \alpha(x - x_M)], \quad (3)$$

где $R_M = R_M^0 \exp(-\alpha x_M)$ — вероятность реионизации атома M в точке его возникновения x_M в результате оже-нейтрализации иона M^+ .

$$v_2(x_M, x) \simeq \sqrt{\frac{2}{m}} \left[\Delta U_0(x_M) - B(x - x_M) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $B = \left. \frac{\partial U_2(x)}{\partial x} \right|_{x=x_M}$.

Подстановка (3), (4) в (2) приводит к выражению

$$(1 - w_1) \simeq \frac{1 - \Delta(m, \tau)}{1 + R_M \tau}, \quad (5)$$

где поправка $\Delta(m, \tau)$ мала, как показали наши оценки на основе полумпирических потенциалов, и может быть заметна лишь для легких атомов и низких температур.

Если полагать, что вероятность w_0 межатомной оже-нейтрализации иона M^+ не зависит от сорта ШМ, то с учетом (5) получим из (1) для сечения ЭДС атома M приближенное соотношение

$$Q_M \simeq \text{const} \frac{1}{1 + R_M \tau(T)}. \quad (6)$$

Это соотношение качественно объясняет результаты измерений (рис. 3), если вероятности реионизации уменьшаются в ряду $R_{Li} < R_{Na} < R_K < R_{Cs}$ и $\tau(77) > \tau(300)$. Сопоставление измеренных сечений ЭДС атомов с монослоя кислорода на W (рис. 1, а) с формулой (6) позволило сделать оценки для отношений вероятностей различных процессов в адсорбированных слоях ШМ на монослое кислорода на W : $\tau(77)/\tau(300) \simeq 2.4$, $R_M/\tau^{-1} \simeq 0.4(Li) - 0.7(Cs)$, $R_{Li} : R_{Na} : R_K : R_{Cs} = 1 : 1.30 : 1.54 : 1.71$.

Более подробное изложение результатов этого исследования будет представлено отдельно.

2) Температура измерения $T = 77$ К. Добавочные пики в ЭР атомов Li и Cs при $T = 77$ К при ЭСД из адсорбированных слоев Li и Cs на поверхности окисленного вольфрама мы связываем с возбуждением остовных уровней адчастиц, а не атомов подложки. Основным аргументом для такого утверждения служит отличие зависимости $q(E_e)$ (кривая b на рис. 2) для дополнительных пиков ЭР от зависимости $q(E_e)$ (кривая a на рис. 2) для основного пика, связанного с возбуждением кислорода. Действительно, роль вторичных электронов при возбуждении адатомов должна быть меньше, чем при возбуждении атомов самой подложки ($2sO$). Поэтому зависимость $q(E_e)$ в первом случае связана с вероятностью возбуждения адатомов первичными электронами и имеет вид b (рис. 2), как для атомов в газовой фазе, а во втором случае, когда ионизируется электрон подложки $2sO$, в этом процессе участвуют и вторичные электроны, особенно при больших E_e . Это приводит к замедлению спада $q(E_e)$ после максимума на кривых типа a (рис. 2).

Однако на этом сходство между дополнительными пиками в ЭР атомов Li и Cs заканчивается. Для объяснения результатов раздела 2 необходимо учесть также зарядовое состояние адатомов и их локализацию на поверхности для каждого атома отдельно.

а) L и t и $й$. ВЭ-пик в ЭСД атомов Li с поверхности окисла имеет порог появления $E_e = 55$ eV, что примерно соответствует энергии связи остовного $1s$ -электрона Li [12]. Это подтверждает приведенное выше заключение о связи дополнительного пика с возбуждением адатома. Отсутствие ВЭ-пика в ЭР при адсорбции ионов Li^+ , а также исчезновение ВЭ-пика с одновременным ростом НЭ-пика после слабого прогрева поверхности ($77 \rightarrow 120 \rightarrow 77$ К) приводят к выводу о том,

что ВЭ-пик происходит от физически адсорбированных атомов Li, которые переходят после прогрева адслоя в хемосорбированное ионное состояние. Механизм десорбции атомов после возбуждения остоного уровня в адатоме сводится к следующему [7,8] (рис. 9).

Адатом Li переходит в метастабильное состояние иона $Li^{+*}(1s2s)$, $U_3(x)$ и под действием сил изображения устремляется к поверхности. На расстоянии x_3 происходит оже-процесс нейтрализации $1s$ -вакансии Li за счет электронов подложки ($U_3 \rightarrow U_2$). Движение к поверхности продолжается вдоль $U_2(x)$. После релаксации заряда на кислороде подложки ($U_2 \rightarrow U_1$) возникают расталкивание электронных оболочек Li^0-O^{2-} и десорбция атомов Li.

Более высокая кинетическая энергия десорбированных атомов Li (ВЭ-пик) получается здесь, вероятно, из-за сильного сближения метастабильного иона $Li^{+*}(1s2s)$ с поверхностью, $x_3 \lesssim x_M$. Это приводит к более сильному отталкиванию Li^0 от поверхности после релаксации заряда, чем в основном НЭ-пике (рис. 8).

На основе того, что после небольшого прогрева (до 120 K), а также при $\Theta \geq 0.875$ ВЭ-пик исчезает, а интенсивность НЭ-пика растет, делаем вывод о том, что физически адсорбированные адатомы Li_{phys} , ответственные за ВЭ-пик, переходят после прогрева (или с увеличением $\Theta \geq 0.875$) в более выгодное энергетически хемосорбированное состояние, ответственное за НЭ-пик. Форма и положение НЭ-пика при этом не меняются.

Более глубокий прогрев слоя в цикле $77 \rightarrow 300 \rightarrow 77$ K приводит к образованию равновесного состояния в адслое Li на окисле W, так как изменения в ЭР после этого с изменением T становятся обратимыми. Сильное расширение НЭ-пика при $T = 77$ K после перехода к равновесному состоянию адслоя (от $\Delta E = 0.044$ до 0.074 eV при $\Theta = 0.125$) свидетельствует об изменении при этом структуры адслоя Li на окисле W и об ее приближении к структуре равновесного слоя Li на монослое кислорода на W, где также $\Delta E = 0.074$ eV. Однако это имеет место лишь при малых $\Theta < 0.125$. С увеличением покрытия адслоем Li на окисле W снова как бы возвращается к структуре неравновесного слоя, так как полуширина НЭ-пика при $\Theta \geq 0.875$ уменьшается до $\Delta E = 0.044$ eV (до величины, характерной для неравновесного слоя) в отличие от слоя лития на монослое кислорода на W, где полуширина пика в ЭР атомов Li $\Delta E = 0.074$ eV сохраняется неизменной при всех Θ .

Нагревание равновесного слоя Li от 77 до 300 K на поверхности как монослоя кислорода на W, так и окисла вольфрама также приводит к перестройке адслоя Li. Об этом свидетельствует сильное увеличение полуширины НЭ-пика при таком нагреве от $\Delta E(77\text{ K}) = 0.074$ eV до $\Delta E(300\text{ K}) = 0.120-0.125$ eV. Такое расширение нельзя объяснить только изменением заселенности уровней с ростом температуры в потенциальной яме $U_0(x)$, характерной для Li на окисленном вольфраме, достаточно глубокой ($E_{desorp} = 2.5$ eV [15]) и узкой ($\hbar\omega \simeq 0.05$ eV [4]). Для объяснения такого роста ΔE_{LE} нужно предположить изменение потенциальных кривых $U_0(x)$ и $U_1(x)$, т. е. изменение конфигурации адслоя с ростом температуры от 77 до 300 K.

Таким образом, анализируя ЭР атомов Li при ЭСД с поверхности окисленного W, мы приходим к следующим выводам. Адсорбция на слое окисла W при $T = 77$ K приводит к неравновесному состоянию по-

верхностного слоя. При этом в адслое сосуществуют два зарядовых состояния Li: ионное Li_{chem} и нейтральное Li_{phys} . После прогрева до 120 К состояние Li_{phys} переходит в Li_{chem} , которое остается неравновесным. Равновесная конфигурация поверхности окисла с адсорбированным на ней слоем Li при $T = 77$ К получается или после прогрева адслоя до 300 К, или во время адсорбции при $T = 300$ К, или при адсорбции ионов Li^+ . Во всех этих случаях в ЭР атомов Li остается лишь один НЭ-пик. На монослойной пленке кислорода равновесное состояние адслоя образуется во время адсорбции атомов Li уже при $T = 77$ К. Такая разница в свойствах двух поверхностей при $T = 77$ К определяется, вероятно, более сильной гибридизацией электронных оболочек O и W в слое окисла, а отсюда и меньшей активностью кислорода по отношению к хемосорбции Li (существование Li_{phys}), чем в монослое кислорода на W. Повышение температуры до 300 К активизирует взаимодействие Li-O в слое окисла W, что приводит к равновесной структуре слоя, почти не зависящей при $T = 300$ К от начальной структуры поверхности окисленного вольфрама, хотя при $T = 77$ К некоторая разница в структуре равновесных слоев на двух типах поверхности окисленного W еще сохраняется. Здесь проявляется исключительная чувствительность ЭР атомов Li к состоянию поверхности. Отличие Li от остальных ШМ проявляется и в зависимости сечения ЭСД от покрытия на поверхности окисла при $T = 77$ К (рис. 3, б).

б) Ц е з и й. При ЭСД атомов Cs с поверхности окисленного вольфрама НЭ-пик в ЭР атомов Cs мы связываем с возбуждением $5s$ -электрона в хемосорбированном ионе Cs. Это предположение основано на следующих наблюдениях. Энергии ионизации основных электронов $5sCs$ и $2sO$ почти одинаковы ($E_e \sim 25$ eV), поэтому оба пика в ЭР атомов Cs при $T = 77$ К имеют один и тот же порог появления, но разную зависимость $q(E_e)$. Поскольку оба пика сохраняются в ЭР при осаждении ионов Cs^+ , мы полагаем, что НЭ-пик, как и ВЭ, связан с ионным состоянием хемосорбированного цезия, но находящимся в другом геометрическом положении. Это подтверждается и сохранением НЭ-пика при $T = 77$ К после прогрева поверхности до 300 К. Изменения в соотношении интенсивностей ВЭ- и НЭ-пиков после такого прогрева (рис. 7) свидетельствуют о неравновесной адсорбции атомов Cs при $T = 77$ К. Уменьшение интенсивности НЭ-пика после первого прогрева пленки означает, что этот пик связан с менее выгодными местами адсорбции. Тогда установление равновесия в адпленке происходит за счет переходов Cs из этих состояний в состояния с большей энергией связи, которые отвечают за ВЭ-пик. Вторичный прогрев больше не меняет соотношения интенсивностей. Адсорбция медленных ионов Cs^+ сразу приводит к образованию равновесной пленки цезия при $T = 77$ К (без прогрева), вероятно, за счет взаимодействия ионов Cs^+ из потока с электростатическим потенциалом поверхности. Взаимодействие между хемосорбированными ионами Cs^+ способствует их переходу в более выгодные места адсорбции. Поэтому концентрация Cs в менее выгодных положениях уменьшается с ростом Θ , и при $\Theta \geq 0.3$ становится пренебрежимо малой.

После отжига пленки Cs до 300 К (77–300–77 К) исчезновение НЭ-пика наблюдается при еще меньших покрытиях $\Theta \geq 0.1$. Вероятно, отжиг пленки вызывает некоторую перестройку поверхности, делающую слабо связанные состояния еще менее выгодными, или уменьшает

барьер между двумя состояниями хемосорбции. Расчеты в приближении парных потенциалов $W-Cs^+$ и $O^{2-}-Cs^+$, параметры которых получены с помощью работ [16,17], показали, что наиболее выгодным положением хемосорбированного Cs^+ является положение «on top» (t) над ионом кислорода. Несколько меньшую энергию связи имеет Cs^+ в положении «bridge» (b) между двумя ионами кислорода. Поэтому мы предположили, что ВЭ-пик в ЭР связан с ЭСД атомов Cs из положения t , а НЭ — из положения b . При этом механизмы ЭСД для каждого из этих положений различны. В положении t действует основной механизм десорбции (рис. 8), связанный с возбуждением $2s$ -электрона кислорода.

ЭСД атомов Cs из положения b происходит в результате ионизации уровня $5s$ Cs с последующей оже-нейтрализацией возникающего иона Cs^{2+} при участии обоих отрицательных ионов кислорода. В этом случае нормальная поверхности составляющая силы отталкивания оказывается меньше, чем в положении t (НЭ-пик). Возникновение иона Cs^{2+} в положении t не приводит к десорбции из-за необходимости переноса к нему двух электронов от ближайшего отрицательного иона кислорода [9]. Таким образом, десорбция атомов Cs из двух разных положений хемосорбированных ионов происходит с помощью разных механизмов ЭСД и дает два пика в ЭР.

Анализ ЭСД атомов Li, Na, K и Cs из адсорбированных слоев этих металлов на поверхности окисленного вольфрама при различной степени окисления позволяет сделать следующие выводы о состоянии адслоя и о механизмах ЭСД атомов в этих системах: 1) при комнатной температуре на поверхности окисленного вольфрама ШМ находятся в ионизованном хемосорбированном состоянии; 2) при $T = 77$ К напыление Cs на поверхность окисленного вольфрама и напыление Li на поверхность окисла вольфрама создают неравновесные слои, которые становятся равновесными после отжига при температуре 300 К; 3) в неравновесных слоях Li на окисле W при $T = 77$ К сосуществуют хемосорбированные ионные и физические адсорбированные нейтральные состояния адатомов, приводящие к разным пикам в ЭР атомов Li при ЭСД; 4) форма ЭР атомов Li при ЭСД очень чувствительна к степени окисления подложки; 5) установлены разные механизмы ЭСД, связанные с возбуждением основных уровней в кислороде подложки ($2sO$) или в адатомах ШМ ($1sLi, 5sCs$), эффективность каждого из этих механизмов зависит от зарядового состояния и электронной структуры адатома, места адсорбции и температуры подложки.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы «Атомные поверхностные структуры».

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему эту работу через грант 95-02-04081a.

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. УФН 158, 3, 389 (1989).
- [2] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Якшинский Б.В. ФТТ 24, 2, 349 (1982).
- [3] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. ФТТ 29, 6, 1740 (1987).
- [4] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Yakshinski B.V. Surf. Sci. 194, 1, 101 (1988).

- [5] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. ФТТ **31**, 9, 91 (1989).
- [6] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. Поверхность, **7**, 28 (1988).
- [7] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А. Письма в ЖТФ **16**, 5, 38 (1990).
- [8] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. ФТТ **33**, 6, 1834 (1991).
- [9] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. ФТТ **35**, 1, 156 (1993).
- [10] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. ФТТ **36**, 5, 1444 (1994).
- [11] Агеев В.Н., Ионов Н.И. ФТТ **11**, 11, 3200 (1969).
- [12] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник М. (1986). 344 с.
- [13] Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия М. (1976). 576 с.
- [14] Ageev V.N., Bernatskiy D.P., Kuznetsov Yu.A., Pavlov V.G., Potekhina N.D., Yakshinskiy B.V. Phys. Low-Dim. Struct. **7**, 51 (1994).
- [15] Гупало М.С., Смерека Т.П., Бабкин Г.В., Палюх Б.М. ЖТФ **51**, 2, 387 (1981).
- [16] Eilizer I., Krindel P. J. Chem. Phys. **57**, 5, 1884 (1972).
- [17] Куценко Э.Н., Потехина Н.Д. ЖТФ **43**, 2, 391 (1973).