

## Использование электронно-стимулированной десорбции в изучении адсорбированных слоев

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: kuznets@ms.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

После краткого обсуждения главных итогов работ, выполненных по инициативе Н.И. Ионова в его лаборатории с применением к исследованию поверхностных слоев на вольфраме метода электронно-стимулированной десорбции, более подробно обсуждаются последние результаты в изучении слоистых покрытий, образующихся на поверхности вольфрама при совместной адсорбции на нее атомов натрия (или цезия) и золота, а также влияние напыления атомов самария на уже сформированную при 300 К поверхность (Cs+Au)/W(100).

### Введение

Метод электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) начал использоваться в нашей лаборатории (физики адсорбционно-десорбционных процессов) по инициативе и под руководством Николая Ильича Ионова в 60-х годах XX века. Облучение поверхности твердых тел электронами вызывает возбуждение электронной системы вблизи поверхности, в результате чего может произойти десорбция атомов или ионов с поверхности твердого тела. Поэтому ЭСД является одним из основных методов изучения электронной структуры поверхности и ее изменений с изменением внешних условий.

Метод ЭСД начал применяться для изучения адсорбции лишь после работ Редхеда [1], Мензеля и Гомера [2]. В нашей лаборатории его сначала использовали для изучения адсорбции кислорода на вольфраме, а также для исследования окислов вольфрама [3,4]. Измерялся выход ионов  $O^+$  в зависимости от энергии облучающих электронов, времени адсорбции кислорода и от температуры  $T$  поверхности. Были найдены сечения  $Q$  ЭСД ионов  $O^+$  и энергии связи атомов кислорода в разных состояниях адсорбции кислорода на вольфраме, условия образования и исчезновения окислов  $WO_2$ ,  $WO_3$ . Обнаружен рост сечения ЭСД ионов  $O^+$  с ростом температуры поверхности и сделана попытка объяснения этого роста  $Q(T)$ .

Для эффективной регистрации ЭСД нейтральных частиц, составляющих в большинстве случаев основную часть потока ЭСД из поверхностных слоев, Н.И. Ионов предложил использовать поверхностную ионизацию (ПИ) слетающих атомов. Детектор нейтральных частиц на основе ПИ был впервые применен в работе [5] для изучения ЭСД атомов Cs с окисленного вольфрама.

Детекторы на основе ПИ увеличивают чувствительность регистрации нейтральных частиц до  $10^4$  раз, что позволяет с использованием времяпролетной техники

исследовать энергораспределения (ЭР) нейтральных частиц при ЭСД в зависимости от целого ряда параметров.

В наших работах [6,7] впервые была обнаружена и изучена ЭСД нейтральных атомов щелочных металлов (ЩМ) Li, Na, K, Cs и атомов Ba с окисленного вольфрама. Предложена модель ЭСД, основанная на ионизации остоного уровня  $2s$  кислорода подложки, последующем оже-распаде остоной дырки, сопровождаемым вылетом двух электронов  $O 2p$ , с образованием иона  $O^+$  в подложке и нейтрализацией адсорбата,  $M^+ \rightarrow M^0$ . Последующая релаксация электронами подложки приводит к восстановлению иона  $O^-$  и к десорбции нейтрального атома ЩМ из-за отталкивания перекрывающихся электронных оболочек атомов ЩМ и иона кислорода подложки.

Обзор и анализ полученных при изучении ЭСД атомов ЩМ и Ba с поверхности окисленных W(100) и Mo(100) результатов представлен в работах [6–8]. В работе [8] выполнен анализ влияния вторичных электронов на выход ЭСД атомов ЩМ и Ba с указанных выше поверхностей в зависимости от энергии облучающих электронов  $E_e$  и от состояния адсорбции (физическая или химическая) адсорбата.

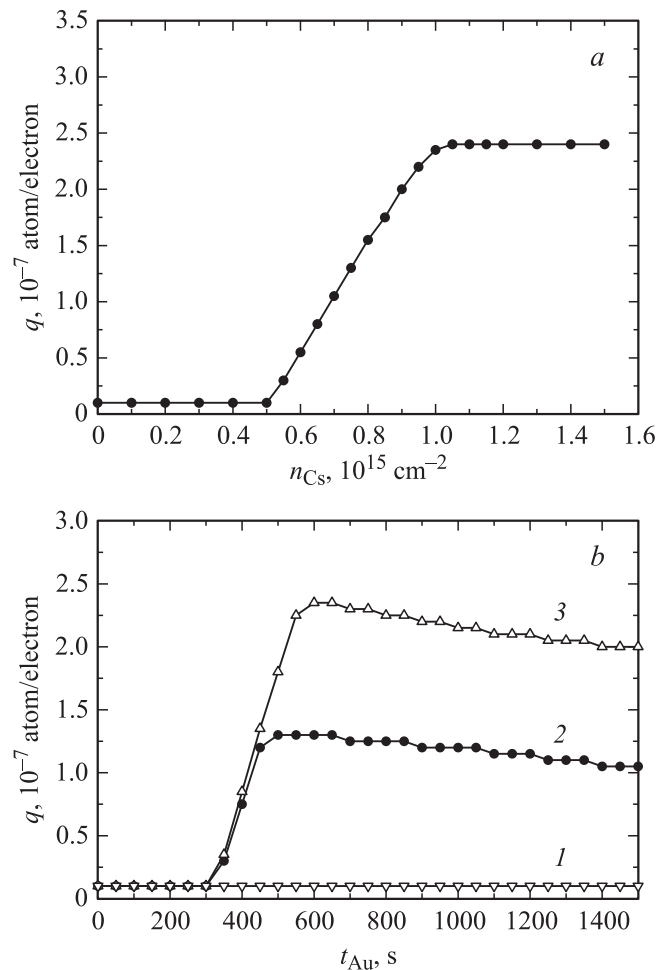
Мы впервые обнаружили чисто резонансную зависимость выхода  $q$  нейтральных частиц от энергии  $E_e$  облучающих электронов при ЭСД атомов Eu и Sm из их слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [9]. Резонансный выход ЭСД атомов Eu и Sm мы объяснили образованием остоного экситона вблизи поверхности при возбуждении остоных уровней атомов адсорбата или подложки в свободные, но достаточно локализованные состояния зоны проводимости изучаемой системы. Вероятность такого локального возбуждения более чем на порядок выше вероятности ионизации этого остоного электрона. После распада экситона на адсорбате (Eu, Sm) за счет ухода возбужденного электрона с экситонного уровня в зону проводимости мы получаем адсорбированный двухзарядный ион с остоной дыркой. Результат тот же, что при прямой

ионизации основного уровня адсорбата, но вероятность двухступенчатого процесса может оказаться гораздо выше. Возникший в результате этого процесса ион  $\text{Sm}^{2+}$  или  $\text{Eu}^{2+}$  движется к поверхности за счет сил изображения и уменьшения отталкивания, нейтрализуется на поверхности и десорбируется.

При возбуждении экситона на основном уровне вольфрама образуется антисвязь  $\text{W}-\text{O}$ , что приводит к десорбции молекул  $\text{SmO}$  или  $\text{EuO}$ , которые регистрируются после поверхностной ионизации на детекторе как ионы  $\text{Sm}^+$  и  $\text{Eu}^+$ .

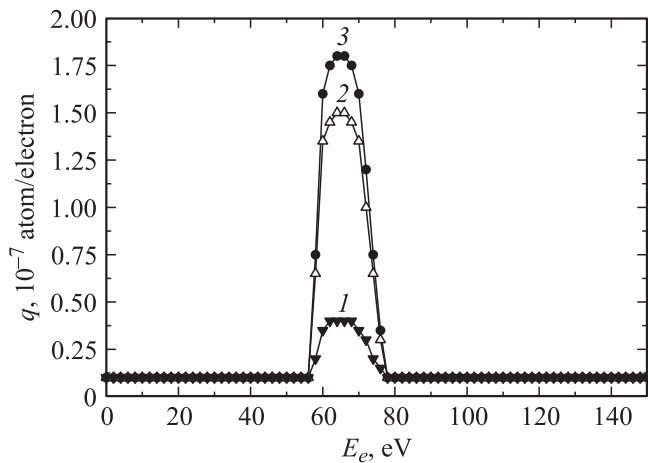
Облучение поверхности твердых тел электронами может приводить к ЭСД нейтральных частиц и ионов, если время жизни возбужденного состояния связи адсорбированная частица—поверхность достаточно велико для разрыва этой связи и для удаления частицы от поверхности [10–13]. На поверхности металлов это условие не выполняется, так как возбуждение связи частицы с поверхностью металла быстро гасится за счет ухода возбужденного электрона в зону проводимости, и ЭСД частиц отсутствует. Но в случаях, когда на поверхности металла образуется слой полупроводника (например,  $\text{Ge}/\text{W}$  [14]) или диэлектрика (простой окисел) [10–13] с запрещенной зоной напротив возбужденного состояния связи адсорбированная частица—поверхность, возможно появление ЭСД адсорбированных частиц в виде потоков ионов или нейтральных частиц с поверхности.

Замечательную иллюстрацию этой закономерности дает нам поверхность  $\text{W}(100)$ , покрытая при температуре поверхности  $T_{\text{adc}} = 300 \text{ K}$  в течение времени  $t_{\text{Au}}$  слоем золота, при адсорбции на нее при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$  атомов щелочных металлов [15–18], рис. 1. Пока степени покрытия  $\Theta$  поверхности вольфрама атомами золота и ЩМ меньше монослойных ( $t_{\text{Au}}^{\text{ML}} = 300 \text{ s}$  [15]),  $n^{\text{ML}}(\text{Au}/\text{W}) = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [19],  $n^{\text{ML}}(\text{Cs}/\text{Au}) = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [20],  $n^{\text{ML}}(\text{Na}/\text{Au}) = 0.83 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [21], система представляет собой металл с адсорбированными на нем атомами ЩМ, и никаких потоков ЭСД не наблюдается. Но как только степени покрытия золота и ЩМ становятся больше монослойных,  $\Theta_{\text{Au}} > 1$ ,  $\Theta_{\text{ЩМ}} > 1$ , появляется ЭСД атомов ЩМ [15–18] (рис. 1). Ранее, в работах [22–24], было показано, что в этом последнем случае, когда  $\Theta_{\text{Au}} > 1$  и  $\Theta_{\text{ЩМ}} > 1$ , между монослоем золота на металле ( $\text{Ru}$  [22,23],  $\text{W}$  [24]) и монослоем ЩМ при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$  начинают расти островки соединений  $\text{CsAu}$  или  $\text{NaAu}$ , которые являются ионными полупроводниками с запрещенной зоной  $E_g \cong 2.6\text{--}2.8 \text{ eV}$ . В результате мы получаем слоистую систему, состоящую из слоя золота, слоя соединения  $\text{CsAu}$  (или  $\text{NaAu}$ ) и поверх этого соединения монослой ЩМ ( $\text{Cs}$  или  $\text{Na}$ ):  $\text{Cs}-\text{CsAu}-\text{Au}/\text{W}$  или  $\text{Na}-\text{NaAu}-\text{Au}/\text{W}$  [15–18]. ЭСД атомов ЩМ наблюдается только с участков, на которых под монослоем ЩМ ( $\text{Cs}$  или  $\text{Na}$ ) имеется слой полупроводника ( $\text{CsAu}$  или  $\text{NaAu}$ ), наглядно подтверждая необходимость преграды для быстрого распада возбужденного состояния



**Рис. 1.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого: *a* — при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$  двумя монослоями золота, при  $T = 300 \text{ K}$  в зависимости от концентрации адсорбированного цезия  $n_{\text{Cs}}$ . Энергия бомбардирующих электронов  $64 \text{ eV}$ ; *b* — пленкой золота, в зависимости от времени напыления золота  $t_{\text{Au}}$  для различных концентраций адсорбированного цезия при  $T = 300 \text{ K}$ : 1 —  $0.5 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $0.75 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $1.0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ . Энергия бомбардирующих электронов  $64 \text{ eV}$ .

на поверхности с помощью ухода возбужденного электрона в объем металла. Поэтому выход  $q^{\text{ЩМ}}$  ЭСД атомов ЩМ, наблюдавшийся в работах [15–18], был пропорционален росту площади соединения  $\text{CsAu}$  или  $\text{NaAu}$ , образующегося за счет избытка напыленного на поверхность ЩМ над его монослоем,  $q^{\text{ЩМ}} \propto (\Theta_{\text{ЩМ}} - 1)$ . Образование такого слоистого покрытия при совместной адсорбции атомов ЩМ и золота на поверхность  $\text{Ru}$  или  $\text{W}$  при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$  доказано в работах [22–24]. Изучение ЭСД атомов ЩМ с поверхности таких слоистых систем на  $\text{W}(100)$  в работах [15–18] показало, что в них имеется два канала ЭСД атомов ЩМ ( $\text{Cs}$  или  $\text{Na}$ ): из верхнего монослоя ЩМ ( $\text{Cs}$  или  $\text{Na}$ ) и из соединения  $\text{CsAu}$  (или  $\text{NaAu}$ ), образовавшегося между монослоем ЩМ и монослоем золота на вольфраме при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$ . Оба канала имеют одинаковую резо-



**Рис. 2.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{\text{ads}} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при  $T = 160$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$  для НЭ пика ЭР (1), для ВЭ пика ЭР (2), а также полный выход (3).

нансную зависимость выхода  $q_{\text{ЩМ}}$  ЭСД атомов ЩМ от энергии  $E_e$  облучающих электронов в виде сравнительно узкого пика ( $57 \text{ eV} \leq E_e \leq 78 \text{ eV}$ ) с максимумом при  $E_e = 64 \text{ eV}$  (рис. 2). Резонансный характер выхода атомов ЩМ при ЭСД мы связали в работах [15–18] с образованием остоного экситона при возбуждении облучающими электронами уровней  $\text{Au } 5p_{3/2}$  и  $\text{Au } 5p_{1/2}$  для ЭСД атомов Na и уровня  $\text{Au } 5p_{3/2}$  для ЭСД атомов Cs с энергиями связи 57 и 75 eV в дублете  $\text{Au } 5p$  [25]. Оже-нейтрализация образованной при этом остоной дырки  $\text{Au } 5p^{-1}$  приводит к распаду экситона и к появлению свободных электронов в зоне проводимости. Захват этих электронов ионами  $\text{Cs}^+$  монослоя цезия или из ионного соединения  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  [26] приводит к образованию нейтральных атомов цезия  $\text{Cs}^0$ , дающих выход в упомянутые выше два канала ЭСД соответственно. Десорбция возникших  $\text{Cs}^0$  происходит из-за их выталкивания окружением вследствие резкого увеличения (примерно в 4 раза) их объема: от  $r(\text{Cs}^+) = 1.70 \text{ \AA}$  [27] до  $r(\text{Cs}^0) = 2.655 \text{ \AA}$  [28]. Ранее чисто резонансный ход зависимости выхода ЭСД атомов из адслоев впервые наблюдался в наших работах [29,30] только для адатомов Eu и Sm на окисленном вольфраме. Рассматриваемая нами слоистая система  $\text{Cs}-\text{CsAu}-\text{Au}/\text{W}$  дает второй пример чисто резонансной зависимости выхода ЭСД атомов поверхностного покрытия от энергии облучающих электронов.

В работе [17] нами было показано, что отжиг при температуре поверхности  $T_{\text{H}} = 320$  К слоистого покрытия  $\text{Cs}-\text{CsAu}-\text{Au}/\text{W}$ , состоящего из четырех слоев соединения CsAu между слоями золота на вольфраме и монослоем цезия на CsAu, в течение 80 min приводил к полной десорбции монослоя цезия и к ликвидации того канала ЭСД атомов Cs, что связан с монослоем цезия на поверхности CsAu [17]. Таким образом, после

отжига на поверхности  $\text{Au}/\text{W}$  остается четыре слоя полупроводника CsAu без монослоя цезия.

В настоящей работе мы изучали влияние напыления самария на выход ЭСД атомов Cs и Sm с поверхности  $\text{CsAu}-\text{Au}/\text{W}$  в присутствии и отсутствии монослоя цезия на ней с целью получить дополнительные сведения как о каналах ЭСД, так и о физических свойствах этих слоистых систем.

## 1. Экспериментальная техника

Измерения выполнены времяпролетным методом при импульсном облучении мишени электронами, а атомы Cs и Sm ионизовались в детекторе, созданном на основе поверхностной ионизации [31]. Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [15,16]. Отметим лишь изменения, вызванные спецификой изучаемой адсорбционной системы, связанной с дополнительным напылением атомов Sm на поверхность слоистой системы, образованной при совместной адсорбции атомов Au и Cs на поверхность  $\text{W}(100)$  при  $T_{\text{ads}} = 300$  К.

В качестве мишени использовалась текстурированная вольфрамовая лента размерами  $70 \times 2 \times 0.01 \text{ mm}$  с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая текстурировалась и очищалась по стандартной процедуре. На текстурированную поверхность вольфрамовой ленты  $\text{W}(100)$  при температуре  $T_{\text{ads}} = 300$  К наносились слои золота и цезия различной толщины. В настоящей работе мы рассматривали системы с нанесением на поверхность  $\text{W}(100)$  или по два монослоя золота и цезия, или по пять монослоев золота и цезия. В работах [15,16,24] было показано, что монослою золота на поверхности  $\text{W}(100)$  соответствует его концентрация, равная концентрации атомов вольфрама на грани (100) [19],  $n_{\text{Au}}^{\text{ML}} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , которая в наших условиях [15,16] образуется в течение 300 s напыления. Монослой цезия на поверхности текстурированного вольфрама, покрытого монослоем золота, соответствует концентрации  $n_{\text{Cs}}^{\text{ML}} = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [20]. Образование слоистых систем  $\text{Cs}-\text{CsAu}-\text{Au}/\text{W}$  происходило только при  $T_{\text{ads}} = 300$  К.

Напыление самария на образованные слоистые системы производилось потоком атомов самария из прямоугольного испарителя при температурах поверхности 300 или 160 К. При измерении выхода ЭСД атомов Sm измерительная система запыралась для пролета атомов Cs, чтобы исключить влияние сигнала атомов Cs на относительно слабый сигнал атомов Sm. Ионизация атомов Sm осуществлялась в детекторе ЭСД с помощью вольфрамовой ленты, нагретой до 2000 К.

Напыление золота и проверка его равномерности описаны ранее [15–17]. Система могла охлаждаться в диапазоне температур 160–300 К путем изменения скорости пропускания газообразного азота через полые тоководы. Газообразный азот предварительно охлаждался

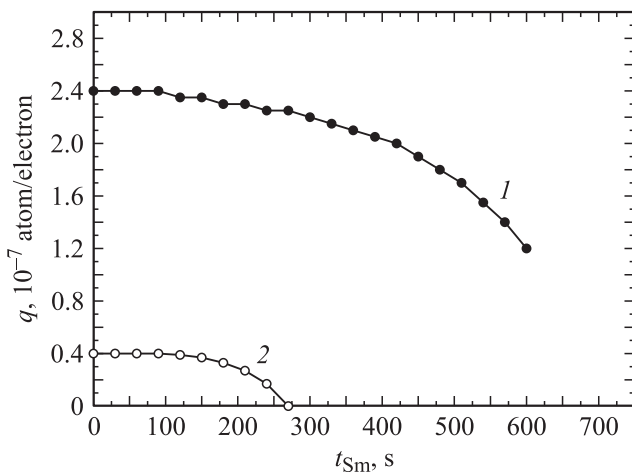
в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Давление остаточных газов в приборе не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр.

## 2. Результаты и обсуждение

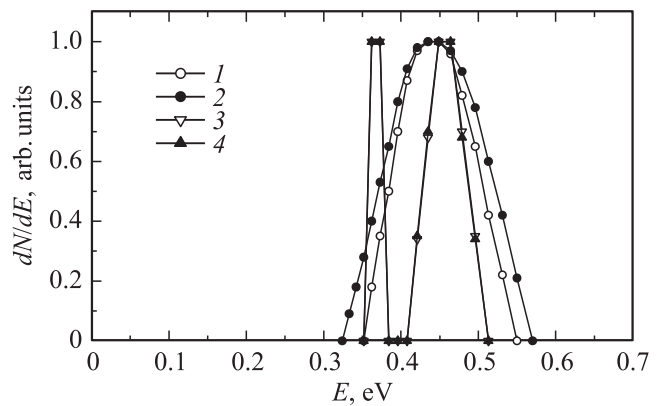
Выполненные нами измерения показали, что влияние напыления самария на ЭСД атомов Cs с поверхности слоистой системы Cs–CsAu–Au/W определяется, главным образом, составом верхнего слоя системы (монослой цезия или слой соединения CsAu) и температурой напыления самария (300 или 160 К). Температура измерений ЭСД (300 или 160 К) не влияла на характер зависимости выхода ЭСД атомов Cs от времени напыления атомов самария. Уменьшалась лишь величина выхода ЭСД атомов Cs с уменьшением температуры измерений от 300 до 160 К.

Влияние адсорбции атомов Sm на выход ЭСД и энергораспределения атомов Cs с поверхности слоистой системы Cs–CsAu–Au/W показаны на рис. 3–8 при различных условиях эксперимента. Выход атомов Sm после его напыления на такую поверхность не измерялся из-за его малости по сравнению с выходом атомов Cs. Поэтому в дальнейшем величина  $q(t_{Sm})$  означает только выход атомов Cs в зависимости от времени  $t_{Sm}$  напыления самария.

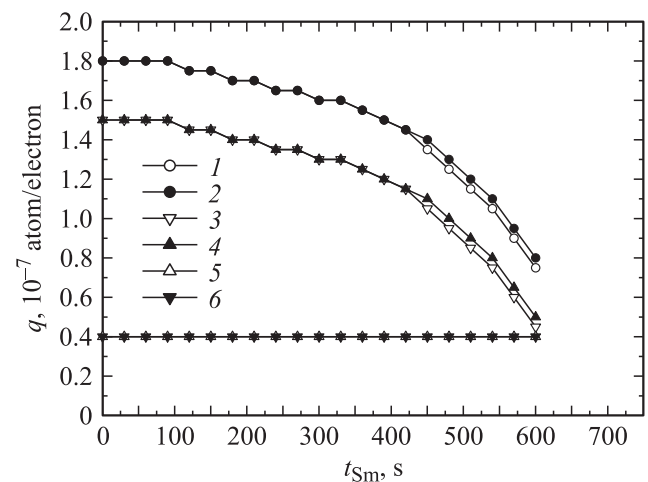
На рис. 3 сравнивается влияние напыления самария на выход атомов Cs с чистой поверхности четырех слоев CsAu на Au/W (кривая 1) и на полный выход атомов Cs с поверхности Cs<sub>ML</sub>–4CsAu–Au/W (кривая 2), включающий выход атомов Cs по обоим каналам ЭСД [16–18]: из монослоя цезия и из четырехслойного соединения CsAu на Au/W. Видно, что



**Рис. 3.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{ads} = 300$  К пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, при  $T = 300$  К в зависимости от времени напыления самария  $t_{Sm}$ : 1 — в присутствии верхнего монослоя цезия в слоистой системе Cs–CsAu–Au/W, 2 — после отжига поверхности при температуре  $T_H = 320$  К в течение 80 min и удаления монослоя цезия. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.



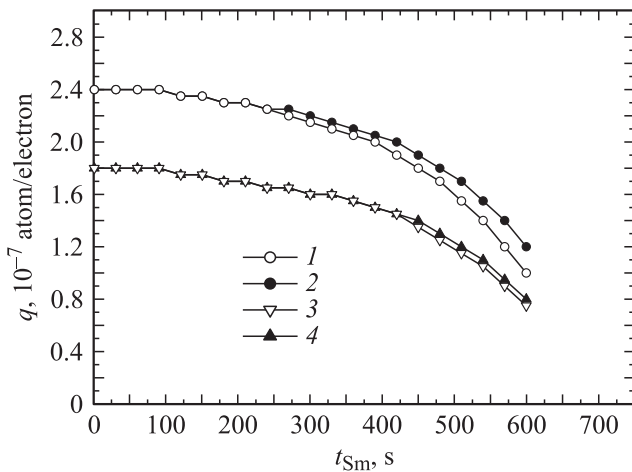
**Рис. 4.** Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{ads} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при  $T = 300$  К (1, 2) и  $T = 160$  К (3, 4) без напыления атомов Sm (1, 3) и после их напыления в течение 390 s (2, 4). Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.



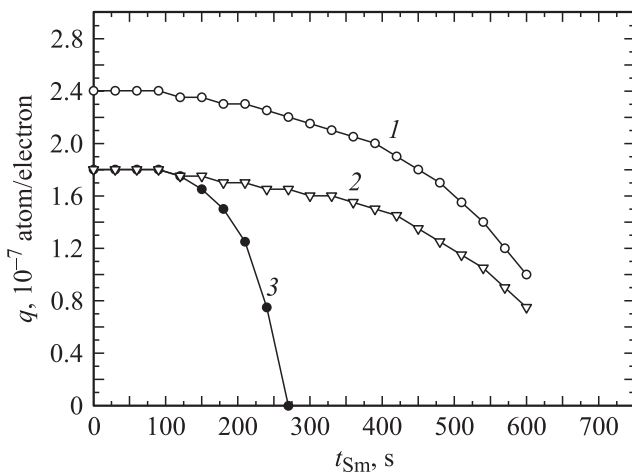
**Рис. 5.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{ads} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия (1, 3, 5) и пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия (2, 4, 6), при  $T = 160$  К в зависимости от времени напыления самария  $t_{Sm}$  при температуре напыления самария  $T_{ads}^{Sm} = 300$  К: 1, 2 — полный выход; 3, 4 — выход из монослоя цезия; 5, 6 — выход из соединения CsAu. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

без монослоя цезия с чистой поверхности CsAu выход атомов Cs при ЭСД прекращается полностью через 270 s напыления самария, а в присутствии монослоя цезия поверх четырех слоев CsAu уменьшение выхода ЭСД происходит гораздо медленнее: выход уменьшается лишь в 2 раза за время напыления самария в течение 600 s.

В работах [16–18] показано, что разделение зависимости полного выхода  $q$  ЭСД атомов Cs от  $t_{Sm}$  по разным каналам ЭСД с поверхности Cs–CsAu–Au/W (из монослоя цезия на CsAu и из слоя соединения CsAu) можно произвести только при низкой темпе-



**Рис. 6.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{\text{ads}} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия (1, 3) и пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия (2, 4), при  $T = 300$  К (1, 2) и при  $T = 160$  К (3, 4) в зависимости от времени напыления самария  $t_{\text{Sm}}$  при температуре напыления самария  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300$  К. Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.



**Рис. 7.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{\text{ads}} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при  $T = 300$  К (1) и при  $T = 160$  К (2, 3) в зависимости от времени напыления самария  $t_{\text{Sm}}$  при температурах напыления самария  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300$  К (1, 2) и  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160$  К (3). Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.

ратуре измерения 160 К [16–18] за счет расщепления общего (при 300 К) пика в ЭР слетающих при ЭСД атомов Cs на два пика, обозначенных в работах [16–18] как высокоэнергетический  $q_{\text{ВЭ}}$  и низкоэнергетический  $q_{\text{НЭ}}$  соответственно.

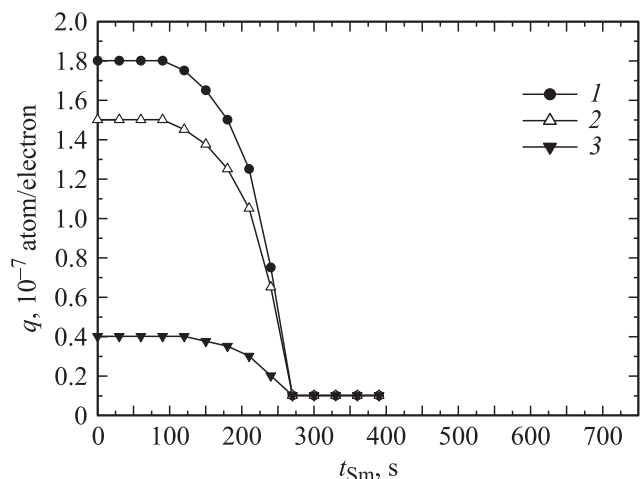
На рис. 4 приведены ЭР слетающих при ЭСД атомов Cs с поверхности Cs–CsAu–Au/W при температурах поверхности 300 и 160 К без напыления и после напыления атомов самария ( $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300$  К,  $\Theta_{\text{Sm}} = 1$ ). Видно, что при температуре поверхности 160 К напыление

самария совершенно не влияет на ЭР атомов Cs при ЭСД (ни на положение максимумов, ни на полуширину спектра) по обоим каналам ЭСД,  $q_{\text{НЭ}}(t_{\text{Sm}})$  из слоя CsAu (кривая 3) и  $q_{\text{ВЭ}}(t_{\text{Sm}})$  из монослоя цезия (кривая 4). Но при температуре поверхности 300 К общий пик ЭР (кривая 1) расширяется в обе стороны после напыления самария (кривая 2).

На рис. 5 показано влияние напыления самария на выход ЭСД атомов Cs по обоим каналам ЭСД при температуре поверхности 160 К. Здесь мы также видим, что от времени  $t_{\text{Sm}}$  напыления самария зависит только выход  $q_{\text{ВЭ}}(t_{\text{Sm}})$  атомов Cs из монослоя цезия. Выход  $q_{\text{НЭ}}$  ЭСД атомов Cs из слоя соединения CsAu совершенно не зависит от времени напыления самария.

Полное отсутствие влияния напыления самария на выход и ЭР атомов Cs при 160 К из слоя соединения CsAu в системе Cs–CsAu–Au/W кажется очень странным и неожиданным, так как атомы Cs, выходящие при ЭСД из слоя CsAu, должны также проходить сквозь вышележащие слои цезия и самария. Кроме того, напыление самария непосредственно на поверхность CsAu–Au/W без монослоя цезия (рис. 3, кривая 2) уменьшало выход атомов Cs из CsAu до уровня шума уже при  $t_{\text{Sm}} \geq 270$  s. Почему присутствие монослоя цезия над слоем CsAu делает выход атомов Cs независимым от  $t_{\text{Sm}}$ ?

На рис. 5 выход  $q_{\text{НЭ}}(t_{\text{Sm}})$  для  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300$  К,  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160$  К одинаков по величине для четырех слоев CsAu и для одного слоя CsAu в рассматриваемой системе. Это значит, что выход ЭСД атомов Cs из соединения CsAu определяется только верхним слоем соединения CsAu. А полная независимость величины выхода  $q_{\text{НЭ}} = 0.4 \cdot 10^{-7}$  at/el от присутствия как монослоя цезия, так и напыляемого самария означает, что мо-



**Рис. 8.** Выход  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{\text{ads}} = 300$  К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при  $T = 160$  К в зависимости от времени напыления самария  $t_{\text{Sm}}$  при температуре напыления самария  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160$  К: 1 — полный выход, 2 — выход из монослоя цезия, 3 — выход из соединения CsAu. Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.

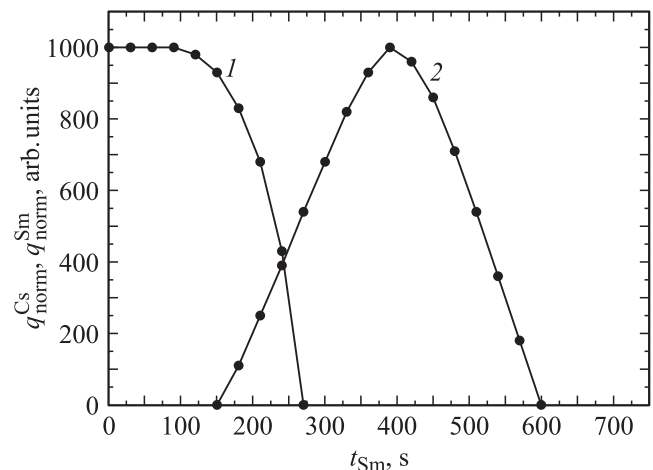
нослой цезия полностью экранирует поверхность CsAu от проникновения на нее атомов Sm при  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300 \text{ K}$ . Атомы Sm остаются на поверхности монослоя цезия и уменьшают выход атомов Cs из монослоя цезия при облучении электронами после  $t_{\text{Sm}} \geq 100 \text{ s}$  (кривые 1–4 на рис. 5). Кроме того, монослой цезия и напыляемый самарий не влияют на структуру поверхности CsAu и на вероятность возбуждения остовных уровней золота  $5p_{3/2}$  и  $5p_{1/2}$  облучающими электронами, так как выход ЭСД  $q_{\text{HЭ}}(t_{\text{Sm}})$  на рис. 5 не зависит от напыления самария (кривые 5, 6 на рис. 5) и от присутствия монослоя цезия (ср. рис. 3 и рис. 5).

Таким образом, атомы Sm препятствуют выходу атомов Cs при ЭСД только из монослоя цезия. Почему же самарий не влияет на выход атомов Cs из слоя CsAu? Возможно потому, что в слое (монослой цезия + самарий) создаются каналы для свободного прохода атомов Cs с поверхности  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  после нейтрализации иона  $\text{Cs}^+$ . Эти каналы могут образоваться, например, если ионы из монослоя цезия располагаются над ионами  $\text{Au}^-$ , а на ионы монослоя садятся атомы Sm, мешая десорбции атомов Cs из монослоя цезия и не заслоняя ионов  $\text{Cs}^+$  из CsAu, что обеспечивает свободный выход атомов Cs после нейтрализации иона  $\text{Cs}^+$  в  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$ . Согласно рис. 5, эти каналы существуют даже при покрытиях самария больше монослойных, до  $\Theta_{\text{Sm}} > 1.5$  ( $t_{\text{Sm}} \geq 600 \text{ s}$ ). На рис. 6 видно, что повышение температуры поверхности от 160 до 300 K приводит лишь к увеличению полного выхода ЭСД атомов Cs примерно на треть (0.6/1.8), но не изменяет хода зависимости  $q(t_{\text{Sm}})$ , что возможно лишь при сохранении независимости выхода ЭСД  $q_{\text{HЭ}}$  от  $t_{\text{Sm}}$  также и при 300 K.

Но если напыление самария на систему Cs–CsAu–Au/W происходит не при  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 300 \text{ K}$ , как было до сих пор, а при 160 K, то зависимость выхода ЭСД атомов Cs от времени напыления самария совершенно изменяется (рис. 7): напыление самария закрывает оба канала ЭСД атомов Cs при  $t_{\text{Sm}} \geq 270 \text{ s}$ . Такое впечатление, что монослой цезия над слоем соединения CsAu, закрывавший попадание самария на поверхность CsAu при температуре поверхности 300 K (рис. 5), теперь при  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160 \text{ K}$  не мешает атомам Sm свободно проходить сквозь монослой цезия к поверхности CsAu (рис. 6, 7). При этом к моменту напыления самария  $t_{\text{Sm}} \geq 270 \text{ s}$  ( $\Theta_{\text{Sm}} = 0.7$ ) выход ЭСД атомов Cs исчезает до уровня фона не только с поверхности CsAu, как на рис. 3 (кривая 2), но и из монослоя цезия (рис. 7). Выход атомов Cs из монослоя цезия уменьшается от максимума до нуля в интервале времен напыления самария  $t_{\text{Sm}} = 100\text{--}270 \text{ s}$  и в интервале  $t_{\text{Sm}} = 125\text{--}270 \text{ s}$  из слоя соединения CsAu (рис. 8). При этом величина максимального выхода атомов Cs до начала его спада, т.е. в течение первых 100–125 s напыления самария, остается такой же, как и без напыления самария. Таким образом, в течение первых  $\sim 100\text{--}125 \text{ s}$  напыления самария ( $\Theta_{\text{Sm}} \approx 0.25\text{--}0.32$ ) атомы Sm никак не влияют на образование и слет атомов Cs ни из монослоя цезия,

ни из соединения CsAu. Это означает, что в монослой цезия самарий не задерживается или представляет собой очень подвижный, слабо связанный с поверхностью монослоя цезия газ, не мешающий выходу атомов Cs из монослоя цезия при ЭСД. Но атомы Sm проходят сквозь монослой цезия при  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160 \text{ K}$  и накапливаются там, а вместе с тем до момента  $t_{\text{Sm}} = 125 \text{ s}$  тоже не влияют на выход атомов Cs из CsAu при ЭСД. Значит, до  $t_{\text{Sm}} \leq 125 \text{ s}$  ( $\Theta_{\text{Sm}} < 0.32$ ) атомы Sm занимают на поверхности  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  такие места, на которых они не влияют на выход  $q_{\text{HЭ}}$  из CsAu, например, садятся на  $\text{Au}^-$ , не мешая процессу  $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Cs}^0 \rightarrow$  десорбция  $\text{Cs}^0$ . Дальнейшее напыление самария уже начинает уменьшать выход атомов Cs как из слоя CsAu, так и из монослоя цезия (рис. 6). Атомы Sm, прошедшие сквозь монослой цезия, как-то связывают оба монослоя (цезия и CsAu) и мешают выходу атомов Cs при ЭСД одновременно по двум каналам. При  $t_{\text{Sm}} = 270 \text{ s}$  оба выхода ЭСД,  $q_{\text{HЭ}}$  и  $q_{\text{ВЭ}}$ , исчезают.

Если монослой цезия убрать путем отжига при 320 K течение 80 min, то напыляемые атомы Sm оказываются сразу на поверхности CsAu. Они уменьшают выход ЭСД атомов Cs из CsAu до нуля в течение 270 s (рис. 8). По мере убывания ЭСД атомов Cs начинает появляться выход ЭСД атомов Sm в том же интервале энергий электронов  $E_e$ , соответствующем возбуждению остовного уровня золота  $5p$ , что и выход атомов Cs (рис. 9). Хотя выход ЭСД атомов Cs прекратился при  $t_{\text{Sm}} = 270 \text{ s}$ , продолжающееся облучение поверхности электронами не прекращает реакцию диссоциативного захвата электрона молекулами CsAu:  $\text{Cs}^+\text{Au}^- + e^- \rightarrow [\text{CsAu}]^- + \text{Cs}^0$ . В слое CsAu продолжают появляться нейтральные атомы  $\text{Cs}^0$ . Их скачкообразно увеличивающийся при их



**Рис. 9.** Нормированные выходы  $q_{\text{norm}}^{\text{Cs}}$  атомов Cs (1) и  $q_{\text{norm}}^{\text{Sm}}$  атомов Sm (2) при ЭСД с вольфрама, покрытого при  $T_{\text{ads}} = 300 \text{ K}$  пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, при  $T = 300 \text{ K}$  в зависимости от времени  $t_{\text{Sm}}$  напыления самария на поверхность соединения CsAu, полученную после отжига при  $T_{\text{H}} = 320 \text{ K}$  в течение 80 min системы Cs–CsAu–Au/W и удаления верхнего монослоя цезия. Энергия бомбардирующих электронов 64 (1) и 60 eV (2).

нейтрализации объем (почти в 4 раза) выталкивает находящиеся выше атомы Sm. Поэтому ЭСД атомов Sm имеет ту же зависимость от энергии  $E_e$  облучающих электронов, что и ЭСД атомов Cs.

Наиболее загадочным оказался результат напыления самария на холодное слоистое покрытие в присутствии монослоя цезия при  $T_{\text{ads}}^{\text{Sm}} = 160$  К (рис. 8): здесь выход по обоим каналам одновременно спадает с ростом напыления самария в течение 270 с, как на рис. 3 и 8 без монослоя цезия. Такое впечатление, что холодный монослой цезия свободно пропускает атомы Sm на поверхность CsAu, как будто этого монослоя нет, но выход атомов Cs из монослоя все равно резко снижается. Атомы Sm одновременно мешают выходу даже раздувшихся атомов Cs по обоим каналам ЭСД. Атомы Sm здесь оказываются между монослоем цезия и слоем CsAu и, возможно, связывают оба атома Cs химически, мешая их нейтрализации, или образуют под монослоем цезия некую металлизированную зону между обоими каналами, гасящую электронное возбуждение поверхности. Это требует дальнейшего исследования.

## Заключение

Таким образом, использование ЭСД совместно с детектором потока атомов на основе поверхностной ионизации позволило выявить множество различных механизмов десорбции атомов и ионов с поверхности твердого тела при возбуждении электронной системы поверхности потоком направленных на нее электронов.

Выявлены различные типы зависимости выхода атомов и ионов при ЭСД от энергии облучающих электронов. Впервые обнаружен резонансный характер выхода ЭСД щелочных и редкоземельных металлов от энергии облучающих электронов, наблюдавшийся ранее лишь для фотостимулированной десорбции.

Только методом ЭСД удалось точно зафиксировать момент образования ионных соединений NaAu и CsAu при совместном напылении на металл атомов щелочного металла и золота.

В слоистой системе Cs—CsAu—Au/W с напыляемыми поверх нее атомами Sm одно и то же резонансное возбуждение остовных электронов золота  $5p$  приводит к ЭСД атомов Cs как из верхнего монослоя цезия, так и из слоя соединения CsAu, а также к ЭСД атомов Sm с поверхности слоя CsAu (при отсутствии монослоя цезия).

## Список литературы

- [1] Redhead P.A. // Can. J. Phys. 1964. Vol. 42. P. 886–905.
- [2] Menzel D., Gomer R. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. P. 3311–3351.
- [3] Ageev V.H., Ионов Н.И. // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3200–3202.
- [4] Ageev V.H., Джалилов С.Т., Ионов Н.И., Потехина Н.Д. // ЖТФ. 1976. Т. 46. С. 1019–1029.
- [5] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 349–355.
- [6] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 609–623.
- [7] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // Surf. Sci. 1996. Vol. 367. P. 113–127.
- [8] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1514–1521.
- [9] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 945–952.
- [10] Ageev V.N. // Progr. Surf. Sci. 1994. Vol. 47. P. 55–203.
- [11] Ramsier R.D., Yates J.T. // Surf. Sci. Rep. 1991. Vol. 12. P. 247–348.
- [12] Madey T.E. // Surf. Sci. 1994. Vol. 299/300. P. 824–836.
- [13] DIET-VII // Surf. Sci. 1997. Vol. 390. P. 1–302.
- [14] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 1715–1721.
- [15] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1524–1529.
- [16] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1010–1017.
- [17] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1828–1836.
- [18] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // J. Phys. Condens. Matter. 2010. Vol. 22. P. 084005.
- [19] Bauer E., Bonczek T., Poppa H., Todd G. // Surf. Sci. 1975. Vol. 53. P. 87–109.
- [20] Ageev V.H., Ионов Н.И., Медведев Б.К., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1334–1342.
- [21] Медведев Б.К. Автореф. докт. дис. Киев: ИФ АН УССР, 1982.
- [22] Skottke-Klein M., Böttcher A., Imbeck R., Kennou S., Morgante A., Ertl G. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 203. P. 131–145.
- [23] Rodriguez J.A., Hrbek J., Yang Y.-W., Kühn M., Sham T.K. // Surf. Sci. 1993. Vol. 293. P. 260–274.
- [24] Ageev V.H., Афанасьева Е.Ю. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 2217–2222.
- [25] Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 570.
- [26] Koenig C., Christensen N.E., Kollar J. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. P. 6481–6488.
- [27] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. Табл. 4.12. С. 178.
- [28] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. Табл. 3.6. С. 110.
- [29] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 1894–1900.
- [30] Ageev V.H., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 929–935.
- [31] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.