13

Влияние напыления атомов самария на электронно-стимулированную десорбцию атомов цезия и самария с поверхности вольфрама, покрытого золотом и цезием

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

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

(Поступила в Редакцию 30 мая 2013 г.)

Показано, что напыление атомов Sm на поверхность W(100), покрытую несколькими монослоями золота и цезия, существенно влияет на выход атомов Cs при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) с этой поверхности. Измерения выполнены времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации. Впервые обнаружена ЭСД атомов Sm с поверхности вольфрама, покрытой слоями золота и цезия. Порог появления ЭСД атомов Sm $E_e = 57 \text{ eV}$ совпадает с порогом появления атомов Cs и соответствует энергии остовного уровня Au $5p_{3/2}$. Зависимость выход ЭСД атомов Sm от энергии облучающих электронов E_e имеет резонансный характер в виде узкого пика в диапазоне $57 \le E_e \le 66 \text{ eV}$. Напыление атомов Sm при комнатной температуре (~ 300 K) уменьшает (примерно в 2 раза) выход ЭСД атомов Cs в течение 600 s, а напыление атомов Sm при 160 K уменьшает выход ЭСД атомов Cs до нуля уже за 270 s. Это различие объясняется изменением структуры верхнего слоя поверхностного покрытия (Au + Cs)/W при охлаждении поверхности от 300 до 160 K.

1. Введение

Облучение поверхности твердых тел электронами может приводить к электронно-стимулированной десорбции (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 [1-4]. 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, Ge/W [5]) или диэлектрика (простой окисел) [1-4] 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 W(100), покрытая в течение времени t_{Au} слоем золота, при адсорбции на нее атомов щелочных металлов (ЩМ) [6-9]. Пока степени покрытия Θ поверхности вольфрама атомами золота и ЩМ меньше монослойных $(t_{Au}^{ML} = 300 \text{ s} [6]) - n^{ML}(Au/W) = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} [10],$ $n^{\text{ML}}(\text{Cs/Au}) = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [11], $n^{\rm ML}({\rm Na}/{\rm Au}) =$ $= 0.83 \cdot 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-2}$ [12]) — 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 ($\Theta_{Au} > 1$, $\Theta_{AM} > 1$), появляется ЭСД атомов ЩМ [6-9]. Ранее в работах [13-15] было показано, что в этом последнем случае, когда $\Theta_{Au} > 1$

и $\Theta_{AM} > 1$, между монослоем золота на металле (Ru [13,14], W [15]) и монослоем ЩМ при $T_{ads} = 300 \text{ K}$ начинают расти островки соединений CsAu или NaAu, которые являются ионными полупроводниками с запрещенной зоной $E_g \cong 2.6 - 2.8 \,\text{eV}$. В результате получаем слоистую систему, состоящую из слоя золота на вольфраме, слоя соединения CsAu или NaAu и поверх этого соединения монослоя ЩМ (Cs, Na): Cs-CsAu-Au/W или Na-NaAu-Au/W [6-9]. ЭСД атомов ЩМ наблюдается только с участков, на которых под монослоем ЩМ (Cs, Na) имеется слой полупроводника (CsAu или NaAu), что наглядно подтверждает необходимость преграды быстрого распада возбужденного лля состояния на поверхности с помощью ухода возбужденного электрона в объем металла. Поэтому выход ЭСД атомов ЩМ q^{AM}, наблюдавшийся в работах [6–9], был пропорционален росту площади соединения CsAu или NaAu, образующегося за счет избытка напыленного на поверхность ЩМ над его монослоем на золоте: $q^{\mathrm{AM}} \sim (\Theta_{\mathrm{AM}} - 1)$. Образование такого слоистого покрытия при совместной адсорбции атомов ЩМ и золота на поверхность Ru или W при $T_{ads} = 300 \,\mathrm{K}$ доказано в работах [13-15]. Изучение ЭСД атомов ЩМ с поверхности таких слоистых систем на W(100) в работах [6-9] показало, что в них имеется два канала ЭСД атомов ЩМ (Cs, Na): из верхнего монослоя ЩМ (Cs, Na) и из соединения CsAu или NaAu, образовавшегося между монослоем ЩМ и монослоем золота на вольфраме при $T_{\rm ads} = 300$ К. Оба канала имеют одинаковую резонансную зависимость выхода q^{AM} ЭСД атомов ЩМ от энергии Ее облучающих электронов в виде сравнительно узкого пика $(57 \le E_e \le 78 \text{ eV})$ с максимумом при $E_e = 64 \, \text{eV}$. Резонансный характер выхода атомов ЩМ при ЭСД в работах [6-9] мы связали с образованием остовного экситона при возбуждении электронным пучком уровней $Au 5p_{3/2}$ и $Au 5p_{1/2}$ для ЭСД атомов Na и уровня Au 5p_{3/2} для ЭСД атомов Cs с энергиями связи 57 и 75 eV в дублете Аи 5*p* [16]. Оже-нейтрализация образованной при этом остовной дырки Au $5p^{-1}$ приводит к распаду экситона и появлению свободных электронов в зоне проводимости. Захват этих электронов ионами Cs⁺ из монослоя цезия или из ионного соединения Cs⁺Au⁻ [17] приводит к образованию нейтральных атомов цезия Cs⁰, дающих выход в упомянутые выше два канала ЭСД соответственно. Десорбция возникших нейтральных атомов цезия Cs⁰ происходит из-за их выталкивания окружением вследствие резкого увеличения (примерно в 4 раза) их объема: от $r(Cs^+) = 1.70$ Å [18] до $r(Cs^0) = 2.655 \text{ Å} [19].$

Впервые чисто резонансный ход зависимости выхода ЭСД атомов из адслоев наблюдался в наших работах [20,21] только для адатомов Еи и Sm на окисленном вольфраме. Было показано, что образование остовного экситона в металле (вольфрам) приводит к десорбции молекул ЕuO или SmO, которые регистрируются после поверхностной ионизации в детекторе как ионы Eu⁺ или Sm⁺ за счет распада молекул EuO или SmO на поверхности вольфрама при 2000 К. Рассматриваемая нами слоистая система Cs–CsAu–Au/W дает второй пример чисто резонансной зависимости выхода ЭСД атомов поверхностного покрытия от энергии E_e облучающих электронов.

В работе [8] нами было показано, что отжиг при $T_H = 300$ К слоистого покрытия Cs–CsAu–Au/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 ликвидации того канала ЭСД атомов Cs, что связано с монослоем цезия на поверхности CsAu [8]. Таким образом, после отжига на поверхности Au/W остается четыре слоя полупроводника CsAu без монослоя цезия.

В настоящей работе мы изучается влияние напыления атомов Sm на выход ЭСД атомов Cs и Sm с поверхности CsAu—Au/W в присутствии на ней монослоя цезия и без него с целью получить дополнительные сведения как о каналах ЭСД, так и о физических свойствах этих слоистых систем.

2. Экспериментальная техника

Измерения выполнены времяпролетным методом при импульсном облучении мишени электронами, а атомы Cs и Sm ионизовались в детекторе, созданном на основе поверхностной ионизации [22]. Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [6,7]. 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 W(100) при $T_{\rm ads} = 300$ K.

В качестве мишени использовалась вольфрамовая лента размером $70 \times 2 \times 0.01 \,\mathrm{mm}$ с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая текстурировалась и очищалась по стандартной процедуре. На текстурированную поверхность вольфрамовой ленты W(100) при температуре 300 К наносились слои золота и цезия различной толщины. В настоящей работе мы рассматривали системы с нанесением на поверхность W(100) или по два монослоя золота и цезия, или по пять монослоев золота и цезия. В работах [6,7,15] было показано, что монослою золота на поверхности W(100) соответствует его концентрация, равная концентрации атомов вольфрама на грани (100) [10]: $n_{\rm Au}^{\rm ML} = 1.0 \cdot 10^{15} \, {\rm cm}^{-2}$, которая в наших условиях [6,7] образуется в течение 300 s напыления. Монослой цезия на поверхности текстурированного вольфрама, покрытого монослоем золота, соответствует концентрации $n_{Cs}^{\rm ML} = 0.5 \cdot 10^{15} \, {\rm cm}^{-2}$ [11]. В случае нанесения двух монослоев золота и цезия на поверхности Au/W образуется один монослой соединения CsAu, покрытый монослоем цезия. В случае нанесения пяти монослоев золота и цезия ($t_{Au} = 1500 \text{ s}, n_{Cs} = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) на поверхности Au/W образуется четырехслойное соединение CsAu, также покрытое монослоем цезия. Слой золота в первом случае имел толщину полтора монослоя, а во втором — три монослоя, так как два монослоя золота уходили на строительство четырех слоев CsAu. Отжиг этой последней системы при температуре T_H = 320 K в течение времени нагрева $t_H = 80 \min$ приводит к удалению верхнего монослоя цезия и оставляет четырехслойное соединение 4CsAu на вольфраме, покрытом тремя монослоями золота, без изменения структуры этого соединения [8]. В результате отжига получаем систему 4CsAu-Au/W без монослоя цезия поверх соединения CsAu. Образование слоистых систем Cs-CsAu-Au/W происходило только при 300 К.

Напыление самария на образованные слоистые системы производилось потоком атомов самария из прямонакального испарителя при температурах поверхности 300 или 160 К. При измерении выхода ЭСД атомов Sm измерительная система запиралась 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 [6–8]. Система могла охлаждаться в диапазоне температур 160–300 К путем изменения скорости пропускания газообразного азота через полые токовводы. Газообразный азот предварительно охлаждался в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Давление остаточных газов в приборе не превышало 5 · 10⁻¹⁰ Torr.

3. Результаты и их 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 K). Температура измерений ЭСД (300 или 160 K) 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 K.

На рис. 1 приведены зависимости нормированного выхода ЭСД атомов Cs и Sm от времени напыления самария t_{Sm} на "чистую" поверхность четырех слоев CsAu после удаления верхнего монослоя цезия в результате отжига. Видно, что напыление самария на поверхность 4CsAu-Au/W уменьшает выход ЭСД атомов Cs, но лишь при времени напыления $t_{\rm Sm} > 120\,{
m s}~(\Theta_{\rm Sm} > 0.3).$ Выход ЭСД атомов Sm начинался при еще большем времени напыления $t_{\rm Sm} > 150 \, {\rm s} \, (\Theta_{\rm Sm} > 0.4)$. Дальнейшее напыление самария уменьшает выход ЭСД атомов Сs до нуля при $t_{\rm Sm} = 270 \, {\rm s} ~(\Theta_{\rm Sm} \approx 0.7),$ и увеличивает выход атомов Sm до максимума при $t_{Sm} = 390$ s. Мы предполагаем, что в точке максимума ЭСД атомов Sm покрытие поверхности CsAu самарием является монослойным ($\Theta_{Sm}(390 s) = 1$) и находим степень покрытия $\Theta_{\rm Sm}$ из отношения $\Theta_{\rm Sm} = t_{\rm Sm}/390$ s. При $t_{\rm Sm} > 390$ s выход атомов Sm уменьшается и исчезает при $t_{\rm Sm} > 600 \, {\rm s}$ $(\Theta_{\rm Sm} > 1.5).$

Зависимость выхода атомов Sm от энергии E_e падающих электронов $q^{\text{Sm}}(E_e)$ является резонансной (рис. 2): выход ЭСД атомов Sm наблюдался лишь в узком интервале энергий $\Delta E_e \approx 9 \text{ eV}$ с максимумом при $E_e \approx 60 \text{ eV}$ и порогом при 57 eV, совпадающим с порогом появления ЭСД атомов Cs и с энергией связи остовного уровня



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



Рис. 2. Выход q^{Sm} ЭСД атомов Sm, напыленных на поверхность вольфрама, покрытого пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, после отжига при $T_H = 320 \text{ K}$ в течение 80 min системы Cs–CsAu–Au/W и удаления верхнего монослоя цезия (1), и на поверхность окисленного вольфрама (2) при T = 300 K в зависимости от энергии бомбардирующих электронов.



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

А
и $5p_{3/2}$ [16]. Таким образом, в присутствии адслоя самария при достаточной его плотности ($\Theta_{\rm Sm} > 0.3$) на поверхности соединения CsAu одно и то же возбуждение остовного электрона золота $5p_{3/2}$ приводит к ЭСД не только атомов Cs, но и атомов Sm, хотя диапазон возбуждающих энергий для ЭСД атомов Sm (57–66 eV) несколько меньше, чем для ЭСД атомов Cs (57–78 eV) [7–9] возможно за счет меньшей чувствительности измерений ЭСД атомов Sm.

1.0



Рис. 4. Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при T = 300 K (1, 2) и 160 K (3-6) без напыления атомов Sm (1, 3, 5) и после их напыления в течение 390 s (2, 4, 6): 1, 2 — для полного выхода, 3, 4 — для выхода из монослоя цезия, 5, 6 — для выхода из соединения CsAu. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

Влияние адсорбции атомов Sm на выход ЭСД и энергораспределения (ЭР) атомов Cs с поверхности слоистой системы Cs-CsAu-Au/W показано на рис. 3-8 при разных условиях эксперимента. Выход атомов самария после его напыления на такую поверхность не измерялся из-за его малости по сравнению с выходом атомов цезия.

На рис. З сравнивается влияние напыления на выход атомов Cs с чистой поверхности четырех слоев CsAu на Au/W и на полный выход $q^{\rm Cs}(t_{\rm Sm})$ атомов Cs с поверхности Cs-4CsAu-Au/W, включающий выход атомов Cs по обоим каналам ЭСД [7-9]: из монослоя цезия и из четырехслойного соединения CsAu на Au/W. Видно, что 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 выход ЭСД $q^{\rm Cs}(t_{\rm Sm})$ происходит гораздо медленнее: выход уменьшается лишь в 2 раза за время напыления самария 600 s.

В работах [7–9] показано, что разделение зависимости полного выхода ЭСД атомов Cs от времени напыления самария $q^{\rm Cs}(t_{\rm Sm})$ 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 температуре измерения T = 160 K [7–9] за счет расщепления общего (при T = 300 K) пика ЭР слетающих при ЭСД атомов Cs на два пика, обозначенных в работах [7–9] как высокоэнергетический $q_{\rm He}^{\rm Cs}$ и низкоэнергетический $q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ соответственно.

На рис. 4 приведены ЭР десорбирующихся при ЭСД атомов Cs с поверхности Cs–CsAu–Au/W при температурах поверхности T = 300 и 160 K без напыления и после напыления атомов Sm ($T_{ads}^{Sm} = 300$ K, $\Theta_{Sm} = 1$). Видно, что при температуре измерения T = 160 K, когда ЭР атомов Cs состоят из двух пиков, широкого q_{He}^{Cs} (кривые 3, 4) и узкого q_{LE}^{Cs} (кривые 5, 6), напыление

атомов Sm (кривые 4, 6) совершенно не влияет на ЭР атомов Cs при ЭСД (ни на положение максимумов, ни на полуширину спектра) по обоим каналам ЭСД: $q_{\text{He}}^{\text{Cs}}(t_{\text{Sm}})$ из монослоя цезия (кривые 3, 4) и $q_{\text{LE}}^{\text{Cs}}(t_{\text{Sm}})$ из слоя CsAu (кривые 5, 6). Но при температуре поверхности T = 300 K общий пик ЭР (кривая 1) расширяется в обе стороны после напыления самария (кривая 2).

Заметим, что без самария низкоэнергетический (НЭ) край полного пика при 300 К (кривая 1) совпадает с краем НЭ-пика при 160 К (кривая 5). Это наводит на мысль о том, что и при 300 К НЭ-пик сохраняет свою форму, а расширяется только высокоэнергетический (ВЭ) пик (кривая 3), что приводит к слиянию обоих пиков (кривые 3 и 5) в один полный (кривая 1). Слияние происходит лишь за счет расширения ВЭ-пика (кривая 3), связанного с ЭСД атомов Сѕ из монослоя цезия на поверхности.

Разница в поведении НЭ- и ВЭ-пиков ЭР при повышении температуры от 160 до 300 К объясняется, возможно, тем, что частота v_1 колебаний иона Cs⁺ в монослое цезия меньше, чем частота колебаний v2 в соединении CsAu из-за большой силы связи в слое CsAu [14]. Тогда разность энергий между колебательными уровнями в монослое цезия hv_1 меньше, чем в слое CsAu: $hv_1 < hv_2$ ($h = 4.14 \cdot 10^{-15} \,\mathrm{eV} \cdot \mathrm{s}$), и добавочная энергия поверхности $k\Delta T$ ($k = 8.62 \cdot 10^{-5} \, {\rm eV/K}$) при повышении температуры от 160 до 300 К оказывается достаточной для возбуждения более высокого колебательного уровня основного состояния в верхнем монослое цезия, но не в объемном слое CsAu, т.е. $k\Delta T = hv_1$, но $k\Delta T < hv_2$. Поэтому в слое CsAu переход на следующий колебательный уровень не происходит, и НЭ-пик ЭР не меняется при $\Delta T = 140$ К (рис. 4). Равенство $hv_1 = k\Delta T$ позволяет оценить частоту колебаний v1 основного состояния в монослое цезия: $\nu_1 \approx 3 \cdot 10^{12} \, {
m s}^{-1}$.

Однако после напыления атомов Sm при $T_{\rm ads}^{\rm Sm} = 300 \, {\rm K}$ на систему Cs-CsAu-Au/W полный пик ЭР добавочно расширяется в обе стороны (кривая 2). Это может означать, что напыление самария при 300 К или расширяет оба пика ЭР атомов Cs (не только ВЭ-, но и НЭпик), или сильно уменьшает частоту колебаний только в монослое цезия, что приводит к дополнительному расширению ВЭ-пика, но не в слое CsAu, на который атомы Sm, возможно, не влияют. Уменьшение частоты v₁ колебаний ионов Cs⁺ в монослое цезия при напылении самария может происходить из-за уменьшения связи Cs-CsAu при возникновении новых связей Cs-Sm. Из рис. 5 мы также видим, что от напыления самария зависит выход атомов Cs только из монослоя цезия $(q_{\text{He}}^{\text{Cs}})$. Выход ЭСД атомов Cs из слоя CsAu (q_{LE}^{Cs}) совершенно не зависит от напыления самария (кривые 5, 6), что подтверждает предположение о расширении только ВЭпика, но не НЭ-пика при напылении самария.

Полное отсутствие влияния самария при 160 К на выход и ЭР атомов Сs из слоя соединения CsAu в системе Cs-CsAu-Au/W кажется очень странным и неожиданным, так как атомы Cs, выходящие при ЭСД



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

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. 1), уменьшало выход Cs из CsAu до уровня шума уже при $t_{\rm Sm} \ge 270$ s. Почему присутствие монослоя цезия над слоем CsAu делает выход атомов Cs из CsAu не зависящим от $t_{\rm Sm}$?

На рис. 5 выход $q_{LF}^{Cs}(t_{Sm})$ одинаков по величине для четырех слоев CsAu и для одного слоя CsAu в рассматриваемой системе. Это означит, что выход ЭСД атомов Cs из соединения CsAu определяется только верхним слоем соединения CsAu. А полная независимость величины выхода $q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ от присутствия как монослоя цезия, так и напыляемого самария означает, что монослой цезия полностью экранирует поверхность CsAu от проникновения на нее атомов Sm при $T_{ads}^{Sm} = 300$ K. Атомы Sm остаются на поверхности монослоя цезия и с ростом t_{Sm} медленно уменьшают выход атомов Cs из монослоя цезия при облучении электронами после $t_{\rm Sm} \ge 100\,{
m s}$ (кривые 1-4на рис. 5). При этом монослой цезия и напыляемый самарий не влияют на структуру поверхности CsAu и вероятность возбуждения остовных уровней золота Аи 5р_{3/2,1/2} облучающими электронами, так как выход ЭСД $q_{\rm LE}^{\rm Cs}(t_{\rm Sm})$ на рис. 5 не зависит от напыления самария (кривые 5, 6 на рис. 5) и присутствия монослоя цезия (ср. рис. 3 и 5). Разница в абсолютной величине выхода $q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ из CsAu на рис. З и 5 при $t_{\rm Sm} = 0$ связана с разными температурами измерения: 300 (рис. 3) и 160 К (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) при T = 160 K создаются каналы для свободного выхода атомов Cs с поверхности Cs⁺Au⁻ после нейтрализации иона Cs⁺. Эти каналы могут образоваться, например, если ионы из монослоя цезия располагаются над ионами Au⁻ слоя CsAu, а на ионы монослоя цезия адсорбируются атомы Sm, мешая десорбции атомов Cs из монослоя цезия и не заслоняя ионов Cs⁺ из CsAu, что обеспечивает свободный выход атомов Cs после нейтрализации иона Cs⁺ в Cs⁺Au⁻. Согласно рис. 5, эти каналы существуют даже при покрытиях самария больше монослойных: до $\Theta_{Sm} > 1.5$ $(t_{\rm Sm} \ge 600 \, {\rm s})$. Из рис. 6 видно, что повышение температуры измерения от 160 до 300К приводит лишь к увеличению полного выхода ЭСД атомов Cs примерно на треть, но не изменяет хода зависимости $q^{Cs}(t_{Sm})$. Это возможно лишь при сохранении независимости $q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ от $t_{\rm Sm}$ также и при T = 300 К.

Но если напыление атомов Sm на систему Cs-CsAu-Au/W происходит не при $T_{ads}^{Sm} = 300$ K, как было до сих пор, а при 160 К, то зависимость выхода ЭСД атомов Cs от времени напыления самария совершенно меняется: напыление самария закрывает оба канала ЭСД атомов Cs при $t_{Sm} \ge 270$ s. Такое впечатление, что монослой цезия над слоем соединения CsAu, препятствующий попаданию самария на поверхность CsAu при температуре поверхности 300 К (рис. 5), теперь (при $T_{ads}^{Sm} = 160 \,\mathrm{K}$) не мешает атомам Sm свободно проходить сквозь монослой цезия к поверхности CsAu (рис. 7). Если охлаждение системы Cs-CsAu-Au/W с напыленным на нее самарием от 300 до 160 К приводит лишь к уменьшению абсолютной величины полного выхода $q^{Cs}(t_{Sm})$ от кривой 1 до кривой 2 на рис. 7, почти не меняя характер зависимости q^{Cs} от t_{Sm} вплоть до $t_{\rm Sm} = 600$ s, то напыление атомов Sm на ту же поверхность при 160 К обусловливает резкий спад выхода q^{Cs} до нуля в промежутке $120 \le t_{\text{Sm}} \le 270 \text{ s.}$ Из рис. 8 видно, что этот спад происходит одновременно по обоим



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



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



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

каналам ЭСД: и из монослоя цезия, и из лежащего под ним слоя CsAu. При этом зависимость $q_{LE}^{Cs}(t_{Sm})$ из слоя CsAu в точности совпадает с зависимостью на рис. 3 (кривая 2) выхода атомов Cs с чистой поверхности четырех слоев CsAu после отжига монослоя цезия (с учетом разницы $q_{LE}^{Cs}(300 \text{ K}) = 0.5 \cdot 10^{-7}$ atom/electron (рис. 3) и $q_{LE}^{Cs}(160 \text{ K}) = 0.4 \cdot 10^{-7}$ atom/electron (рис. 8)). Это означает, что при 160 K напыляемые на поверхность слоистой системы Cs–CsAu–Au/W атомы Sm свободно проходят сквозь монослой цезия, действуют на выход атомов Cs из слоя CsAu, как в отсутствие монослоя цезия, и прекращают выход ЭСД атомов Cs из всей системы через 270 s напыления. Влияние попавших на CsAu атомов Sm начинается лишь при $t_{\rm Sm} \ge 125$ s напыления (рис. 3, 8). Атомы Sm, прошедшие сквозь монослой цезия, как-то связывают монослой цезия и CsAu и мешают выходу атомов Cs при ЭСД одновременно. При $t_{\rm Sm} = 270$ s оба выхода ЭСД ($q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ и $q_{\rm HE}^{\rm Cs}$) исчезают.

Как уже указывалось во Введении, при одновременном напылении на поверхность вольфрама при комнатной температуре атомов золота и цезия с концентрациями, превышающими монослойную $\Theta_{Au} > 1$, $\Theta_{Cs} \ge 1$ $(n_{Au/W}^{ML} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$, $n_{Cs/Au}^{ML} = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$), на поверхности W(100) образуется сложное покрытие, состоящее из трех типов слоев: 1) снизу — адслой золота на вольфраме, $\Theta_{Au} \ge 1$; 2) сверху — монослой цезия, $\Theta_{Cs} = 1; 3)$ между ними слой соединения CsAu, толщина которого определяется превышением над монослойными концентрациями напыленных атомов Au и Cs. В работах [6-9] было показано, что ЭСД атомов Cs при энергии электронов в интервале $E_e = 57 - 78 \text{ eV}$ происходит как из верхнего монослоя цезия, так и из соединения CsAu, с величинами выхода $q_{\rm He}^{\rm Cs}$ и $q_{\rm LF}^{\rm Cs}$ соответственно. Чтобы отдельно изучить влияние напыления атомов Sm на выход ЭСД атомов Cs из слоя соединения CsAu в отсутствие монослоя цезия над ним, необходимо провести отжиг образованной при 300 К системы Cs–CsAu–Au/W при температуре $T_H = 320$ K в течение ≥ 80 min [8,9]. После такого отжига исчезает верхний монослой цезия и остается чистая поверхность слоя соединения CsAu на подложке Au/W(100).

Напыление при 300 К атомов Sm на поверхность CsAu (рис. 1) (после отжига монослоя цезия) в течение первых 100 s ($\Theta_{\rm Sm} < 0.25$) не влияет на выход ЭСД атомов Cs из четырехслойного соединения CsAu, что можно объяснить или большой подвижностью адатомов Sm при их слабой связи с поверхностью, или адсорбцией первых порций самария на ионы Au⁻ верхнего слоя соединения Cs⁺Au⁻ [17]. Уменьшение выхода $q_{\rm LE}^{\rm Cs}$ из слоя Cs⁺Au⁻ при дальнейшем напылении самария ($t_{\rm Sm} > 150$ s) может быть связано с адсорбцией атомов Sm на ионы Cs⁺ слоя CsAu, что мешает десорбции атомов Cs, возникающих на месте этих ионов Cs⁺ после облучения поверхности электронами.

Почти одновременно с уменьшением выхода ЭСД атомов Cs при $t_{\rm Sm} > 150$ s ($\Theta_{\rm Sm} > 0.4$) появляется выход ЭСД атомов Sm (рис. 1, кривая 2). Возможно, сначала слетают именно те атомы Sm, которые адсорбировались поверх Cs⁺ и выталкиваются "раздувшимися" после нейтрализации атомами Cs. По мере дальнейшего напыления самария, возможно, начинают образовываться связи между адатомами Sm, и после $t_{\rm Sm} > 270$ s ($\Theta_{\rm Sm} > 0.7$) адслой самария на поверхности CsAu не позволяет прорваться при облучении поверхности CsAu электронами, а их "раздувание" при нейтрализации ионов Cs⁺ из верхнего слоя Cs⁺Au⁻ приводит только к десорбции (выталкиванию) покрывающих поверхность CsAu атомов Sm. После образования монослоя самария

при $t_{\rm Sm} \ge 390$ s возможна металлизация адслоя самария, которая уменьшает время жизни атомов Cs после их нейтрализации, а тем самым уменьшает и вероятность десорбции атомов Sm. При $t_{\rm Sm} > 600$ s ($\Theta_{\rm Sm} > 1.5$) поток слетающих атомов Sm из адслоя самария на поверхности ионного полупроводника CsAu уменьшается до уровня фона (исчезает).

Что касается результатов напыления атомов Sm на систему с монослоем цезия поверх CsAu, получаемую при 300 К (рис. 3-8), то проведенное выше обсуждение показывает, что главной проблемой, выявленной в результате выполненной работы, является разница во влиянии напыления атомов Sm на поверхность Cs-CsAu-Au/W при температурах напыления 300 и 160 К. В первом случае $(T_{ads}^{Sm} = 300 \text{ K})$ (рис. 3, 5, 6) верхний монослой цезия задерживает напыляемые атомы Sm, не пропуская их на нижележащий слой соединения CsAu (рис. 4, 5 и кривые 1, 2 на рис. 7). В результате этого в процессе ЭСД плавно (в течение $t \ge 600 \, \mathrm{s}$) уменьшается выход ЭСД атомов Cs только из монослоя цезия $q_{\text{HE}}^{\text{Cs}}(t_{\text{Sm}})$, а выход атомов Cs из слоя CsAu остается таким же, как и без напыления атомов Sm (рис. 5, кривые 5, 6): $q_{\rm LE}^{\rm Cs}(t_{\rm Sm}) = 0.5 \cdot 10^{-7}$ atom/electron при $T = 300 \,\mathrm{K}$ и $0.4 \cdot 10^{-7}$ atom/electron при $T = 160 \,\mathrm{K}$ [7–9]. Заметная величина выхода атомов Cs после напыления даже такого плотного слоя самария, как при $\Theta_{Sm} = 1.5$ $(t_{\rm Sm} = 600 \, {\rm s})$, свидетельствует о том, что адслой самария, нанесенный на верхний монослой цезия при температуре $T_{\rm ads}^{\rm Sm} = 300 \, {\rm K}$, достаточно подвижен, чтобы позволять довольно большой части атомов Cs, образованных после нейтрализации ионов Cs⁺, прорываться наружу при облучении поверхности электронами. При T = 300 K (рис. 6) доля таких "прорвавшихся" сквозь слой самария атомов Cs больше, чем при T = 160 K, вследствие большей подвижности атомов Sm при более высокой температуре. Даже охлаждение поверхности (с нанесенным при 300 К слоем самария) до 160 К оставляет подвижным адслой самария на монослое цезия в системе Cs-CsAu-Au/W.

Тем непонятнее резкие изменения в структуре монослоя цезия при 160 K, которые позволяют атомам Sm, имеющим при напылении на этот монослой ту же температуру $T_{ads}^{Sm} = 160$ K, свободно проходить сквозь монослой цезия на поверхность CsAu под ним, как это следует из рис. 7 и 8, а образованным при ЭСД нейтральным атомам Cs свободно выходить из слоя CsAu сквозь слои цезия и самария.

монослой Возможно, цезия в системе Cs-CsAu-Au/W адсорбирован преимущественно на ионах Au^- слоя Cs^+Au^- . Тогда при T = 300 K атомы монослоя цезия, имея большую подвижность и большую амплитуду колебаний, не позволяют напыляемым атомам Sm вступить в контакт с поверхностью нижележащего слоя CsAu. При этом атомы Sm остаются поверх монослоя цезия даже при охлаждении образовавшейся поверхности от 300 до 160 К. Но на поверхности уже холодной системы Cs-CsAu-Au/W (T = 160 K) ионы монослоя Cs⁺ сильнее локализованы на своих местах адсорбции поверх ионов Au⁻, что открывает напыляемым при 160 K атомам Sm доступ к поверхности слоя CsAu. При этом самарий вытесняет ионы монослоя цезия, "сидящие" на Au⁻, и создает слой самария между поверхностью CsAu и монослоем цезия. Возможность этого процесса обеспечивается большей электроотрицательностью атомов Sm по сравнению с атомами Cs ($\chi_{\text{Sm}} = 1.2 > \chi_{\text{Cs}} = 0.8$), которая определяется как "способность атомов в составе молекулы притягивать к себе электроны" [23].

Тогда зависимость $q_{LE}^{Cs}(t_{Sm})$ выхода атомов Cs при ЭСД из слоя CsAu в составе системы Cs-CsAu-Au/W от времени напыления самария при 160 K (рис. 8) оказывается такой же, как при напылении самария на "чистую" поверхность CsAu — без монослоя цезия (рис. 3).

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе были получены следующие результаты.

1. Напыление атомов Sm на слоистую систему Cs-CsAu-Au/W при комнатной температуре $T_{\rm ads}^{\rm Sm} = 300$ K приводит к адсорбции атомов Sm на верхний монослой цезия, уменьшает выход ЭСД атомов Cs лишь из монослоя цезия $q_{\rm HE}^{\rm Cs}(t_{\rm Sm})$ и не влияет на выход ЭСД атомов Cs из слоя CsAu.

2. При напылении атомов Sm на холодную поверхность той же системы Cs–CsAu–Au/W при $T_{ads}^{Sm} = 160$ K атомы Sm проходят сквозь монослой цезия и образуют прослойку самария между монослоем цезия и слоем CsAu, что синхронно уменьшает выход ЭСД атомов Cs из обоих слоев (из монослоя цезия и слоя CsAu) до нуля при $t_{Sm} \ge 270$ s ($\Theta_{Sm} \approx 0.3$).

3. Зависимость выхода ЭСД атомов Cs из слоя CsAu от времени напыления самария на холодную поверхность Cs-CsAu-Au/W ($T_{ads}^{Sm} = 160 \text{ K}$) в присутствии монослоя цезия поверх слоя CsAu остается такой же, как в случае чистой поверхности слоя CsAu после отжига монослоя цезия (рис. 1 и 8).

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. Progr. Surf. Sci. 47, 55 (1994).
- [2] R.D. Ramsier, J.T. Yates. Surf. Sci. Rep. 12, 247 (1991).
- [3] T.E. Madey. Surf. Sci. 299/300, 824 (1994).
- [4] DIET-VII. Surf. Sci. 390, 1 (1997).
- [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ 47, 1715 (2005).
- [6] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ 50, 1524 (2008).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **51**, 1010 (2009).
- [8] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **52**, 1828 (2010).
- [9] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. J. Phys.: Cond. Matter 22, 084005 (2010).

- [10] E. Bauer, T. Bonczek, H. Poppa, G. Todd. Surf. Sci. 53, 87 (1975).
- [11] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов, Б.К. Медведев, Б.В. Якшинский. ФТТ 20, 1334 (1978).
- [12] В.К. Медведев. Автореф. докт. дисс. ИФ АН УССР, Киев (1982).
- [13] M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl. Thin Solid Films 203, 131 (1991).
- [14] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kühn, T.K. Sham. Surf. Sci. 293, 260 (1993).
- [15] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ 48, 2217 (2006).
- [16] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 570.
- [17] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar. Phys. Rev. B 29, 6481 (1984).
- [18] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. Мир, М. (1982). С. 178.
- [19] Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. Мир, М. (1982). С. 110.
- [20] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ 45, 929 (2003).
- [21] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **46**, 945 (2004).
- [22] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [23] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. Химия, М. (1976). 567 с.