

УДК 537.533

© 1991

## ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА, ПОКРЫТОЙ ПЛЕНКОЙ ОКИСЛА

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

С помощью времяпролетной техники исследована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов лития с поверхности вольфрама, покрытой пленкой окисла. Впервые обнаружено, что литий может адсорбироваться на поверхности окисла вольфрама при температуре подложки  $T = -77$  К в физадсорбированном и неравновесном хемосорбированном состояниях. ЭСД атомов лития из физадсорбированного состояния происходит в результате ионизации адатомов лития и межатомной Оже-нейтрализации при их движении к поверхности, а из хемосорбированного — в результате ионизации 2s-электронов кислорода подложки и внутриатомной Оже-нейтрализации с переходом в обоих случаях в антисвязанное состояние. Поперечные сечения и энергораспределения атомов лития при ЭСД объяснены на основе модели релаксации локального поля поверхности.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) является мощным методом анализа и изменения состояния адсорбированных слоев [1]. Однако практическое использование этого явления сдерживается недостаточным уровнем понимания его механизма, что в значительной мере связано с малочисленностью прямых измерений потоков нейтральных частиц при ЭСД. Нам впервые удалось зарегистрировать потоки нейтральных частиц при ЭСД [2], измерить их энергораспределения (ЭР) [3] и объяснить зависимость распределений от температуры подложки [4]. Мы обнаружили, что ЭР атомов лития (Li) при ЭСД зависят от степени окисления поверхности вольфрама (W), энергии бомбардирующих поверхность электронов, концентрации напыленного лития, а также от температур подложки при напылении и ЭСД. На основании этих данных мы пришли к выводу о существовании на окисленном вольфраме при  $T = -77$  К физически и химически адсорбированных форм лития [5]. В настоящей работе описываются дальнейшие эксперименты по изучению ЭСД атомов Li из физадсорбированного и хемосорбированного состояний.

### 1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [3]. ЭР атомов Li при ЭСД измерялись времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации. В качестве мишени служила текстурированная W-лента размерами  $64 \times 2 \times 0.01$  мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая предварительно экспонировалась в кислороде при давлении  $\sim 10^{-6}$  Торр либо при температуре 1550 К для создания монослойного покрытия атомарного кислорода, либо при  $T = 1100$  К до образования объемной пленки окисла [6]. Литий напылялся на мишень из прямонакального испарителя, в котором окись лития восстанавливалась алюминием; концентрация напыленного лития определялась по времени напыления при постоянной

интенсивности потока, величина которой измерялась по току поверхностной ионизации. Концентрация лития в монослое принималась равной  $10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>. Мишень могла охлаждаться до  $T=77$  К путем охлаждения токоподводов в жидком азоте [4].

## 2. Результаты измерений

На рис. 1, а представлены графики нормированных ЭР атомов Li при бомбардировке электронами с энергией  $E_e=80$  эВ поверхности вольфрама с пленкой окисла для различных степеней покрытия поверхности

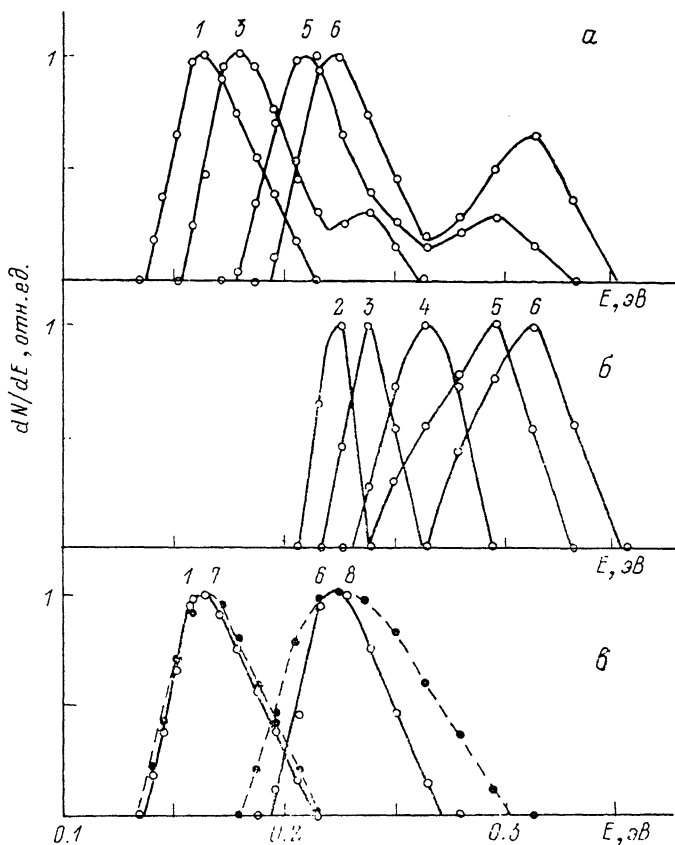


Рис. 1. Нормированные графики полных ЭР (а), ВЭ пика в ЭР (б) и НЭ пика в ЭР (в) атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, измеренные при  $T=77$  К для различных величин  $\Theta$  ( $E_e=80$  эВ).

$\Theta$ : 1, 7 — 0.875; 2 — 0.75; 3 — 0.625; 4 — 0.5; 5 — 0.25; 6, 8 — 0.125. Температура подложки при напылении слоя лития составляла 77 (1—6) и 300 К (7, 8).

литием  $\Theta$  при температуре подложки 77 К. Видно, что при  $\Theta < 0.875$  ЭР имеют вид кривых с двумя максимумами: низкоэнергетическим (НЭ) и высокоэнергетическим (ВЭ), которые с ростом  $\Theta$  смещаются в область меньших энергий с уменьшением зазора между максимумами. При  $\Theta \geq 0.875$  ВЭ пик исчезает и ЭР превращаются в колоколообразные кривые с одним максимумом. Кроме того, этот ВЭ пик в ЭР атомов Li исчезает при энергиях электронов  $E_e < 55$  эВ или после отогрева до  $T=300$  К слоя Li, напыленного при  $T=77$  К [5]. Этот пик отсутствовал также при любых  $E_e$  и температурах подложки, если слой Li был нанесен на поверхность вольфрама, покрытого монослоем кислорода [4]. На рис. 1, б изображены нормированные графики ВЭ пика для различных  $\Theta$ , полученные графическим разделением пиков на рис. 1, а. Видно, что с ростом  $\Theta$  ВЭ пик не только смещается в область меньших энергий, но и сужается, ста-

новьясь более симметричным относительно максимума. С другой стороны, форма НЭ пика в ЭР (рис. 1, в) практически не изменяется с ростом  $\Theta$  при его смещении в область меньших энергий. Если слой Li напылять при  $T=300$  К, а затем охладить подложку до  $T=77$  К (штриховые кривые на рис. 1, в), то ВЭ пик в ЭР отсутствует, НЭ пик слегка расширяется, а его максимум несколько смещается в область больших энергий при  $\Theta < 0.875$  по сравнению с ЭР из слоя лития, напыленного при  $T=77$  К. С ростом  $\Theta$  одновременно со смещением НЭ пика в область меньших энергий происходит его сужение, и при  $\Theta \simeq 0.875$  ЭР спектры, полученные после напыления лития на подложку при  $T=77$  К и после отжига при  $T=300$  К и охлаждения до  $T=77$  К, становятся идентичными. После отжига пленок Li при  $T=300$  К изменение температуры подложки при измерении ЭСД в диапазоне  $77 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$  приводит к обратимым изменениям ЭР, вызванным распределением атомов Li по колебательным

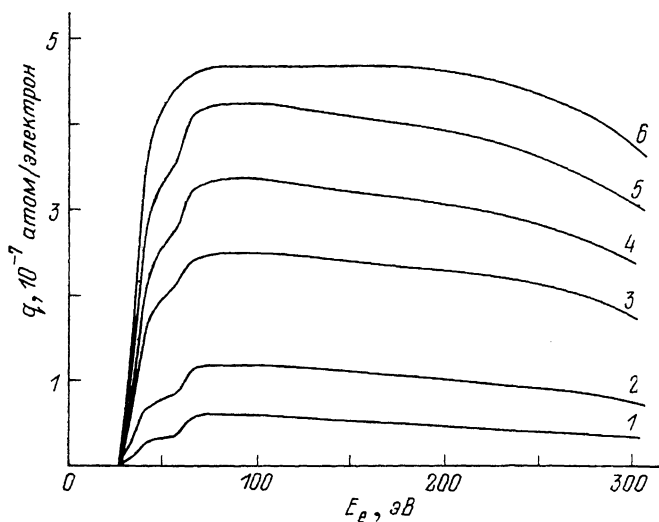


Рис. 2. Зависимости выхода  $q$  атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, от энергии электронов для различных величин  $\Theta$  ( $T=77$  К).

б: 1 — 0.125, 2 — 0.25, 3 — 0.5, 4 — 0.625, 5 — 0.75, 6 — 0.875.

состояниям [4], что позволяет нам назвать возникшее после прогрева до 300 К состояние адслоя равновесным, а состояние до прогрева — неравновесным.

На рис. 2 представлены зависимости выхода  $q$  атомов Li от энергии  $E_e$  бомбардирующих мишень электронов для различных величин  $\Theta$  при температуре 77 К. Порог появления ЭСД атомов Li не зависит от  $\Theta$  и равен  $\sim 25$  эВ, т. е. близок к энергии ионизации уровня  $O(2s)$ . При энергии электронов  $\sim 55$  эВ, которую можно сопоставить с энергией ионизации уровня  $Li(1s)$ , на зависимостях  $q=f(E_e)$  наблюдается отчетливый перегиб, если  $\Theta < 0.875$ . Перегиб исчезает после отогрева напыленного при  $T=77$  К слоя лития до  $T=300$  К и отсутствует при ЭСД атомов Li с вольфрама, покрытого монослоем кислорода [5]. Следовательно, имеется отчетливая корреляция в появлении ВЭ пика в ЭР атомов Li и перегиба на зависимостях  $q=f(E_e)$  при  $E_e \sim 55$  эВ: этот ВЭ пик ЭСД атомов Li существует только в неравновесном состоянии адслоя для покрытий  $\Theta < 0.875$ , а проявляется в ЭСД лишь при  $E_e > 55$  эВ.

На рис. 3 приведены зависимости полного выхода  $q$  атомов Li при ЭСД от степени покрытия  $\Theta$  литием монослойной пленки кислорода (кривая 1) и пленки окисла (кривая 2) на вольфраме при  $T=77$  К. Кривые 3, 4 — зависимости выхода  $q_{НЭ}$  и  $q_{ВЭ}$  атомов Li с низкой и высокой энергией с окисной пленки соответственно. Видно, что выход  $q$  атомов Li при одинаковых  $\Theta$  выше с монослойной пленки кислорода, чем с пленки окисла.

В обоих случаях  $q$  возрастает с ростом  $\Theta$  несколько быстрее, чем линейно, причем для подложки с окисной пленкой по крайней мере при  $\Theta > 0.125$  этот рост в основном связан с увеличением выхода атомов Li с низкой энергией.

Для определения зависимости от  $\Theta$  поперечных сечений  $Q_{ВЭ}$ ,  $Q_{НЭ}$  и концентрации лития  $N_{ВЭ}$ ,  $N_{НЭ}$  в состояниях, приводящих к ЭСД атомов Li с высокой и низкой энергией, используем замеченный нами факт, что после нагрева адслоя Li, напыленного при 77 К, на 30—50 К и последующего охлаждения снова до 77 К ВЭ пик исчезал, а интенсивность НЭ пика увеличива-

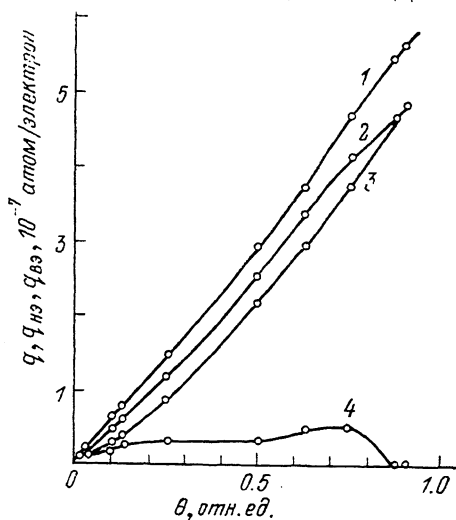


Рис. 3. Зависимости выхода атомов Li при ЭСД от степени покрытия литием при  $T=77$  К поверхности вольфрама, покрытого монослойной пленкой оксида (1) и пленкой оксида (2—4).

1, 2 — полный выход  $q$  атомов Li; 3 — выход  $q_{НЭ}$  атомов Li в НЭ пике ЭР; 4 — выход  $q_{ВЭ}$  атомов Li в ВЭ пике ЭР.

лась без изменения его формы, т. е. происходил переход лития из ВЭ состояния в НЭ. Полагая, что прогрев не вызывал термодесорбции лития, можно было найти зависимость выхода и поперечные сечения ЭСД атомов Li из этого неравновесного состояния.

Мы предполагаем далее, что после прогрева на 30—50 К и перехода всех атомов Li в НЭ состояние природа НЭ состояния, а следовательно, и поперечное сечение  $Q_{НЭ}$  ЭСД остаются такими же, как до прогрева. Зависимость  $Q_{НЭ}(\Theta)$  изображена кривой 1 на рис. 4. Кривая 2 (рис. 4)

изображена кривой 1 на рис. 4. Кривая 2 (рис. 4)

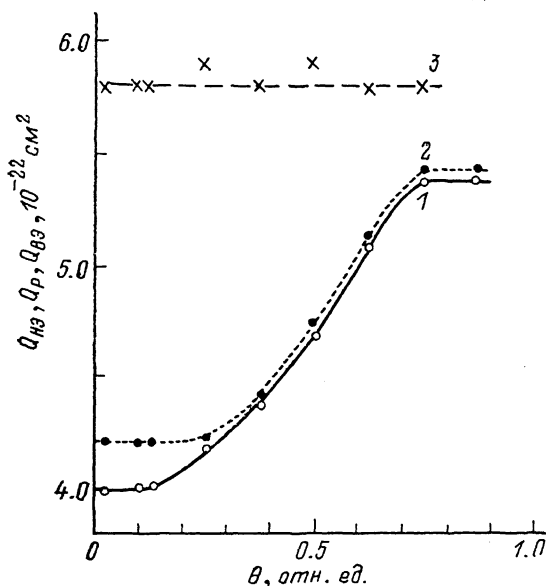


Рис. 4. Зависимости поперечных сечений ЭСД атомов Li с поверхности вольфрама, покрытого пленкой оксида от степени покрытия поверхности литием при  $T=77$  К ( $E_e=80$  эВ).

1 —  $Q_{НЭ}$ , 2 —  $Q_p$ , 3 —  $Q_{ВЭ}$ .

дает зависимость сечения  $Q_p(\Theta)$ , полученного из измерения ЭСД атомов Li при  $T=77$  К после предварительного прогрева слоя до 300 К. Видно, что отличие  $Q_p(\Theta)$  от  $Q_{НЭ}(\Theta)$  имеется лишь в области малых покрытий при  $\Theta < 0.25$ , что позволяет считать неравновесное и равновесное состояния, ответственные за НЭ пик, близкими по своей природе.

Зная  $Q_{НЭ}(\Theta)$  и выход  $q_{НЭ}(\Theta)$  (рис. 3), найдем  $N_{НЭ} = q_{НЭ}/Q_{НЭ}$ , а следовательно, и  $N_{ВЭ}(\Theta) = N - N_{НЭ}(\Theta)$ , где  $N$  — полная концентрация атомов Li. На рис. 5 изображены полученные таким способом зависимости

от  $\Theta$  относительной доли атомов Li в состояниях, отвечающих за ВЭ и НЭ пики ЭР при  $T=77$  К. Видно, что доли атомов Li в этих состояниях с ростом  $\Theta$  изменяются синхронно ступенчатым образом. При  $\Theta < 0.125$  примерно 65 % Li адсорбируется в НЭ состоянии и 35 % — в состоянии, отвечающем за ВЭ пик ЭР. В диапазоне  $0.125 < \Theta < 0.4$  доля атомов Li в первом состоянии увеличивается до 90 % и соответственно во втором падает до 10 %. Затем в области  $0.4 < \Theta < 0.75$  соотношение концентраций в этих состояниях остается постоянным, и, наконец, при  $\Theta > 0.75$  состояние с высокими энергиями атомов Li при ЭСД постепенно исчезает.

Зная зависимость от  $\Theta$  концентрации  $N_{ВЭ}$  адатомов лития и выхода  $q_{ВЭ}(\Theta)$  атомов Li при ЭСД из состояния с высокими энергиями, можно

было найти величины поперечных сечений  $Q_{ВЭ} = q_{ВЭ}/N_{ВЭ}$  из этого состояния для различных  $\Theta$ . Оказалось, что  $Q_{ВЭ}$  не зависит от  $\Theta$  и при  $E_c = 80$  эВ  $Q_{ВЭ} = 5.8 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup> (прямая 3 на рис. 4).

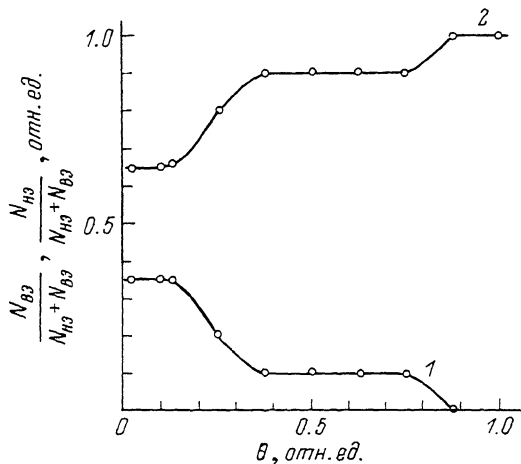


Рис. 5. Зависимости относительной доли атомов Li, адсорбированных на поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, от степени покрытия поверхности литием при  $T=77$  К.

1 — в состоянии с высокой энергией атомов лития при ЭСД, 2 — в неравновесном состоянии с низкой энергией атомов лития при ЭСД.

### 3. Обсуждение результатов

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что литий на поверхности окисла вольфрама при  $T=77$  К адсорбируется в неравновесных, температурно-необратимых состояниях. Действительно, учитывая, что ВЭ пик в ЭР атомов Li при ЭСД необратимо исчезает уже при нагреве адслоя лития от 77 до  $\sim 120$  К (рис. 1, в) и порог его появления  $E_c \sim 55$  эВ близок к энергии ионизации уровня Li (1s), логично его связать с ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния [5]. Тогда НЭ пик атомов Li в ЭР можно отнести к ЭСД атомов Li из хемосорбированного состояния. Следовательно, увеличение интенсивности НЭ пика атомов Li при одновременном уменьшении интенсивности ВЭ пика в результате отжига адслоя Li при  $T \sim 120$  К происходит из-за необратимого перехода лития из физадсорбированного в хемосорбированное состояние. С увеличением концентрации напыленного лития усиливается взаимодействие между адатомами с одновременным ослаблением связи адатом—поверхность. Это приводит к уменьшению потенциального барьера между физадсорбированным и хемосорбированным состояниями, и при  $\Theta \geq 0.875$  все физадсорбированные атомы уже при  $T=77$  К переходят в хемосорбированное состояние. На этом основании предполагалось, что ВЭ и НЭ пики возникают при ЭСД Li из физ- и хемосорбированных состояний и соответственно  $Q_{НЭ} \equiv Q_{хем}$ ,  $Q_{ВЭ} \equiv Q_{ф}$ .

Необратимое изменение формы НЭ пика атомов Li при  $\Theta < 0.875$  после отжига адслоя при  $T=300$  К (рис. 1, в, кривые 6, 8) свидетельствует о неравновесном характере хемосорбированного состояния Li, существовавшего до отжига на окисле вольфрама. При  $\Theta \geq 0.875$  латеральные взаимодействия в адслое обеспечивают установление термического равновесия уже при  $T < 300$  К, что вытекает из независимости от отжига при этих  $\Theta$  формы НЭ пика (рис. 1, в) и поперечного сечения ЭСД атомов Li  $Q_{НЭ}(\Theta)$ .

Адсорбция лития при  $T=77$  К на поверхности вольфрама, покрытого монослойной пленкой кислорода, в отличие от случая окисла вольфрама приводит к появлению только одного пика в ЭР атомов Li, форма которого с изменением  $T$  изменялась обратимо в диапазоне  $77 < T < 300$  К [4]. Это качественное отличие в температурных зависимостях ЭСД атомов Li на монослойной пленке кислорода и пленке окисла на W, по-видимому, является следствием меньшей химической активности кислорода в окисной форме, где кислород имеет больший отрицательный заряд и более замкнутую электронную оболочку, чем в хемосорбированном монослое, что и обеспечивает возможность физической адсорбции лития на поверхности окисла.

Последовательность электронных переходов, приводящих к ЭСД атомов Li из физ- и хемосорбированных состояний, может быть качественно рассмотрена с помощью схемы потенциальных кривых на рис. 6.

Исходя из предположения, что в хемосорбированном состоянии  $U_0(x)$  литий находится в виде положительных ионов, и из того факта, что порог появления ЭСД атомов Li из этого состояния ( $\sim 25$  эВ) соответствует энергии ионизации уровня  $O(2s)$ , мы заключаем, что в этом случае нейтральные частицы при ЭСД образуются в результате внутриатомного Оже-распада остоной вакансии  $O(2s)$ , приводя к состоянию  $U_2(O^0 + Li^0)$  на рис. 6, а через Оже-нейтрализацию. Десорбция нейтралей, однако, становится возможной лишь после релаксации заряда на кислороде за счет электронов подложки  $O^0 \rightarrow O^{2-}$ , переводящей систему в отталкивательное состояние  $U_1(O^{2-} + Li^0)$ . Но из состояния  $U_2(x)$  может происходить также переход в основное состояние  $U_0(x)$  в результате реионизации атома Li на атоме кислорода. Предполагаем, что в состоянии  $U_1(x)$  реионизация маловероятна из-за насыщения поверхности электронами, и пренебрегаем ею. С учетом указанных процессов поперечное сечение  $Q_{\text{хем}}$  ЭСД атомов, находившихся в хемосорбированном состоянии, можно записать в виде [7]

$$Q_{\text{хем}} = Q_{\text{ex}}[O(2s)]w(1 - w_1), \quad (1)$$

где  $Q_{\text{ex}}[O(2s)]$  — сечение ионизации уровня  $O(2s)$ ;  $w$  — вероятность нейтрализации иона  $Li^+$  в результате Оже-распада дырки на уровне  $O(2s)$ ;  $w_1$  — полная вероятность реионизации атома Li за время его движения вдоль кривой  $U_2(x)$ .

На опыте наблюдается рост  $Q_{\text{хем}}$  ( $Q_{\text{H}_2}$  и  $Q_P$ ) с ростом  $\Theta$  (рис. 4, кривые 1, 2). Из общих соображений  $Q_{\text{ex}}[O(2s)]$  и  $w$  в (1) могут только уменьшаться с ростом  $\Theta$ :  $Q_{\text{ex}}$  из-за экранировки кислорода литием, а  $w$  — из-за уменьшения заряда адионов  $Li^+$  и увеличения их равновесного расстояния от поверхности с ростом покрытия. Следовательно, рост  $Q_{\text{хем}}$  при  $\Theta > 0.25$  для  $Q_P$  и  $\Theta > 0.125$  для  $Q_{\text{H}_2}$  вызывается уменьшением вероятности реионизации  $w_1$  с ростом  $\Theta$ , что также можно объяснить увеличением равновесного расстояния адслоя Li от поверхности вследствие латеральных взаимодействий между адчастицами. Для неравновесного хемосорбированного слоя Li увеличение сечения  $Q_{\text{H}_2}$  с ростом  $\Theta$  начинается уже при  $\Theta \geq 0.125$  (рис. 4), вероятно, из-за ограниченности при  $T=77$  К перемещения лития вдоль поверхности и проявления латеральных взаимодействий при меньших  $\Theta$ . Отсутствие зависимости  $Q_{\text{хем}}$  от  $\Theta$ , когда напыление лития и осуществление ЭСД проводились при температуре подложки 300 К, объясняется, по-видимому, быстрым восстановлением отрицательного заряда на кислороде за счет увеличения свободных электронов в подложке с ростом  $T$  и соответственно малой вероятностью  $w_1$  независимо от равновесного расстояния адатомов Li от поверхности.

При обсуждении зависимости от  $\Theta$  ЭР атомов Li, образованных в результате ЭСД из хемосорбированного состояния, заметим, что, поскольку их начальная скорость мала, а ускорение в потенциале  $U_2(x)$  очень слабое, за малое время релаксации ( $\sim 10^{-16}$  с) переход  $U_2 \rightarrow U_1$  произойдет в окрестности начальной координаты. Тогда при  $T \rightarrow 0$  рас-

пределение частиц по энергиям явится «отражением» волновой функции нулевого уровня  $|\Psi_0(x)|^2$  или распределения  $N_a(x)$  при  $T \neq 0$  на кривой  $U_1(x)$  [8]

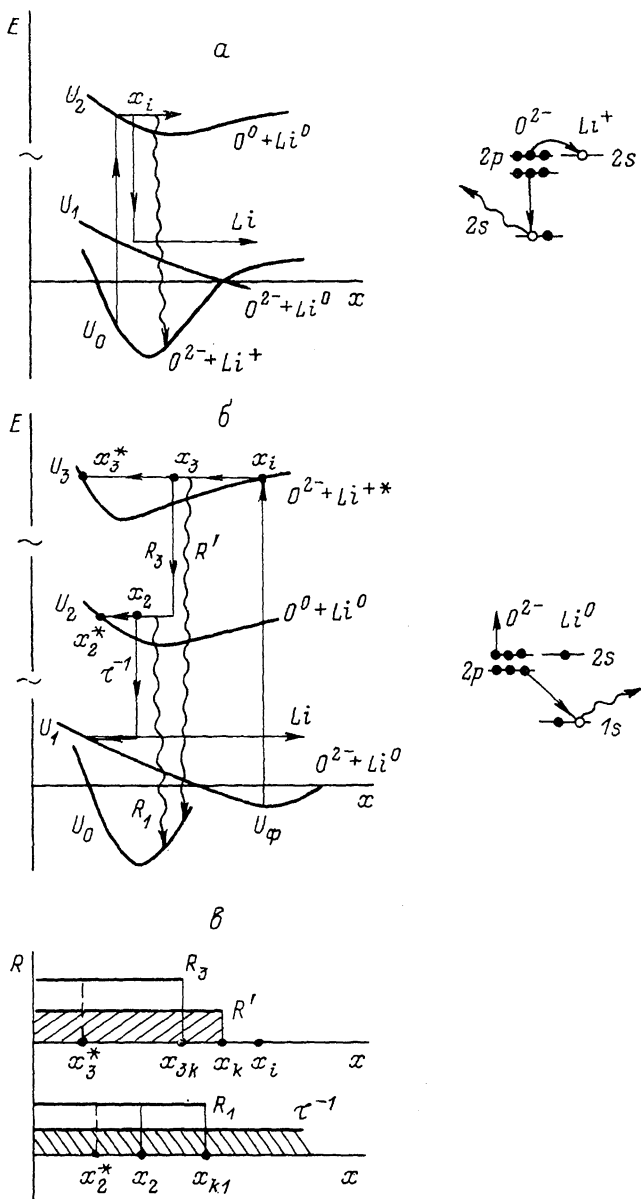


Рис. 6. Схема потенциальных кривых для состояний химической (а) и физической (б) адсорбции Li на поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, а также аппроксимация вероятностей переходов ступенчатыми функциями (в).

$$\frac{dN(E)}{dE} \sim N_a(x) \left| \frac{dU_1(x)}{dx} \right|_{x=x(E)},$$

$$N_a(x) = N_a^0 \sum_i g_i |\Psi_i(x)|^2 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \left/ \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right.,$$

где  $N_a^0$  — полное число хемосорбированных частиц;  $g_i, \Psi_i(x)$  — статвес и волновая функция  $i$ -го колебательного состояния системы.

Сдвиг с ростом  $\Theta$  кривой  $U_0(x)$  за счет латеральных взаимодействий вправо объясняет сдвиг ЭР на рис. 1, в сторону меньших энергий, если

терм  $U_1(x)$  с ростом  $\Theta$  не меняется. Интересно отметить разницу в ЭР атомов Li при ЭСД из неравновесного и равновесного слоя. В первом случае ЭР с ростом  $\Theta$  смещаются в область меньших энергий практически без изменения формы (кривые 1, 6 на рис. 1, е), так же как в случае ЭСД атомов Li с монослойной пленки кислорода на W [4], где сохранение формы объясняли случайной компенсацией расширения  $U_0(x)$  (и  $|\Psi_i(x)|^2$ ) с ростом  $\Theta$  и уменьшения  $dU_1/dx$  с ростом  $x$ . Во втором, равновесном, случае ЭР сужаются с ростом  $\Theta$ , хотя смещение максимума остается таким же, как и в [4]. И если при малых  $\Theta$  ЭР в равновесном случае шире, чем в неравновесном, то при  $\Theta > 0.75$  они практически неотличимы (рис. 1, е). Расширение ЭР при малых  $\Theta$  после прогрева неравновесного хемосорбированного слоя от  $T=77$  до 300 К и последующего охлаждения вновь до  $T=77$  К (кривая 8 на рис. 1, е) формально соответствует расширению потенциальной кривой основного состояния  $U_0(x)$  в результате этой процедуры, что физически трудно объяснить, тем более что из совпадения положений максимумов ЭР должно вытекать отсутствие разницы в термах  $U_1(x)$  и в сдвиге  $U_0(x)$  с ростом  $\Theta$  для неравновесной и равновесной хемосорбции.

Высокоэнергетический пик ЭР, как было отмечено выше, возникает только при  $E_e > 55$  эВ и  $T=77$  К, что мы связали с десорбцией из физадсорбированного состояния атомов Li в результате ионизации уровня Li (1s) в соответствии со схемой рис. 6, б. Заметим, что ионизация 1s уровня иона  $Li^+$  в хемосорбированном состоянии не приводит к ЭСД атома Li. В этом случае образуется  $Li^{2+*}$  (1s) и для его нейтрализации нужны 2 электрона. Этот процесс маловероятен. Ионизация физадсорбированного атома Li с сечением  $Q_{ex}[Li(1s)]$  переводит систему из начального состояния  $U_\phi(x_i)$  в возбужденное  $O^{2-} + Li^{+*}$  с потенциальной энергией  $U_3(x_i)$ , которая на рис. 6, б приближенно соответствует энергии иона в поле сил изображения. В результате притяжения метастабильный ион  $Li^{+*}$  (1s2s) движется к поверхности до некоторого расстояния  $x_{3k}$ , после достижения которого растет как вероятность  $R_3(x)$  межатомного Оже-распада  $O^{2-}(2p) \rightarrow Li^{+*}(1s)$  с выбиванием одного из валентных электронов кислорода и переходом системы в состояние  $O^0 + Li^0$  ( $U_3 \rightarrow U_2$ ), так и вероятность резонансной нейтрализации  $R'(x)$   $Li^{+*}(1s2s)$  за счет перехода электрона подложки на уровень  $Li^*(2p)$ , находящийся после ионизации Li (1s) ниже уровня Ферми. В образовавшемся атоме  $Li^*$  происходит девозбуждение  $2p \rightarrow 1s$  и удаление  $2s$  электрона за счет выделившейся энергии. Система оказывается в основном состоянии  $U_0(x)$  ( $O^{2-} + Li^+$ ). Оба перехода связаны с межатомными электронными процессами, и поэтому их вероятности  $R_3(x)$  и  $R'(x)$  должны сильно зависеть от расстояния  $x$ . При переходе  $U_3 \rightarrow U_2$  сохраняется кинетическая энергия  $E_3(x) = U_3(x_i) - U_3(x)$ , позволяющая продолжить движение атома Li к поверхности вдоль  $U_2(x)$ , во время которого в свою очередь также возможны 2 процесса: реионизация атома Li с вероятностью  $R_1(x)$  (переход  $U_2 \rightarrow U_0$ ) и релаксация заряда на кислороде за счет электронов подложки с вероятностью  $R_2 = 1/\tau$ , что приводит к переходу на отталкивательную ветвь физадсорбированного состояния  $U_2 \rightarrow U_1$ . Здесь  $\tau$  — время жизни атома кислорода в окисле вольфрама в состоянии  $O^0$ .

Как и в случае хемосорбции, в состоянии  $U_1(x)$  пренебрегаем реионизацией атома Li и примем вероятность его десорбции с этой ветви  $P_0 \simeq 1$ , хотя атомы Li при ЭСД из физадсорбированного состояния за счет кинетической энергии, полученной в поле сил изображения, могут приблизиться к поверхности вдоль кривой  $U_1(x)$  ближе, чем  $x_0$  — равновесное расстояние  $O^{2-} - Li^+$  при хемосорбции (рис. 6, б), что и приводит к сдвигу ЭР при ЭСД из физадсорбированного состояния в сторону больших энергий по сравнению с ЭСД из хемосорбированного состояния (рис. 1).

С учетом всех вышеуказанных процессов по аналогии с работами [8-12] запишем выражения для ЭР и сечения ЭСД атомов Li, образованных в результате ионизации физадсорбированного атома.



Вероятность частице, образованной в точке  $x_i$ , остаться на кривой  $U_3$  при движении до  $x_3$  равна

$$P_3(x_i, x_3) = \exp \left[ - \int_{x_i}^{x_3} \frac{R'(x) + R_3(x)}{v_3(x_i, x_3)} dx \right]. \quad (2)$$

Соответственная величина на кривой  $U_2(x)$  есть

$$P_2(x_3, x_2) = \exp \left[ - \int_{x_3}^{x_2} \frac{\tau^{-1} + R_1(x')}{v_2(x_i, x_3, x_2)} dx' \right], \quad (3)$$

где  $v_3(x_i, x_3)$ ,  $v_2(x_i, x_3, x_2)$  — скорости частицы, созданной в  $x_i$  при ее движении вдоль  $U_3(x)$  до  $x_3$  и при последующем движении вдоль  $U_2(x)$  от  $x_3$  до  $x_2$  соответственно. Учитывая (2) и (3), запишем вероятность возбужденной в точке  $x_i$  частице оказаться в точке  $x_2$  на  $U_1(x)$  (в предположении лишь ее движения к поверхности)

$$G(x_i, x_2) dx_2 = \left[ \int_{x_3}^{x_2} \frac{R_3(x_3) \tau^{-1} P_3(x_i, x_3) P_2(x_3, x_2)}{v_3(x_i, x_3) v_2(x_i, x_3, x_2)} dx_3 \right] dx_2, \quad (4)$$

которая после подстановки зависимости  $x_2(E)$  определит форму ЭР десорбированных частиц. Кинетическая энергия атома, оказавшегося после переходов в  $x_i, x_3, x_2$  на кривой  $U_1(x)$  в точке  $x_2$ , равна

$$E(x_2) = E_0(x_i) + U_3(x_i) - U_3(x_3) - U_2(x_3) + U_2(x_2) + U_1(x_2), \quad (5)$$

где  $E_0(x_i)$  — начальная кинетическая энергия, причем  $x_2$  зависит от  $x_i$  через скорость, приобретенную на участке  $(x_i, x_3)$  кривой  $U_3(x)$ . Теперь заметим, что (4) и (5) определяют распределение по энергиям частиц, образованных в точке  $x_i$ , в случае классического описания их движения при  $T=0$ . Так как  $R'(x)$ ,  $R_1(x)$  и  $R_3(x)$  экспоненциально растут с уменьшением  $x$ , а функции  $P_2$  и  $P_3$  уменьшаются подобным образом, по мере приближения  $x_3$  и  $x_2$  к поверхности, то их произведение в (4) приводит к ЭР в форме колокола, даже если все частицы образованы в одной начальной точке  $x_i$  [8-11].

Учет их начального распределения по  $x_i$  как за счет теплового движения при  $T > 0$ , так и за счет квантовомеханического распределения  $\sim |\Psi_0(x_i)|^2$  при  $T=0$  даст наложение одной гауссианы на другую при используемом нами классическом описании. При квантовомеханическом описании надо было бы найти эволюцию начального волнового пакета во времени с учетом всех указанных выше переходов по аналогии с рассмотрением ЭСД из физадсорбированных слоев на металлах в работах [9-11]. Сложность нашей схемы (рис. 6) при ЭСД атомов Li с окисленного вольфрама не позволяет выполнить полный расчет даже в рамках классического приближения, поэтому мы проведем качественное обсуждение экспериментальных результатов по измерению сечения  $Q_\phi$  и ЭР атомов Li из физадсорбированного состояния. В классическом случае с учетом (2), (3) и схемы (рис. 6, б) сечение ЭСД атомов, образованных в результате ионизации физадсорбированного состояния в точке  $x_i$ , запишется в виде

$$Q_\phi(x_i) = Q_{ex}[\text{Li}(1s)] \int_{x_i}^{x_3^*} \frac{R_3(x_3) P_3(x_i, x_3)}{|v_3(x_i, x_3)|} w_2(x_3, x_2^*) dx_3, \quad (6)$$

где  $x_3^*$  — точка поворота траектории в потенциале  $U_3(x)$ ;  $Q_{ex}[\text{Li}(1s)]$  — сечение ионизации уровня  $1s$  в атоме Li,

$$w_2(x_3, x_2^*) = \tau^{-1} \int_{x_3}^{x_2^*} \frac{P_2(x_3, x)}{v_2(x_i, x_3, x)} dx \quad (7)$$

— вероятность перехода с  $U, (x)$  на  $U_1(x)$  при движении от  $x_3$  к поверхности до точки классического отражения  $x_2^*$  (обратным движением вдоль  $U_3$  и  $U_2$  здесь пренебрегаем). При учете распределения  $N_\phi(x_i)$  адатомов по  $x_i$  в начальном состоянии для сечения ЭСД атомов Li и их ЭР имеем соответственно

$$Q_\phi(\Theta) = \int_0^\infty Q_\phi(x_i) N_\phi(x_i) dx_i, \quad (8)$$

$$\frac{dN}{dE} = Q_{ex}[\text{Li}(1s)] \int_0^\infty G(x_i, x_2) N_\phi(x_i) dx_i \left(\frac{dE}{dx_2}\right)^{-1} dE, \quad (9)$$

где при вычислении  $dE/dx_2$  и  $x_2(E)$  из (5) необходимо также учесть связь между  $x_2$  и  $x_i$ .

Формулы (2)—(9), так же как и рис. 6, б, могут послужить основой для анализа зависимостей от  $\Theta$  сечения  $Q_\phi(x_i)$  и энергораспределения ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния. Из экспериментальных результатов следует, что большая часть атомов Li на поверхности окисла вольфрама находится в хемосорбированном ионном состоянии (рис. 5), доля которого растет с ростом  $\Theta$ , приводя к отталкиванию возбужденного  $\text{Li}^{+*}$  от соседних ионов  $\text{Li}^+$ . Поэтому кривая  $U_3(x)$  с ростом  $\Theta$  повышается и становится более плоской, так как отталкивание сильнее для малых  $x$ . Это должно привести к уменьшению энергии (5) вылетающей частицы, оказавшейся в точке  $x_2$  на отталкивательной ветви  $U_1(x)$  после процессов в точках  $x_i, x_3, x_2$  на рис. 6, б. На кривых  $U_2(x)$  и  $U_1(x)$  рост  $\Theta$  сказывается значительно слабее, так как адатом Li в этих состояниях нейтрален. Эти рассуждения качественно объясняют сдвиг ЭР в сторону меньших энергий и его сужение с ростом  $\Theta$ , а также асимметрию ЭР в сторону меньших энергий в отличие от случая хемосорбции, где ЭР затянуты в сторону больших энергий (рис. 1, б). Перейдем к обсуждению  $Q_\phi(\Theta)$ . Уменьшение с ростом  $\Theta$  запасенной на пути от  $x_i$  до  $x_3$  кинетической энергии уменьшает скорости  $v_3(x)$  и  $v_2(x)$  в выражениях (2)—(7), связанные с ними заселенности состояний  $P_3(x_i, x_3), P_2(x_3, x_2)$  и интервалы интегрирования в (6), (7) из-за удаления точек  $x_3^*$  и  $x_2^*$  от поверхности при уменьшении скоростей движения.

Экспоненциальное спадание с ростом  $x$  вероятностей процессов, связанных с электронными переходами адатом—подложка,  $R_1(x), R'(x), R_3(x)$ , заменим для простоты обсуждения ступеньками различной величины и протяженности (рис. 6, в). С учетом этих факторов можно сделать следующие заключения. Удаление точки  $x_2^*$  от поверхности за счет уменьшения  $E$  с ростом  $\Theta$  уменьшает долю переходов  $U_2 \rightarrow U_0$ , так как уменьшается область  $(x_2^*, x_{k1})$  эффективной реионизации с ростом  $\Theta$ , а это увеличивает в (6) вероятность  $w_2$  перехода  $U_2 \rightarrow U_1$  для частицы, образованной в точке  $x_3$ . На опыте, однако,  $Q_\phi$  не зависит от  $\Theta$  (рис. 4). Это значит, что множитель перед  $w_2(x_3, x_2^*)$  в подынтегральном выражении (6), определяющий долю переходов  $U_3 \rightarrow U_2$ , должен с ростом  $\Theta$  уменьшаться, компенсируя рост  $w_2(x_3, x_2^*)$ . Такое уменьшение доли переходов  $U_3 \rightarrow U_2$  может наблюдаться, если переходы  $U_3 \rightarrow U_0$  ( $R'$ ) начинаются при движении вдоль  $U_3(x)$  к поверхности раньше, чем межатомный Оже-процесс, ведущий к переходу  $U_3 \rightarrow U_2$  с вероятностью  $R_3(x)$ . Тогда уменьшение средней скорости  $v_3(x)$  увеличивает долю переходов  $U_3 \rightarrow U_0$  за счет того участка пути, где еще нет переходов на  $U_2(x)$ . Такая разница в зависимостях  $R'(x)$  и  $R_3(x)$  действительно должна иметь место, так как  $R'(x)$  связана с перекрыванием валентных функций  $O(2p)$  и  $\text{Li}^*(2p)$ , а переход  $R_3(x)$  — с началом взаимодействия  $O(2p)$  и  $\text{Li}^+(1s)$ , которое возможно при большем сближении с поверхностью.

Что касается формы ЭР (9) при ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния (рис. 1, б), то в отличие от НЭ пика (рис. 1, в) на нее сильное

Влияние должно оказывать движение атома к поверхности вдоль  $U_2(x)$  из-за гораздо большей, чем на рис. 6, а, кинетической энергии атома, запасенной при движении вдоль  $U_3(x)$ . На обычную гауссиану здесь наложится функция  $G(x_1, x_2)$ , спадающая (при схеме рис. 6) с ростом пути  $(x_3, x_2)$  атома Li вдоль кривой  $U_2(x)$ , а это делает более резким спад ЭР в сторону больших энергий. И действительно, на рис. 1, б такая асимметрия ЭР отмечается и наиболее заметна при малых  $\Theta$ , где запас кинетической энергии больше, так как по мере роста  $\Theta$  кривая  $U_3(x)$  становится более плоской, скорость движения, а следовательно, и влияние  $G(x_1, x_2)$  в (9) уменьшаются и ЭР становится более симметричным.

Таким образом, качественно все наблюдаемые особенности ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния могут быть объяснены с помощью предложенной в [5] и уточненной здесь схемы протекающих при этом процессов. Мы видим, что сопоставление с опытом позволяет сделать некоторые заключения о соотношении между областями наибольшей эффективности различных переходов. Так, из нашего рассмотрения вытекает, что  $x_{3k} < x_{k1} < x_k$  для начала роста функций  $R_3(x)$ ,  $R_1(x)$  и  $R'(x)$  по мере приближения к поверхности, что не противоречит и физической природе этих переходов.

Анализ ЭР атомов Li при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама в зависимости от изменений  $T$  и  $\Theta$  позволил сделать следующие заключения о структуре адслоя Li и физических процессах при ЭСД атомов Li в различных условиях, позволяющие качественно объяснить эксперимент.

1. Литий на окисле вольфрама в отличие от моноатомной пленки кислорода на вольфраме [4] при  $T=77$  К адсорбируется в неравновесном хемосорбированном и физадсорбированном состояниях, а по мере роста  $T$  сначала происходит его переход из физадсорбированного состояния в неравновесное хемосорбированное, а затем в равновесное хемосорбированное. При  $\Theta \geq 0.875$  весь литий переходит в хемосорбированное состояние.

2. ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния происходит в результате ионизации адатомов Li и межатомной Оже-нейтрализации при их движении к поверхности, а их хемосорбированного — в результате ионизации  $2s$ -электронов кислорода подложки и внутриатомной Оже-нейтрализации с переходом в обоих случаях в антисвязанное конечное состояние. Возможно, что реверсивное движение является уникальной особенностью ЭСД нейтралей из физадсорбированных систем [13, 14].

3. Поперечное сечение ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния не зависит от  $\Theta$ , а из хемосорбированного увеличивается вследствие уменьшения вероятности реионизации атомов Li из-за латеральных взаимодействий.

4. Энергораспределения нейтралей при ЭСД исключительно чувствительны к состоянию адсорбционных систем.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // УФН. 1989. Т. 158. № 3. С. 389—420.
- [2] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А., Якшинский Б. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 349—355.
- [3] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1740—1746; Поверхность. 1988. № 7. С. 28—34.
- [4] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 91—96.
- [5] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 5. С. 38—42.
- [6] Агеев В. Н., Ионов Н. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 11. С. 3200—3209.
- [7] Ageev V. N., Burmistrova O. P., Yakshinskii B. V. // Surf. Sci. 1988. V. 194. N 1—2. P. 101—114.
- [8] Clinton W. L., Jutila R. E. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 10. P. 6441—6446.

- [9] Gortel Z. W., Kreuzer H. J., Feulner P., Menzel D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 17. P. 8951—8968.
- [10] Gortel Z. W. // Surf. Sci. 1990. V. 231. N 1—2. P. 193—212.
- [11] Hübner W., Brenig W. // Z. Phys. B. 1989. V. 74. N 3. P. 361—367.
- [12] Antoniewicz P. R. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 9. P. 3811—3815.
- [13] Zhang Q.-J., Gomer R., Bowman D. R. // Surf. Sci. 1983. V. 129. N 2—3. P. 535—562.
- [14] Moog E. R., Unguris J., Webb M. B. // Surf. Sci. 1983. V. 134. N 3. P. 849—864.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
9 января 1991 г.