

Поперечные сечения электронно-стимулированной десорбции атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 31 января 1997 г.
В окончательной редакции 8 апреля 1997 г.)

Анализируются полученные ранее результаты измерения сечений электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Li, Na, K, Cs из их адслоев на поверхности окисленного вольфрама в зависимости от степени окисления и температуры подложки. Сделано предположение, что сечения ЭСД определяются отношением скоростей реионизации нейтрального щелочного металла (ЩМ) на поверхности и релаксации заряда O^+ подложки. Из сравнения с опытом найдены зависимость скорости реионизации адатома ЩМ от его размера и массы, а также зависимость скорости релаксации заряда O^+ от температуры и степени окисления подложки. Обсуждается связь времени релаксации заряда с зонной структурой подложки.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) находит все более широкое применение для анализа и модификации адсорбированных слоев. Однако существующие модели этого явления еще не позволяют количественно описать его закономерности. В значительной мере это связано с недостатком имеющихся данных об ЭСД нейтральных частиц из-за трудностей регистрации их потоков [1]. Нам удалось с помощью детекторов на основе поверхностной ионизации зарегистрировать [2] и измерить поперечные сечения [3] и энергораспределения [4,5] атомов щелочных металлов (ЩМ) из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама при ЭСД. Оказалось, что поперечные сечения ЭСД для атомов Li, Na, K, Cs зависят от массы атома ЩМ, а также от степени окисления и температуры поверхности вольфрама [6].

В настоящей работе приводится анализ этих зависимостей и на его основе предлагается уточнение и развитие предложенной нами ранее модели ЭСД [3]. В частности, выясняются влияние температуры и степени окисления вольфрама на скорость релаксации заряда на поверхности, отношение вероятности реионизации адатомов ЩМ к вероятности релаксации заряда на поверхности и связь скорости реионизации с размером атома ЩМ.

Результаты измерений поперечных сечений ЭСД атомов ЩМ из хемосорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама с разной степенью окисления представлены в табл. 1 [6]. В ней приведены усредненные по сериям экспериментов величины Q сечений ЭСД атомов ЩМ. Было обнаружено, что величина Q не зависит от степени покрытия Θ поверхности атомами ЩМ, за исключением случая атомов Li при $T = 77$ К на толстой пленке окисла W. Поэтому в табл. 1 в соответствующей графе приведены два значения Q для атомов Li при $\Theta \leq 0.25$ и при $\Theta \geq 0.75$. Необходимо заметить, что на пленке окисла W при $T = 77$ К наблюдались и другие аномалии [5,6], а именно появление добавочных пиков в

энергораспределении (ЭР), исчезающих с ростом покрытия и с ростом температуры подложки, а также после ее прогревания. Обсуждение их происхождения проведено в [5,6]. В настоящей работе мы фокусируем внимание на изучении сечения ЭСД атомов в основном пике ЭР, сохранившемся при всех Θ в интервале температур $77 \leq T \leq 1000$ К на обеих поверхностях окисленного вольфрама: на вольфраме, покрытом монослоем кислорода, и на толстой пленке окисла W.

Из табл. 1 видно, что величины сечений ЭСД атомов из хемосорбированных слоев Li, Na, K на поверхности окисла меньше, чем на поверхности монослоя кислорода на W. Сечение атома Cs не зависит от степени окисления вольфрама.

Понижение температуры поверхности уменьшает величину Q . В ряду атомов Li, Na, K, Cs на поверхности W, покрытой монослоем кислорода, и в ряду Li, Na, K на поверхности окисла W сечения ЭСД атомов ЩМ убывают. Для случая монослоя кислорода на W на рис. 1 показано, что хорошо выполняется линейная зависимость сечения Q от величины $1/\sqrt{m}$, где m — масса атома ЩМ.

Таблица 1. Измеренные сечения Q при ЭСД атомов ЩМ из адслоев с поверхности окисленного вольфрама (в единицах 10^{-22} cm²). $E_e = 80$ eV

M	Q			
	Монослой кислорода на W		Пленка окисла	
	300 K	77 K	300 K	77 K
Li	8.5±0.2	6.0 ± 0.2	8.0±0.2	5.4±0.2, $\Theta = 0.75$ 4.2±0.2, $\Theta = 0.125$
Na	7.6±0.2	5.2 ± 0.1	6.4±0.2	4.2 ± 0.1
K	7.2±0.1	4.7 ± 0.1	5.8±0.1	3.8 ± 0.1
Cs	7.0±0.1	4.5 ± 0.1	7.0±0.1	4.5 ± 0.1

1. Модель

Для объяснения полученных результатов мы используем следующую предложенную в работах [2,3] модель процесса ЭСД атомов ЩМ. На основании того, что порог появления всех атомов и ионов ЩМ одинаков и находится вблизи 25 eV, предполагаем, что процесс ЭСД инициируется образованием вакансии на основном уровне 2s-кислорода подложки и что адсорбированные положительные ионы ЩМ расположены над отрицательными ионами кислорода. Вакансия 2sO может заполниться валентным 2pO-электроном кислорода, и в результате внутриатомного Оже-процесса на поверхности подложки образуется положительно заряженный центр (O⁻ → O⁺). Ион ЩМ, адсорбированный на этом центре, может или десорбироваться под действием кулоновского отталкивания, или нейтрализоваться, захватывая 2pO-Оже-электрон кислорода подложки. Второму процессу на рис. 2 соответствует переход с кривой U₀ (M⁺-O⁻) на кривую U₂ (M⁰-O⁺). Из состояния U₂ система или возвращается в начальное состояние U₀ в результате реионизации атома M⁰ с вероятностью R(x), или переходит в отталкивательное состояние U₁ (M⁰-O⁻) с вероятностью τ⁻¹ в результате релаксации заряда на кислороде (O⁺ → O⁻) за счет электронов подложки (τ — время релаксации). Переход на кривую U₁ (M⁰-O⁻) приводит к десорбции нейтрала M⁰. Реионизация атома в состоянии U₁ маловероятна из-за насыщенности подложки электронами, и в дальнейшем ею пренебрегаем.

В работах [2-6] показано, что в рамках указанной схемы объясняются многие особенности процесса ЭСД атомов и ионов ЩМ, наблюдаемые в эксперименте при различных Θ и T, а также при изменении сорта атома ЩМ. В частности, рост средней кинетической энергии атомов ЩМ при переходе от Li к Cs можно объяснить более сильным изменением размеров тяжелого атома ЩМ, чем в случае легкого при нейтрализации его иона. Действительно, разность радиусов атома и иона ЩМ Δr = r_{M⁰} - r_{M⁺} возрастает от Li к Cs (табл. 2), поэтому после релаксации заряда на кислороде растет и энергия отталкивания атома M⁰ от поверхности в этом ряду, так как его начальное положение определяется радиусом иона и не соответствует равновесию для нейтрала.

2. Обсуждение результатов измерения

На основе изложенной модели запишем поперечное сечение Q ЭСД адатомов в виде [5]

$$Q = Q_{ex}[2sO] w_0(1 - w_1), \tag{1}$$

где Q_{ex} — поперечное сечение образования и Оже-распада вакансии 2sO, w₀ — вероятность нейтрализации адсорбированного иона Оже-электроном кислорода, w₁ — доля атомов M⁰, испытавших реионизацию в состоянии U₂ (M⁰-O⁺).

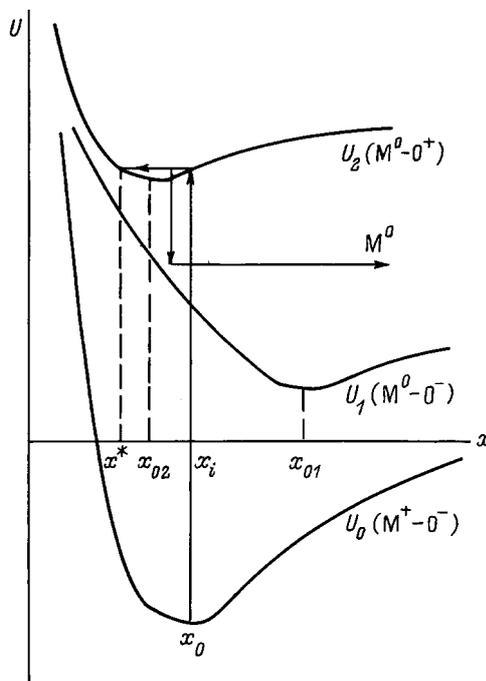


Рис. 1. Схема потенциальных кривых для процесса ЭСД нейтральных атомов из адсорбированных слоев щелочных металлов на окисленном вольфраме.

На основе схемы потенциальных кривых на рис. 1 долю атомов, испытавших переход из U₂ (M⁰-O⁺) в отталкивательное состояние U₁ (M⁰-O⁻) и десорбирующихся, можно представить в виде интеграла

$$(1 - w_1) = \frac{1}{\tau} \int_{x_i}^{x_f} \frac{dx}{v_2(x_i, x)} \exp\left(-\int_{x_i}^x \frac{R(x') + \tau^{-1}}{v_2(x_i, x')} dx'\right), \tag{2}$$

где v₂(x_i, x) — скорость атома,двигающегося вдоль кривой U₂(x) от точки своего возникновения x_i до точки перехода x на отталкивательную ветвь кривой U₁(x), x_f — конечная точка движения атома, или являющаяся точкой поворота на кривой U₂(x), или равная бесконечности в зависимости от направления движения и формы кривой U₂(x). Поскольку этот переход связан с релаксацией заряда подложки, его вероятность τ⁻¹ определяется только свойствами подложки и не зависит от x. В отличие от τ вероятность реионизации R(x) должна сильно зависеть от x, так как она связана с переходом электрона с адатома в подложку на положительный ион кислорода. Здесь процесс реионизации атома ЩМ ближе к процессу перезарядки атома на ионе кислорода в газе (M⁰+O⁺ → M⁺+O⁰) [7,8], чем к туннельному переходу электрона адатома в пустую зону подложки [9-14]. Однако в любом случае зависимость вероятности переноса заряда от расстояния между объектами взаимодействия подчиняется следующей закономерности [7-14]: на сравнительно больших расстояниях, где взаимодействующие системы еще можно рассматри-

вать изолированно, скорость переноса заряда падает с ростом x экспоненциально

$$R(x) = B \exp(-ax), \quad (3)$$

а на расстояниях, сравнимых с равновесными в молекуле [8] или меньших радиуса атомной орбитали от границы с "желе" [14], ее изменение с уменьшением x замедляется [9–13] или переходит в осцилляции [7,8,14].

Прежде чем оценивать величину интеграла (2), определим характер движения атома ЩМ в состоянии $U_2 (M^0-O^+)$. Пара ион O^+ — атом M^0 образуется при Оже-нейтрализации с сохранением координат и скоростей из состояния $U_0 (M^+-O^-)$. Предположим, что этот процесс происходит в равновесном положении основного состояния $x_i = x_0$. Между частицами пары возникает притяжение за счет ион-дипольного взаимодействия $U_2 \sim (1/2)\alpha q^2/x^4$, где α — поляризуемость атома, x — расстояние между ядрами, q — заряд иона. Эти силы могут оказаться больше сил притяжения иона M^+ в состоянии U_0 , поэтому положение x_{02} минимума кривой $U_2(x)$ будет ближе к поверхности, чем минимум x_0 кривой $U_0(x)$ основного состояния ($x_{02} < x_0$). В табл. 2 приведены для наглядности оценки положения равновесия в основном состоянии $U_0 (M^+-O^-)$, $x_0 \simeq r_{M^+} + r_{O^-}$ и в возбужденном состоянии $U_2 (M^0-O^+)$, $x_{02} \simeq r_{M^0} + r_{O^+}$ (r_i — радиус i -й частицы из [15,16]), а также оценка времени движения атома M^0 на участке его ускорения по направлению к поверхности ($\Delta x = x_i - x_{02}$) в предположении, что заряд иона O^+ $q = 1$. Расстояние Δx и скорости, набираемые атомами ЩМ на этом участке, на порядок уменьшаются от Li к Cs, а время движения увеличивается примерно в 2 раза. Поскольку в точке возникновения атома M^0 его расстояние до иона больше равновесного ($x_i = x_0 > x_{02}$), для $R(x)$ в формуле (2) можно использовать выражение (3).

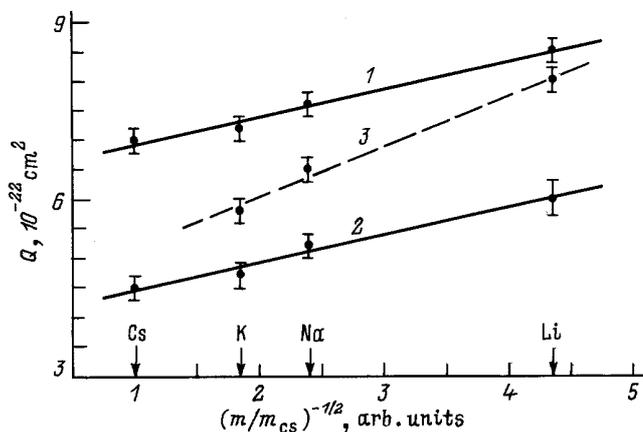


Рис. 2. Поперечные сечения атомов щелочных металлов в зависимости от относительной массы атома щелочного металла при ЭСД из адсорбированных слоев щелочных металлов на поверхности окисленного вольфрама для различных степеней окисления вольфрама (1, 2 — монослой кислорода на вольфраме, 3 — пленка окисла вольфрама) и температур поверхности $T = 300$ (1, 3) и 77 К (2).

Таблица 2. Параметры потенциальной кривой $U_2 (M^0-O^+)$

M	r_{M^+} , Å	r_{M^0} , Å	Δr_M , Å	$x_i=x_0$, Å	x_{02} , Å	Δx , Å	ΔU_2 , eV	v_2 , 10^5 cm/s	t_2 , 10^{-14} s
Li	0.78	1.57	0.79	2.10	1.79	0.31	7.94	7.56	0.41
Na	0.98	1.92	0.94	2.30	2.14	0.16	2.06	2.12	0.76
K	1.33	2.36	1.03	2.65	2.58	0.07	0.71	0.95	0.73
Cs	1.67	2.74	1.07	2.99	2.96	0.03	0.22	0.29	1.04

Вычисление интеграла (2) в линейризованном приближении для $R(x)$ и $v_2(x_i, x)$ с учетом начальной скорости нулевого колебания и движения атома от x_i до точек поворота на кривой $U_2(x)$ показало, что долю атомов, перешедших в состояние $U_1 (M^0-O^-)$, можно записать в виде

$$(1 - w_1) \simeq \frac{1 - \Delta}{R_i \tau + 1}, \quad (4)$$

где $R_i \equiv R(x_i)$ — вероятность реионизации атома M^0 в начальной точке x_i , $\Delta = \Delta(M, \tau)$ — сумма нескольких слагаемых с разными знаками, зависящих от сорта атома ЩМ, от $R(x)$, τ , энергии нулевых колебаний и от формы кривой $U_2(x)$. Если электронные процессы релаксации заряда O^+ и реионизации атома M^0 происходят быстрее, чем время t_2 движения атома в потенциальной яме $U_2(x)$, ($\tau, R_i^{-1} \ll t_2$, величина $|\Delta| \ll 1$). Но величины τ и R_i неизвестны.

Мы попытаемся оценить относительные величины вероятностей реионизации R_i разных атомов ЩМ и времен τ релаксации заряда в подложке путем сопоставления экспериментальных значений Q (табл. 1) с формулой для сечения ЭСД атомов, следующей из (1) и (4),

$$Q = \frac{C(1 - \Delta)}{R_i \tau + 1}, \quad (5)$$

где $C = Q_{ex}[2sO]w_0 \approx \text{const}$, $|\Delta| < 1$.

Оценки выполним отдельно для атомов ЩМ на поверхности монослоя кислорода на W и на поверхности толстого слоя окисла вольфрама.

1) ЭСД атомов ЩМ с поверхности W(100), покрытого монослоем кислорода. Предположим, что величина R_i не зависит от температуры подложки T , а τ не зависит от сорта атома ЩМ, но зависит от T . Обозначим величину сечения при $T = 300$ К (или 77 К) для атома M_1 через Q_1^{300} (или Q_1^{77}), а величину Δ через Δ_1^{300} (или Δ_1^{77}) и т.п. и введем отношения

$$A_1 = \frac{Q_1^{300}(1 - \Delta_1^{77})}{Q_1^{77}(1 - \Delta_1^{300})}, \quad H_{2/1} = \frac{Q_2^{300}(1 - \Delta_1^{300})}{Q_1^{300}(1 - \Delta_2^{300})},$$

которые в нулевом приближении (при $\Delta = 0$) определим из экспериментальных значений $Q_{1(2)}^{300}/Q_{1(2)}^{77}$ и т.п. для всех пар атомов из табл. 1.

Приравнивая эти экспериментально найденные величины к отношениям, полученным из уравнения (5), определим для каждой пары атомов M_1 и M_2 три уравнения для четырех неизвестных ($R_{i1}, R_{i2}, \tau^{300}, \tau^{77}$)

$$A_1 = (1 + R_{i1}\tau^{77}) / (1 + R_{i1}\tau^{300}), \quad (6)$$

$$A_2 = (1 + R_{i2}\tau^{77}) / (1 + R_{i2}\tau^{300}), \quad (7)$$

$$H_{2/1} = (1 + R_{i1}\tau^{300}) / (1 + R_{i2}\tau^{300}). \quad (8)$$

Решение этой системы уравнений

$$R_{i1}\tau^{300} = (A_1 - 1)(1 - H_{2/1}) / (A_2 - A_1), \quad (9)$$

$$R_{i1}/R_{i2} = (A_1 - 1)H_{2/1} / (A_2 - 1), \quad (10)$$

$$\tau^{77}/\tau^{300} = (A_2 - A_1H_{2/1}) / (1 - H_{2/1}), \quad (11)$$

определяет только отношения вероятностей реионизации атомов 1 и 2 и времен релаксации при $T = 77$ и 300 К. Число систем уравнений (6)–(8) и их решений равно числу изученных пар атомов ЩМ, которое в нашем случае равно шести. Если предположения, заложенные нами в уравнения (6)–(8), верны, то величина $R_{i1}\tau^{300}$ в (9) не должна зависеть от выбора второго атома пары, а решение для τ^{77}/τ^{300} в (11) должно быть одинаковым для всех шести пар атомов. Для сечений Q из табл. 1 эти условия приблизительно выполняются, давая наибольшие отклонения от этих закономерностей для пары атомов Li–Na с наибольшими скоростями движения в яме $U_2(x)$. Именно для этих атомов в табл. 1 указана и наибольшая погрешность измерений.

Если при вычислении величин A_1 и $H_{2/1}$ для атомов Li и Na учесть эмпирически найденные поправки $\Delta_{Li}^{300} = 0.012$, $\Delta_{Li}^{77} = -0.008$, $\Delta_{Na}^{300} = -0.009$, то решения уравнений (6)–(8) в первом приближении удивительно хорошо удовлетворяют указанным условиям (табл. 3): $R_{i1}\tau$ для любого из атомов ЩМ не зависит от выбора второго атома при составлении уравнений (6)–(8) с точностью, более высокой (< 1%), чем точность измерения сечений ЭСД; отношение $\tau^{77}/\tau^{300} = 2.39 \pm 0.01$ в табл. 3 одинаково для всех шести пар разных атомов. Учет этих поправок равносильен использованию в качестве экспериментальных величин вместо Q_{Li} и Q_{Na} в левой части табл. 1 значений $Q_{Li}^{300} = 8.40 \cdot 10^{-22}$ см², $Q_{Li}^{77} = 6.05 \cdot 10^{-22}$ см², $Q_{Na}^{300} = 7.67 \cdot 10^{-22}$ см², лежащих в пределах точности эксперимента. С этими значениями отношения A_1 и $H_{2/1}$ вычисляются при $\Delta = 0$ для всех атомов ЩМ.

Результаты решения в табл. 3 показывают, что в случае вольфрама, покрытого монослоем кислорода, вероятность релаксации заряда в 1.5–2 раза выше, чем вероятность реионизации ($R_{i1}\tau < 1$); увеличение температуры подложки от 77 до 300 К ускоряет релаксацию заряда в 2.4 раза; вероятность реионизации атома ЩМ вблизи иона O^+ растет в ряду Li–Cs почти в 2 раза: $\overline{R_{i1}\tau} = 0.39, 0.52, 0.62, 0.67$ для $M_1 = Li, Na, K, Cs$ соответственно.

Обсудим причины этого увеличения. Предположим, что переход электрона с атома M^0 в точке $x_i = x_0(M)$ на

Таблица 3. Решения (9)–(11) в случае адсорбции на монослоем кислорода на W

M_1	M_2	$R_{i1}\tau^{300}$	R_{i1}/R_{i2}	τ^{77}/τ^{300}	M_1	M_2	$R_{i1}\tau^{300}$	R_{i1}/R_{i2}	τ^{77}/τ^{300}
Li	Na	0.390	0.747	2.386	K	Li	0.618	0.928	2.385
	K	0.388	0.628	2.393		Na	0.611		
	Cs	0.387	0.582	2.391		Cs	0.623		
Na	Li	0.522			Cs	Li	0.665		
	K	0.512	0.838	2.403		Na	0.660		
	Cs	0.515	0.780	2.393		K	0.671		

ион кислорода тем вероятнее, чем меньше разность между начальным положением атома x_i и его равновесным положением x_{02} над ионом O^+ в состоянии $U_2(M^0 - O^+)$,

$$R_i = R_0 \exp[-a(x_i - x_{02})] = R_0 \exp[-a(r_{O^-} - r_{O^+})] e^{a\Delta r_M}, \quad (12)$$

где $\Delta r_M = r_{M^0} - r_{M^+}$ — разность радиусов атома и иона ЩМ. Формула (12) соответствует аппроксимации (3) для $x = x_i$

$$R(x) = R_0 \exp[-a(x - x_{02})] \quad (13)$$

при значении предэкспоненты $B = R_0 \exp(ax_{02})$.

Из (13) видно, что в точках $x = x_{02}$, где оболочки атома M^0 и иона O^+ соприкасаются, вероятность перезарядки одинакова для всех атомов ЩМ. Аналогичную закономерность можно вывести из результатов численных расчетов [9,11] для атомов ЩМ на металле. Аналитически это было показано для простой модели атома с nL -оболочкой на поверхности металла в работе [14]: на расстоянии атома от границы металла, равном радиусу nL -оболочки, матричные элементы переходов электрона в металл оказались одинаковыми для любого n .

Отношения R_{i1}/R_{i2} , представленные в табл. 3, воспроизводятся формулой (12) для всех пар атомов с точностью до 0.5% при $\bar{a} = 1.92 \text{ \AA}^{-1}$. Этот показатель экспоненты сравним с полученными в [9–11] при вычислении вероятности переноса заряда с атома ЩМ в металл, но в отличие от них одинаков для всего ряда Li–Cs. Независимость \bar{a} от сорта атома ЩМ в (13) может быть связана с сильным влиянием поля иона O^+ на вероятность перехода на него электрона ЩМ, в результате чего высота барьера для перехода в положение равновесия x_{02} почти не зависит от потенциала ионизации атома ЩМ, а поэтому и величина \bar{a} примерно постоянна.

Таким образом, в рамках предложенной ранее [1–3] схемы (рис. 1) наблюдаемое уменьшение сечений ЭСД атомов ЩМ с ростом их массы (рис. 2) объясняется с помощью (5) увеличением вероятности R_i реионизации в ряду Li–Cs. Однако рост R_i объясняется здесь ростом радиусов атомов ЩМ (или валентных ns -орбиталей) в этом ряду и лишь косвенно связан с увеличением их массы.

Это согласуется также с результатами работы [17], где было получено, что десорбирующийся ион O^+ , выходящий из-под слоя адатомов ЩМ, может нейтрализоваться путем переноса электрона с адатома на O^+ , ослабляя выход ионов O^+ . Сечение ослабления в [17] также растет в ряду Li–Cs, но более сильно (в 6 раз), чем растет в этом ряду вероятность R_i реионизации атомов ЩМ на поверхности (в 1.7 раза). Возможно, это различие свидетельствует о том, что эти процессы происходят на разных расстояниях от поверхности: реионизация — в точке хемосорбции иона ЩМ, а нейтрализация вылетающего иона O^+ — вдали от поверхности ($x \approx 10 \text{ \AA}$), как и предполагалось в работе [17].

В начале этой статьи мы отметили, что сечения ЭСД адатомов ЩМ с окисленного вольфрама не зависят от степени покрытия Θ . В соответствии с формулой (5) это означает, что от Θ не зависят вероятности реионизации R_i в точке равновесия x_i , поскольку величина τ определяется только свойствами подложки и не зависит от ЩМ. Почему величина R_i не зависит от Θ , хотя вероятность реионизации $R(x)$ зависит от расстояния атома М до поверхности, которое в нашей модели предполагается растущим с увеличением Θ ?

Скорее всего, независимость R_i от Θ связана с тем, что, согласно последним теоретическим представлениям [18–20], нашедшим экспериментальное подтверждение [21–25], структура и положение связывающего заряда между адатомами ЩМ и подложкой почти не зависят от Θ : он сконцентрирован на границе между ними и сохраняет *ns*-составляющую оболочки ЩМ в своей структуре. С ростом Θ незначительно меняется форма связывающего заряда и в пределах 0.1 \AA увеличивается равновесное расстояние адатома до подложки. Полный заряд в объеме адатома остается нейтральным. Процесс реионизации затрагивает электронные облака только в окрестности иона O^+ и атома ЩМ, а поскольку их строение почти не зависит от Θ , то и вероятность реионизации может не зависеть от Θ , что мы и наблюдаем в нашем случае.

С ростом Θ сильно меняется область истощения заряда в окрестности адатома, что влияет на величину дипольного момента адслоя и сдвигает потенциальные кривые всей системы. Это и отражается в ЭР атомов при ЭСД [3–6].

2) Э С Д а т о м о в Щ М с п л е н к и о к и с л а в о л ь ф р а м а . Как указывалось выше, после глубокого окисления поверхности вольфрама сечения ЭСД в ряду атомов Li–Cs имеют свои особенности по сравнению с закономерностями, наблюдаемыми в случае ЭСД атомов ЩМ с монослоя кислорода на W (табл. 1). Во-первых, сечение атома Li при $T = 77 \text{ K}$ зависит от Θ , имея аномально малое значение при $\Theta < 0.3$, и только при $\Theta \geq 0.75$ наблюдается, как и при $T = 300 \text{ K}$, уменьшение сечения ЭСД с ростом массы атома в ряду Li, Na, K [6]. Во-вторых, оказалось, что сечение атомов Cs в отличие от Li, Na, K не зависит от степени окисления вольфрама, а определяется только температурой подложки.

Таблица 4. Решения (9)–(11) в случае адсорбции на пленке окисла W

M_1	M_2	$R_{i1}\tau_{ox}^{300}$	R_{i1}/R_{i2}	$\tau_{ox}^{77}/\tau_{ox}^{300}$
Li	Na	2.28	0.735	1.69
	K	2.23	0.653	1.70
Na	Li	3.10	0.887	1.71
	K	2.87		
K	Li	3.42		
	Na	3.23		

Случай с цезием мы обсудим позднее, а что касается адсорбции Li на пленке окисла W при $T = 77 \text{ K}$, то заметим, что ЭСД атомов Li в этих условиях имеет и другие особенности. К ним относятся сосуществование на поверхности нейтралей Li^0 и ионов Li^+ при $T = 77 \text{ K}$ и $\Theta < 0.3$, переход физической адсорбции Li в хемосорбцию Li^+ после небольшого отогрева поверхности до 120 K и неравновесное состояние полученного таким образом хемосорбированного слоя. Равновесное состояние хемосорбции Li на пленке окисла получается или после прогрева слоя с $\Theta < 0.3$ до 300 K , или при $\Theta \geq 0.75 \text{ K}$ [5,6]. Таким образом, лишь при больших Θ слой Li находится при $T = 77 \text{ K}$ в состоянии равновесной хемосорбции, аналогичном состояниям слоев Na и K на пленке окисла. Поэтому сравнение сечений ЭСД на основе формулы (5) в случае пленки окисла проводим лишь при $\Theta \geq 0.75$ для атомов Li, Na, K.

Решения (9)–(11) для подложки из толстого слоя окисла и при покрытиях $\Theta > 0.75$, отмеченные индексом *ox*, приведены в табл. 4. При их получении мы учитывали в первом приближении лишь одну эмпирически найденную поправку $\Delta_K^{300} = 0.01$, что равносильно использованию сечения $Q_K \cdot 10^{22} = 5.85 \text{ cm}^2$ вместо $(5.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ в табл. 1 и пренебрежению всеми Δ при вычислении экспериментальных значений $A_1, A_2, H_{2/1}$ для уравнений (6)–(8). Результаты решения показывают, что сечения ЭСД атомов Li, Na, K на пленке окисла W также могут быть представлены формулой (5), поскольку при этом, во-первых, выполняется условие независимости решения для $R_{i1}\tau_{ox}$ от выбора второго атома пары, хотя и с меньшей точностью (от 2 до 7%), чем в подразделе для случая монослоя кислорода на W, и, во-вторых, с большой точностью выполняется условие независимости отношения $\tau_{ox}^{77}/\tau_{ox}^{300} = 1.70 \pm 0.01$ от выбора пары атомов для решения уравнений (6)–(8).

Из табл. 4 можно видеть, что в отличие от случая монослоя кислорода на W в пленке окисла вероятность релаксации заряда меньше, чем вероятность реионизации: $\overline{R_i\tau_{ox}^{300}} \approx 2.3$ (Li), 3.0 (Na), 3.3 (Cs), и с ростом температуры вероятность релаксации растет менее заметно (в 1.7 раза), чем в случае монослоя O на W (в 2.4 раза). Что касается вероятности реионизации, то она, так же как и в случае монослоя O на W, растет в ряду Li, Na, K, а отношения R_{i1}/R_{i2} для обеих подложек почти одинаковы.

Если предположить, что не только отношения, но и абсолютные величины R_i одинаковы на обеих подложках, то из сравнения $R_i \tau^{300}$ в табл. 3 и 4 найдем отношение времен релаксации заряда на разных подложках при 300 К

$$\tau_{\text{ок}}^{300} / \tau_m^{300} = 5.4 \pm 0.2. \quad (14)$$

Здесь и далее индекс m означает монослой кислорода. Отношение $\tau_{\text{ок}} / \tau_m$ при 77 К найдем, используя (14) и величины $\tau^{77} / \tau^{300} = 2.4(m)$, 1.7(ок) для разных подложек. В результате получим

$$\tau_{\text{ок}}^{77} / \tau_m^{77} \simeq 3.8. \quad (15)$$

Отметим, что величины полученных нами отношений (14), (15) не зависят от пары атомов ЩМ, использованных при составлении уравнений (6)–(8).

3. Связь времени релаксации с электронной структурой подложки

Попытаемся понять, почему время релаксации заряда O^+ на поверхности уменьшается с ростом T подложки и растет при увеличении степени окисления W. Мы полагаем, что релаксация заряда, как и другие процессы переноса в металле, обеспечивается "свободными", или тепловыми, электронами проводимости, которые обладают энергией в интервале kT вблизи уровня Ферми ε_F и доля которых для простых ns -металлов $\delta n \approx kT / \varepsilon_F$ [26,27]. Процесс релаксации заряда в твердом теле можно грубо представить себе как заполнение "свободными" электронами внезапно возникшей потенциальной ямы атомного размера и емкостью $z = 2-3$ электрона за время $\tau \sim z / [\delta n v(\varepsilon_F)]$, где $v(\varepsilon_F)$ — средняя скорость этих электронов.

В переходных металлах в процессах переноса участвуют также "дырки" d -оболочек атомов, доля которых определяется номером атома и не зависит от T . Поэтому рост доли δn "свободных" электронов с ростом T в случае вольфрама, покрытого монослоем кислорода, отличается от прямой пропорциональности величине kT : при увеличении T почти в 4 раза время релаксации заряда O^+ уменьшилось лишь в 2.4 раза.

При рассмотрении подложки из вольфрама с толстым слоем окисла нужно учесть, что энергетический спектр электронов окисла обычно имеет запрещенную зону вблизи уровня Ферми, например в монокристалле WO_3 [28]. Однако поверхностный слой окисла W не является бездефектным монокристаллом. Его структура неизвестна, а процесс окисления проходит несколько стадий [29]. Поэтому можно предположить, что вблизи ε_F формируется поверхностная зона (за счет дефектов структуры) с малой плотностью состояний, которая притягивает к зоне проводимости и участвует в экранировке заряда на O^+ . Вместе с тем в переходных металлах уровень Ферми тоже оказывается в области "провала" [30,31] плотности состояний, чем и объясняется такая, казалось бы, небольшая разница плотностей

"свободных" электронов в этой области энергий для вольфрама с монослоем кислорода и окисла вольфрама (в 4–5 раз). Если бы свободные электроны в пленке окисла создавались за счет их переброса через запрещенную зону E_g , то для наблюдаемого увеличения плотности электронов проводимости δn в 1.7 раза при изменении T от 77 К до 300 К ширина этой зоны не должна была бы превышать 0.005 eV. Таким образом, в пленке окисла вблизи ε_F имеется скорее всего, непрерывная зонная структура, как в металле, но с малой плотностью состояний, а возможно, и с ограниченной емкостью, о чем свидетельствует прекращение роста Q с пленки окисла при $T > 300$ К [32].

Что касается цезия на окисленном вольфраме, то независимость его сечения ЭСД от степени окисления означает, что время релаксации заряда O^+ в подложке из окисленного W с адсорбированным Cs не зависит от степени окисления, но определяется каким-то образом присутствием Cs на поверхности. Возможно, плотность электронов вблизи ε_F на поверхности окисла в окрестности адсорбированного цезия определяется именно гибридизацией электронов Cs и кислорода, причем в этот процесс вовлекаются и соседние к кислороду атомы подложки в связи с большим размером оболочки $6s$ Cs. Уровень Ферми попадает при этом в область локальной плотности состояний, образующейся при адсорбции Cs, как это имеет место в соединениях $NaWO_3$ [28], так что плотность заполненных состояний вблизи атома Cs оказывается одинаковой как на монослое кислорода на W, так и на пленке окисла W, а в процессе релаксации O^+ участвуют именно эти ближайшие к Cs электроны подложки. Способность Cs образовывать различные соединения с кислородом на поверхности была показана в работе [25] при изучении окисления пленок цезия.

Атомы ЩМ с валентными оболочками меньшего размера, вероятно, не влияют на электронные свойства окисла, а следовательно, и на время релаксации заряда в ионе O^+ , что подтверждается независимостью τ от сорта адатома ЩМ для рассмотренных нами случаев.

Таким образом, в работе проанализированы сечения ЭСД атомов ЩМ из адслоев на поверхности окисленного вольфрама в зависимости от массы атомов, плотности адслоя Θ , степени окисления и температуры подложки. Измерения сечений ЭСД были выполнены в работах [5,6,32]. Полуэмпирическая обработка результатов измерений на основе предложенного ранее [3–6] механизма ЭСД в этих системах позволила оценить отношения времен протекания различных электронных процессов на микроскопическом уровне.

Показано, что сечения ЭСД определяются конкуренцией двух электронных процессов, происходящих на поверхности после Оже-нейтрализации адатома и стремящихся вернуть систему в равновесное состояние: процессом релаксации заряда O^+ электронами подложки (с вероятностью τ^{-1}) и процессом реионизации атома ЩМ (с вероятностью R_i).

Показано, что уменьшение сечений ЭСД атомов ЩМ с ростом их массы связано с увеличением в ряду Li–Cs величины R_i — вероятности реионизации атома ЩМ на ионе O^+ подложки в точке равновесного положения хемосорбции (т.е. в точке его образования).

Рост R_i в ряду Li–Cs определяется более сильным увеличением размеров (“разбуханием”) более тяжелых ионов ЩМ при их нейтрализации в соответствии с эмпирически найденной зависимостью (12) R_i от Δr_M .

Найдено, что времена релаксации и реионизации одного порядка величины, но в монослое кислорода на W время релаксации τ_m меньше времени реионизации ($R_i\tau_m \sim 0.5$), а в слое окисла W — в 2–3 раза больше ($R_i\tau_{ок} \sim 2-3$).

Найдено, что отношение $\tau_{ок}/\tau_m \sim 5$ не зависит от сорта адатома для Li, Na, K и определяется только электронными свойствами подложки. Отклонения от этого правила для атомов Cs на окисле W можно связать с большим, чем для остальных атомов ЩМ, вкладом Cs в плотность состояний окисла W в окрестности ε_F вследствие большего размера его валентной оболочки. Это может привести к одинаковой плотности “тепловых” электронов в случаях окисла W и монослоя кислорода на W вблизи Cs, а значит, к одинаковым $R_i\tau$ и Q в (5).

Независимость сечений ЭСД от Θ для равновесных хемосорбированных слоев связана с сильной локализованностью процессов реионизации вблизи пары $O^+ - M^0$ на поверхности и малой зависимостью структуры электронного облака между M^0 и O^+ от Θ .

Таким образом, в результате выполненного нами анализа сечений ЭСД в ряду атомов ЩМ на окисленном вольфраме мы показали соответствие предложенной ранее модели процесса ЭСД и его описания формулами (1)–(5) всем экспериментальным результатам, а также получили численные оценки для соотношения времен протекания различных электронных процессов в подложках с разной степенью окисления.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы “Поверхностные атомные структуры” (проект № 95-1.27). Авторы выражают также признательность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему эту работу через грант № 95-02-04081а.

Список литературы

[1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 1–2, 55 (1994).
 [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **24**, 2, 349 (1982).
 [3] V.N. Ageev, O.P. Burmistrova, B.V. Yakshinskii. *Surf. Sci.* **194**, 1, 101 (1988).
 [4] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987); *Поверхность*, 7, 28 (1988).
 [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **33**, 6, 1834 (1991); *ФТТ* **35**, 1, 156 (1993).

[6] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **38**, 2, 609 (1996).
 [7] Е.Е. Никитин, Б.М. Смирнов. *Медленные атомные столкновения*. М. (1990). 255 с.
 [8] D. Rapp, W.E. Fransis. *J. Chem. Phys.* **37**, 2631 (1962).
 [9] M. Remy. *J. Chem. Phys.* **53**, 6, 2487 (1970); *Compt. Rend. (Paris)* **287**, 235 (1978).
 [10] T.P. Grozdanov, R.K. Janek. *J. Phys.* **B10**, 7, 1385 (1977); *Phys. Lett.* **A65**, 5–6, 396 (1978).
 [11] P. Nordlander, J.C. Tully. *Surf. Sci.* **211/212**, 207 (1989).
 [12] P. Nordlander, N.D. Lang. *Phys. Rev.* **B44**, 24, 13681 (1991).
 [13] A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Ganyacq. *Surf. Sci.* **350**, L205 (1996).
 [14] U. Wille. *Phys. Rev.* **B50**, 3, 1888 (1994).
 [15] Свойства неорганических соединений. Справочник. Л. (1983). 390 с.
 [16] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 74th edition. CRC Press, Boca Raton, Ann. Arbor, Boston (1991–1992).
 [17] V.N. Ageev, N.D. Potekhina, B.V. Yakshinskii, M. Akbulut, T.E. Madey. *Phys. Rev.* **B54**, 8, 5271 (1996).
 [18] S.C. Hong, C.L. Fu, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B37**, 15, 8811 (1988).
 [19] H. Ishida. *Phys. Rev.* **B38**, 12, 8006 (1988); **39**, 8, 5492 (1989).
 [20] H. Ishida, K. Terakura. *Phys. Rev.* **B40**, 17, 11519 (1989).
 [21] B. Worchek, W. Sesselman, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 11, 1231 (1985).
 [22] P. Soukiassian, J. Riwan, E. Lecant, S.R. Wimmer, A.J. Chubb, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B31**, 8, 4911 (1985).
 [23] D.M. Riffe, G.K. Wertheim, P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 5, 571 (1990).
 [24] G.K. Wertheim, D.M. Riffe, P.H. Citrin. *Phys. Rev.* **B49**, 7, 4834 (1994).
 [25] B. Worchek, W. Sesselman, J. Küppers, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **86**, 4, 2411 (1987).
 [26] Дж. Займан. *Электроны и фононы*. М. (1962). 488 с.
 [27] Ф. Зейтц. *Современная теория твердого тела*. М. (1949). 736 с.
 [28] D.M. Bullett. *J. Phys.* **C16**, 2197 (1983).
 [29] D.A. King, T.E. Madey, J.T. Yates. *J. Chem. Phys.* **55**, 7, 3236, 3247 (1971).
 [30] M.C. Desjonqueres, F.J. Cyrot-Lackmann. *J. Phys.* **F6**, 567 (1976).
 [31] E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hickers, A.M. Karo. *Phys. Rev.* **B28**, 6, 3074 (1983).
 [32] V.N. Ageev, D.P. Bernatskii, Yu.A. Kuznetsov, V.G. Pavlov, N.D. Potekhina, B.V. Yakshinskii. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7**, 51 (1994).