

Особенности электронно-стимулированной десорбции атомов цезия из системы Cs/CsAu/Au/W

© 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 29 октября 2009 г.

В окончательной редакции 4 февраля 2010 г.)

Продолжается изучение электронно-стимулированной десорбции атомов Cs с поверхности вольфрама, на которую при температуре $T = 300$ К адсорбировались пленки цезия и золота. Ранее было показано, что десорбция атомов Cs начинается лишь после нанесения на поверхность вольфрама более одного монослоя золота и более одного монослоя цезия. В этом случае на поверхности вольфрама при 300 К образуется покрытие, состоящее из адслоя золота на вольфраме, соединения CsAu, обладающего полупроводниковыми свойствами, и монослоя цезия, покрывающего соединение CsAu (Cs/CsAu/Au/W). Выход атомов Cs из такой системы имеет резонансную зависимость от энергии падающих электронов E_e с порогом появления 57 eV и максимумом 64 eV. При этом десорбция атомов Cs происходит по двум каналам, один из которых связан с десорбцией атомов Cs из монослоя цезия, а другой — из слоя CsAu.

Исследуется изменение выхода атомов Cs при $E_e = 64$ eV в обоих каналах десорбции при напылении добавочной концентрации цезия на уже сформированную слоистую систему Cs/CsAu/Au/W, а также влияние отжига системы на выход и энергораспределения атомов Cs. Показано, что атомы Cs, напыляемые при 300 К на слоистое покрытие с монослоем цезия поверх слоя CsAu на вольфраме с адслоем золота, не отражаются от монослоя цезия и не адсорбируются на нем, но проникают сквозь монослой цезия в объем CsAu даже при одном слое CsAu. Выход десорбции с ростом концентрации цезия не меняется при 300 К, но постепенно уменьшается при 160 К. Отжиг в диапазоне температур $320 \leq T_H \leq 400$ К разрушает монослой цезия и однослойное покрытие CsAu, но многослойное соединение CsAu в этом интервале температур не разрушается даже после испарения монослоя цезия. Показано, что выход атомов Cs из многослойного соединения CsAu происходит главным образом из верхнего слоя CsAu.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00284).

1. Введение

В наших работах [1–3] впервые были измерены выход и энергораспределения (ЭР) атомов Na и Cs при электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) из слоев щелочных металлов (ЩМ), адсорбированных на вольфраме, покрытом пленкой золота, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов, толщины пленки золота, количества адсорбированного ЩМ и температуры подложки. Обнаружено, что при температуре $T = 300$ К выход атомов ЩМ наблюдается лишь после нанесения на поверхность вольфрама более одного монослоя золота и более одного монослоя ЩМ.

Ранее свойства тройных систем ЩМ–Au–W(Ru) были исследованы методами термодесорбционной, фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии [4–6]. В качестве подложки для совместной или последовательной адсорбции ЩМ и Au использовались Ru [4,5] и W [6]. Было показано, что при 300 К независимо от порядка напыления ЩМ и Au нижним адсорбированным слоем на Ru или W всегда является слой золота, а слой ЩМ оказывается сверху. При концентрациях адсорбированных атомов Au и ЩМ, не превышающих монослойные ($\Theta_{Au} \leq 1$, $\Theta_{AM} \leq 1$), атомы ЩМ и Au не образуют соединений NaAu или CsAu на поверхности: слой золота адсорбирован на металле (Ru, W), а слой

ЩМ адсорбирован на адслое золота. Система имеет свойства металла. При $\Theta_{Au} > 1$, $\Theta_{AM} > 1$ между слоем золота на металле и монослоем ЩМ образуется слой соединения ЩМ–Au. Сплавы ЩМ с золотом давно привлекают к себе внимание исследователей своими свойствами [7–15]. Было показано, например, что в ряду Li→Cs свойства связи ЩМ–Au меняются от металлической в LiAu до ионной в CsAu. При этом CsAu и NaAu являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны ~ 2.6 – 2.8 eV [12–15].

В работах [1–3] было найдено, что зависимость выхода ЭСД атомов ЩМ от энергии падающих электронов $q(E_e)$ имеет резонансный характер и состоит при 300 К из двух резонансных пиков с порогами 57 и 75 eV для натрия и одного резонансного пика с порогом 57 eV для цезия. Эти пороги близки к энергиям остовных уровней золота $5p_{3/2}$ (57 eV) и $5p_{1/2}$ (75 eV) [16]. При 160 К к этим резонансам выхода $q(E_e)$ добавляется еще один резонанс с порогом 30 eV для натрия [2] и 24 eV для цезия [3]. Эти пороги связаны с возбуждением уровней $2p$ Na (31 eV) и $3s$ Cs (24 eV) [16].

В настоящей работе изучаются зависимости выхода ЭСД атомов Cs от количества напыленного цезия в системе Cs/CsAu/Au/W и от времени отжига при различных температурах выше комнатной $T_H > 300$ К, а также

зависимости ЭР атомов Cs от температуры подложки и от количества напыленного цезия для каждого из пиков ЭР атомов Cs и их изменения во время отжига при $T_H > 300$ К.

Мы надеемся, что полученные нами данные помогут лучше понять природу процессов, протекающих в изучаемой системе при ее облучении электронами, и определить глубину воздействия электронного облучения в рассматриваемой системе.

2. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [17]. Измерения выполнены времяпролетным методом при импульсном облучении мишени электронами, а атомы щелочных металлов ионизовались в детекторе на основе поверхностной ионизации [18]. В качестве мишени использовалась вольфрамовая лента размером $70 \times 2 \times 0.01$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая текстурировалась и очищалась по стандартной процедуре. Золото напылялось на ленту при 300 К из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую помещались кусочки золота чистотой 99.99%. По длине трубки имелось несколько отверстий для равномерного напыления золота вдоль ленты. Концентрация напыленного золота определялась по времени напыления, а равномерность напыления контролировалась по выходу ионов Na^+ при поверхностной ионизации после адсорбции кислорода на поверхности Au/W для установления отсутствия участков ленты, не покрытых золотом. Кислород не адсорбируется при 300 К на участках ленты, покрытых золотом, но повышает работу выхода вольфрама на участках ленты, свободных от золота [1,2].

Щелочные металлы осаждались на ленту при 300 К из прямонакального испарителя путем термического разложения хроматов щелочных металлов. Концентрация щелочных металлов на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на ленте.

Лента могла охлаждаться в диапазоне температур 160–300 К путем изменения скорости пропускания через полые тоководы газообразного азота, который предварительно охлаждался в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Давление остаточных газов в приборе не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Таким образом, формирование рассматриваемой системы Cs/CsAu/Au/W осуществлялось при 300 К, а измерения выхода ЭСД атомов и их ЭР — при 160 или 300 К.

3. Результаты

На рис. 1 показано изменение выхода ЭСД атомов Cs с ростом концентрации n_{Cs} цезия, нанесенного на поверхность вольфрама, покрытую двумя монослоями золота.

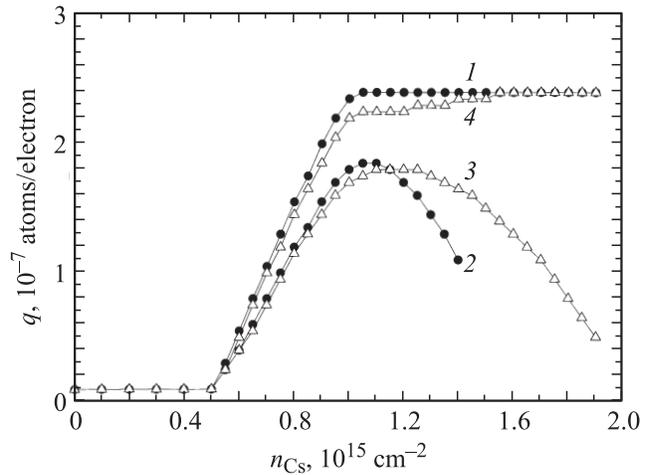


Рис. 1. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя (1, 2) и тремя (3, 4) монослоями золота, при 300 (1, 4) и 160 К (2, 3) в зависимости от концентрации адсорбированного цезия n_{Cs} для энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

В работах [1–3,6] было принято, что монослою золота на поверхности W(100) соответствует его концентрация, равная концентрации атомов W на грани (100) [19], $n_{\text{Au}}^{\text{ML}} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, которая в наших условиях [1–3] образуется в течение 300 s напыления. Монослой цезия на поверхности текстурированного вольфрама, покрытого монослоем золота, соответствует концентрации $n_{\text{Cs}}^{\text{ML}} = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [20]. Лишь после достижения этой концентрации, при $n_{\text{Cs}} > n_{\text{Cs}}^{\text{ML}}$, появляется выход атомов Cs с поверхности вольфрама, покрытой двумя монослоями золота (рис. 1). В работах [4–6] показано, что при $n_{\text{Cs}} > n_{\text{Cs}}^{\text{ML}}$ и $n_{\text{Au}} > n_{\text{Au}}^{\text{ML}}$ на поверхности металла (W, Ru) при дальнейшем напылении цезия начинается образование соединения CsAu под монослоем цезия. Таким образом, появление выхода ЭСД атомов Cs на рис. 1 совпадает с началом образования участков соединения CsAu под монослоем цезия. Объясняется это тем, что для появления ЭСД атомов Cs из адслоя на поверхности металла необходима полупроводниковая прослойка между адслоем и металлом, увеличивающая время жизни возбужденных состояний адатомов на поверхности. С поверхности чистого металла ЭСД адатомов не наблюдается [21].

Выход ЭСД атомов Cs на рис. 1 при $n_{\text{Cs}} > 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ растет линейно с ростом n_{Cs} до значения $n_{\text{Cs}} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, соответствующего слою полупроводника CsAu с концентрацией $n_{\text{CsAu}} = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, покрытого монослоем цезия с такой же концентрацией. Дальнейшее напыление цезия вплоть до величины $n_{\text{Cs}} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ не меняет выход ЭСД атомов Cs. Это означает, что при напылении цезия поверх монослоя цезия в интервале покрытий цезия $2 < \Theta_{\text{Cs}} < 4$ верхний слой поверхности не меняется, т.е. монослой цезия остается при 300 К на поверхности полупроводника CsAu. Можно было бы думать, что при 300 К весь добавочный цезий, напыляемый на

верхний монослой цезия, просто слетает с поверхности. Но это не так. В работе [5] показано, что десорбция Cs из многослойной пленки цезия на поверхности рутения начинается только при $T \geq 320$ К, но не при 300 К. Можно думать, что с монослойной пленки цезия на поверхности CsAu атомы Cs при комнатной температуре тоже не десорбируются.

Наши измерения также показывают, что с поверхности монослоя цезия на пленке CsAu атомы Cs при 300 К не слетают. Действительно, при 160 К, когда наверняка нет десорбции цезия, а его напыление поверх монослоя могло бы приводить к многослойной пленке цезия на поверхности CsAu, выход ЭСД атомов Cs после достижения максимума при $n_{Cs} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ плавно спадает до уровня шума при $n_{Cs} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Уменьшение выхода ЭСД атомов Cs при 160 К с ростом концентрации цезия в системе свидетельствует об изменении свойств поверхности во время охлаждения, которое, вероятно, связано с металлизацией поверхности, вызванной образованием многослойного покрытия цезия на слое CsAu вместо монослойного покрытия при 300 К. Нагрев системы до 300 К снова возвращает зависимость $q(n_{Cs})$ к кривой 1 на рис. 1, а новое охлаждение до 160 К опять приводит к кривой 2 на рис. 1. Эта обратимость зависимости $q(n_{Cs})$ при изменении температуры от 300 до 160 К и обратно означает, что количество атомов Cs в системе не меняется в том интервале значений n_{Cs} , при котором наблюдается переход от кривой 1 к кривой 2 и обратно. Следовательно, при 300 К нет десорбции атомов Cs, иначе не было бы наблюдаемой обратимости кривых. Цезий при его напылении поверх монослоя цезия при 300 К уходит в пленку CsAu, оставляя монослой цезия на поверхности, а при охлаждении системы до 160 К снова оказывается на поверхности. Это уменьшает время жизни возбуждения за счет металлизации поверхности и приводит к падению выхода ЭСД атомов Cs при 160 К. Утолщение слоя золота на вольфраме от $\Theta_{Au} = 2$ ($t_{Au} = 600$ s) до $\Theta_{Au} = 3$ ($t_{Au} = 900$ s) приводит зависимость $q(n_{Cs})$ к кривой 3 на рис. 1. Здесь максимум сдвигается в сторону больших значений n_{Cs} , скорость спада $q(n_{Cs})$ с ростом n_{Cs} уменьшается, а интервал обратимости кривых 1 и 3 на рис. 1 растет.

При адсорбции же натрия на поверхность вольфрама, покрытую двумя монослоями золота, характер зависимости $q(n_{Na})$ одинаков при 300 и 160 К (рис. 2): после достижения максимума при монослойном покрытии натрием полупроводника NaAu $n_{Na} = 2n_{Na}^{ML}$ ($n_{Na}^{ML} = 0.83 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ [22]) наблюдается спад $q(n_{Na})$, который в работе [1] мы связывали с образованием при 300 К многослойной пленки натрия на слое NaAu [6]. По аналогии со случаем натрия мы полагаем, что зависимость $q(n_{Cs})$ (рис. 1, кривая 2) при 160 К объясняется образованием многослойного покрытия цезия на слое полупроводника CsAu. Но при 300 К цезий быстрее растворяется в слое CsAu, чем натрий в слое NaAu [15,23].

В работе [3] показано, что ЭР атомов Cs при 300 К имеют один широкий колоколообразный пик с максимумом $E_m \sim 0.37$ eV, который при 160 К распадается

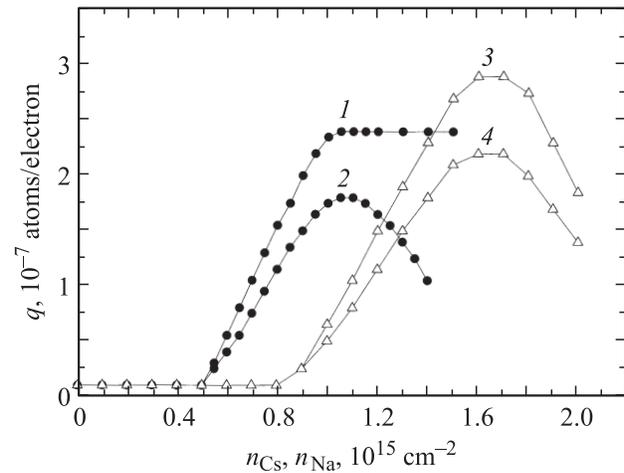


Рис. 2. Выход атомов Cs (1, 2) и Na (3, 4) при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 300 (1, 3) и 160 К (2, 4) в зависимости от концентрации адсорбированного цезия n_{Cs} и натрия n_{Na} для энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

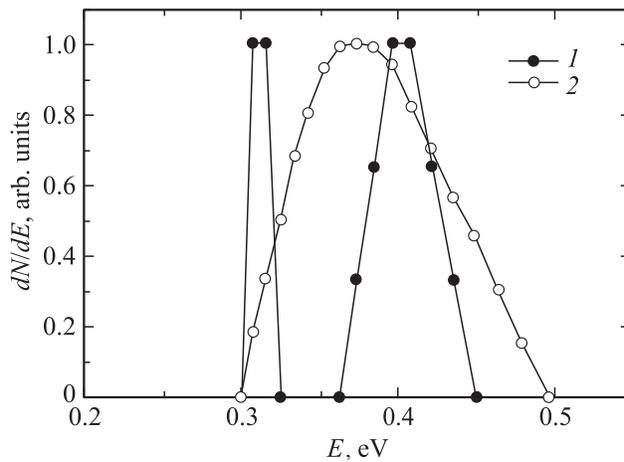


Рис. 3. Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, для температур подложки 160 (1) и 300 К (2). Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

на два пика (рис. 3): широкий высокоэнергетический (ВЭ) пик с максимумом $E_m^{HE} \sim 0.41$ eV и узкий низкоэнергетический (НЭ) пик с максимумом $E_m^{LE} \sim 0.31$ eV. На основе различной зависимости этих пиков от количества напыляемого цезия или золота в работе [3] нами было высказано предположение, что широкий ВЭ-пик обусловлен ЭСД атомов Cs из монослоя цезия на поверхности соединения CsAu, а узкий НЭ-пик — ЭСД атомов Cs из слоя самого соединения CsAu. На рис. 4 показана зависимость выхода ЭСД от энергии электронов в каждом из этих двух каналов ЭСД для системы, состоящей из одного слоя соединения CsAu на поверхности Au/W и монослоя цезия на слое CsAu. При энергии электронов 64 eV выход ЭСД для ВЭ-пика примерно в 4.4 раза больше, чем для НЭ-пика. На рис. 5

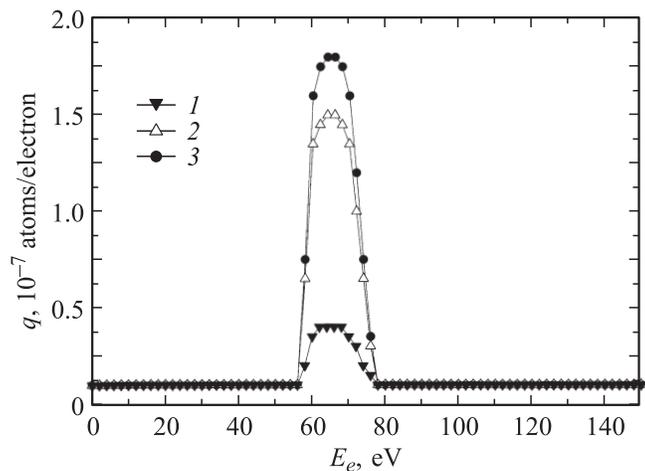


Рис. 4. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при 160 К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов для НЭ-пика ЭР (1), для ВЭ-пика ЭР (2), а также полный выход (3).

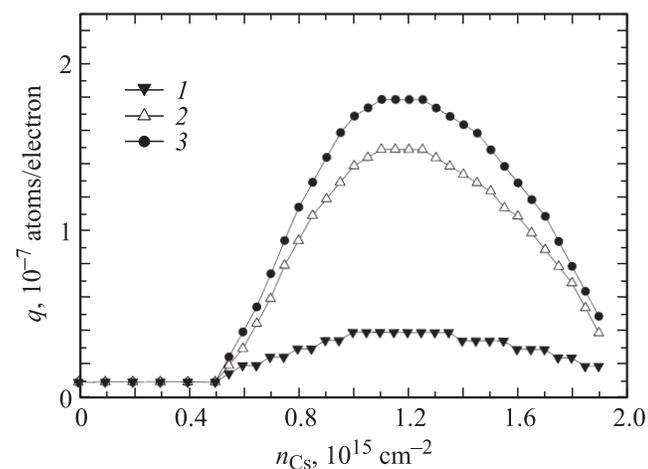


Рис. 5. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого тремя монослоями золота, при 160 К в зависимости от концентрации адсорбированного цезия для НЭ-пика ЭР (1), для ВЭ-пика ЭР (2), а также полный выход (3). Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.

приведена зависимость выхода ЭСД атомов Cs от n_{Cs} в двух каналах ЭСД для подобной системы, но при большей концентрации напыленного золота ($t_{Au} = 900$ s вместо $t_{Au} = 600$ s на рис. 4). Здесь отношение выхода ЭСД атомов Cs для ВЭ-пика к выходу ЭСД атомов Cs для НЭ-пика в максимуме, соответствующем двум слоям полупроводника CsAu между монослоем цезия и Au/W, равно примерно 4.7, что несколько больше, чем при одном слое на рис. 4. В таком же соотношении находятся и скорости роста в этих каналах ЭСД на начальном этапе образования сплава CsAu при $n_{Cs} > 0.5 \cdot 10^{15}$ at/cm². Спад выхода атомов Cs после максимума при $n_{Cs} > 1.2 \cdot 10^{15}$ at/cm² тоже происходит одновременно в обоих каналах ЭСД. Так как ЭСД в обо-

их каналах идет с одних и тех же участков поверхности Cs/CsAu, из рис. 4 и 5 следует, что вероятность выхода ЭСД атомов Cs из монослоя цезия примерно в 4.5 раза больше, чем из слоя полупроводника.

Рис. 6 показывает, что ЭР атомов Cs при 300 К с ростом n_{Cs} сдвигаются в сторону низких энергий, и этот сдвиг продолжается даже при концентрации цезия больше монослойной, $n_{Cs} = 1.25 \cdot 10^{15}$ at/cm², когда выход $q(n_{Cs})$ при 300 К (рис. 1) с ростом n_{Cs} остается постоянным, характерным для монослоя цезия на CsAu. Это означает, что монослой цезия на CsAu остается верхним слоем системы и при количестве напыленного цезия, превышающем на $\Delta n_{Cs} = 0.25 \cdot 10^{15}$ at/cm² необходимое количество для образования монослоя цезия на слое CsAu. Этот добавочный цезий, вероятно, уходит

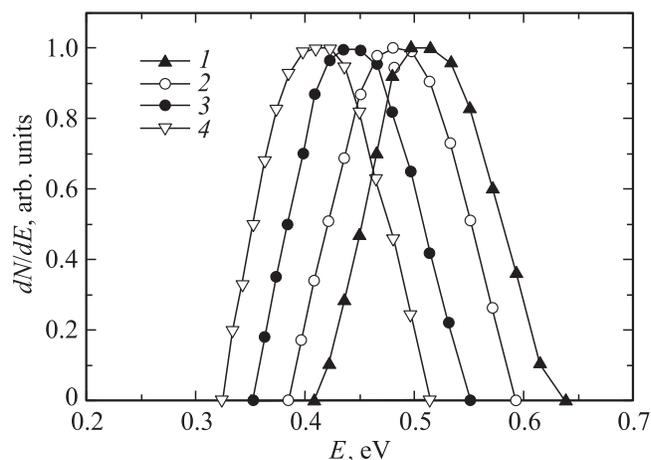


Рис. 6. Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 300 К для различных концентраций цезия. n_{Cs} , 10^{15} at/cm²: 1 — 0.6, 2 — 0.75, 3 — 1.0, 4 — 1.25. Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.

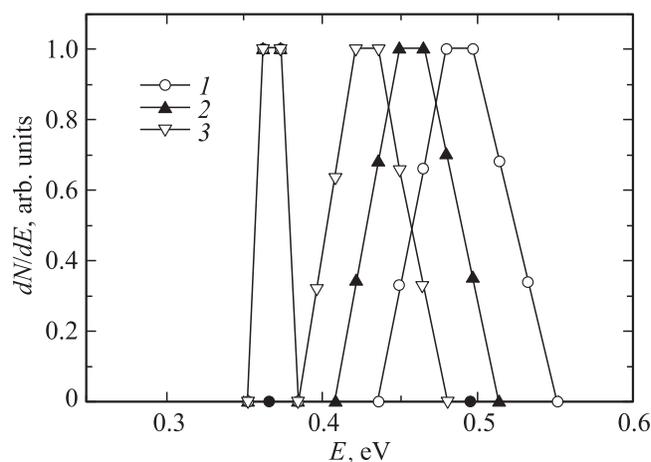


Рис. 7. Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 160 К для различных концентраций цезия. n_{Cs} , 10^{15} at/cm²: 1 — 0.75, 2 — 1.0, 3 — 1.25. Энергия бомбардирующих электронов 64 эВ.

в объем соединения, даже если соединение состоит всего из одного слоя CsAu. Из рис. 7 видно, что сдвиг ЭР с ростом n_{Cs} на рис. 6 обеспечивается сдвигом только ВЭ-пика. На положение НЭ-пика количество напыленного цезия не влияет как во время роста полупроводникового соединения под монослоем цезия ($n_{Cs} \leq 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm²), так и при напылении добавочного цезия после заполнения первого слоя CsAu при $n_{Cs} > 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm².

На рис. 8–11 представлены результаты измерений выхода ЭСД и ЭР атомов Cs, полученные после выдержки слоистой системы Cs/CsAu/Au/W при повышенной температуре $T_H > 300$ К, в зависимости от времени

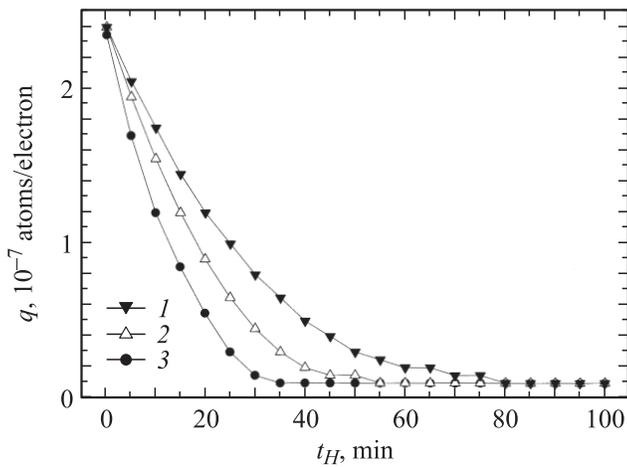


Рис. 8. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, при 300 К в зависимости от времени нагрева подложки для температур нагрева 320 (1), 360 (2) и 400 К (3). Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

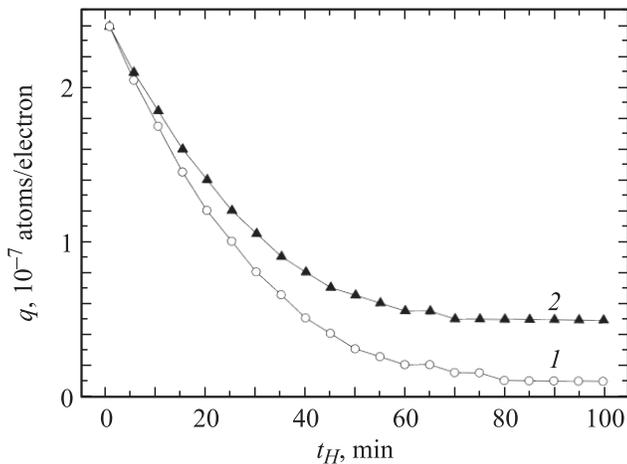


Рис. 9. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия (1), а также пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия (2), при 300 К в зависимости от времени нагрева подложки для температуры нагрева 320 К. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

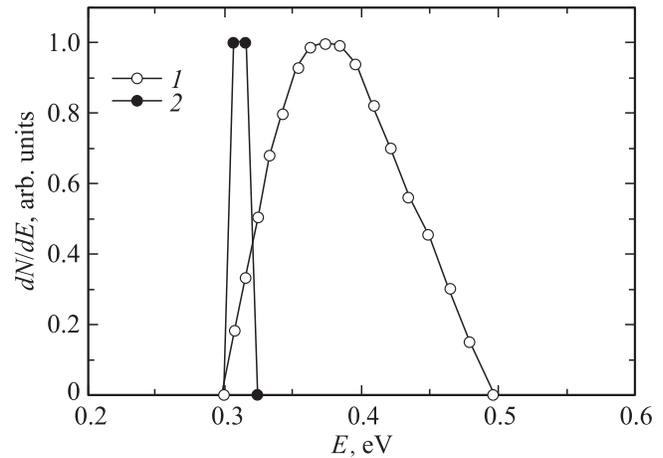


Рис. 10. Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, при 300 К до (1) и после (2) нагрева подложки при 320 К в течение 80 min. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

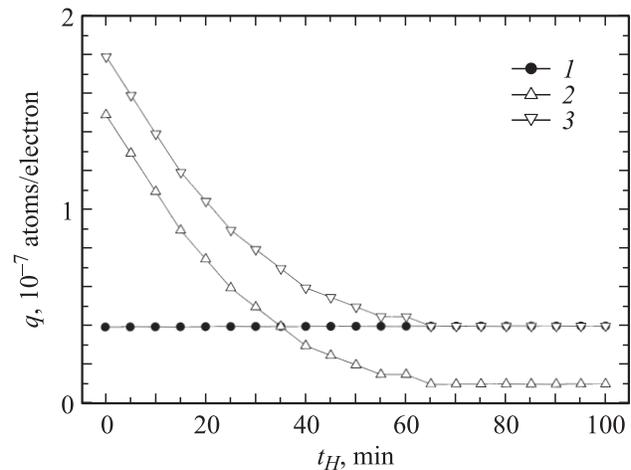


Рис. 11. Выход атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого пятью монослоями золота и пятью монослоями цезия, при 160 К в зависимости от времени нагрева подложки для температуры нагрева 320 К. 1 — выход для НЭ-пика ЭР, 2 — выход для ВЭ-пика ЭР, 3 — полный выход. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

нагрева t_H . Эти измерения проводились следующим образом.

1) При 300 К на поверхности вольфрама напылением заданного количества золота и цезия формировалась слоистая система Cs/CsAu/Au/W.

2) Температура поверхности поднималась до величины T_H (320, 360, 400 К), и при данной температуре система выдерживалась заданное время нагрева t_H , например 5 min.

3) Прогретая поверхность охлаждалась до 300 или 160 К, после чего при 300 или 160 К проводились измерения выхода и ЭР атомов Cs.

4) Поверхность вольфрама очищалась от адсорбата (Cs, Au), и первоначальная слоистая система Cs/CsAu/Au/W формировалась заново. После этого при той же температуре T_H система выдерживалась следующее заданное время нагрева t_H , например 10 min, и т.д.

В результате для каждой слоистой системы Cs/CsAu/Au/W с заданными концентрациями золота и цезия определялась зависимость $q(T_H, t_H)$.

Из рис. 8 видно, что выход $q(T_H, t_H)$ для одного слоя CsAu между монослоем цезия и слоем Au/W быстро уменьшается с ростом времени нагрева t_H , и происходит это тем быстрее, чем выше температура нагрева T_H . Спад выхода ЭСД атомов Cs до уровня шума происходит за времена $t_0(T_H) = 80, 55, 35$ min для $T_H = 320, 360, 400$ К соответственно. Данный спад не подчиняется экспоненциальному закону, так как одновременно идет слет монослоя цезия и десорбция примесных атомов Cs из CsAu [5]. В работе [5] показано, что в слое CsAu всегда существуют примесные атомы Cs.

На рис. 9 сравнивается спад выхода ЭСД атомов Cs со временем t_H при $T_H = 320$ К для систем из монослоя цезия на одном слое (кривая 1) и на четырех слоях (кривая 2) полупроводника CsAu на поверхности Au/W. Выход ЭСД атомов Cs за времена нагрева $t_H = 70-80$ min стремится к насыщению для четырех слоев соединения CsAu и выходит на уровень шума в случае одного слоя CsAu.

Изменение ЭР атомов Cs после достижения насыщения выхода (рис. 9, кривая 2) показано на рис. 10. Видно, что широкий в начальный момент нагрева пик ЭР, включающий в себя выход ЭСД атомов Cs как из слоя сплава CsAu, так и из монослоя цезия, после отжига системы при 320 К в течение 80 min превращается в узкий НЭ-пик ЭР, соответствующий выходу атомов Cs из слоя CsAu. Это означает, что весь монослой цезия на CsAu к этому времени исчез, подтверждая тем самым результаты работ [5,6], в которых при $T \geq 320$ К начиналась десорбция атомов Cs из монослоя цезия на CsAu.

На рис. 11 приведено уменьшение выхода атомов Cs в ВЭ- и НЭ-каналах ЭСД при 160 К с ростом времени нагрева в случае адсорбции монослоя цезия на четырех слоях CsAu на поверхности Au/W. Видно, что выход атомов Cs в ВЭ-пике, т.е. из монослоя цезия (рис. 11, кривая 2), с ростом времени нагрева уменьшается до уровня шума примерно за 65 min, а выход в НЭ-пике, соответствующий ЭСД атомов Cs из четырехслойного соединения CsAu (рис. 11, кривая 1), остается практически постоянным в течение времени нагрева. Это означает, что в течение $t_H = 100$ min нагрева полупроводниковое покрытие CsAu не изменяет своей структуры даже после десорбции покрывающего его монослоя цезия. Температура нагрева 320 К недостаточна для разрушения соединения CsAu.

Согласно работам [4-6], распад связей Cs-Au в пленке соединения CsAu начинается лишь при $T_H \geq 400$ К.

Эта температура гораздо ниже, чем температура распада объемного CsAu [5]. Например, расплав CsAu и при 863 К образует стабильный жидкий сплав [24,25]. В работе [5] отмечаются два фактора, которые могут объяснить эту относительно низкую стабильность пленок CsAu: 1) структурная дефектность и недостаток толщины пленки; 2) высокая летучесть цезия в условиях ультравысокого вакуума.

4. Обсуждение результатов

Постоянство выхода ЭСД атомов Cs при 300 К с ростом концентрации цезия свыше $n_{Cs} \geq 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm² (рис. 1, кривая 1) в работе [3] мы объясняли тем, что при 300 К цезий не адсорбируется на монослой цезия. Однако спад выхода ЭСД атомов Cs после охлаждения этой же поверхности до 160 К при $n_{Cs} > 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm² (рис. 1, кривая 2) означает, что при 160 К вблизи поверхности образовался металлизированный слой за счет избыточного цезия, поглощенного поверхностью при 300 К. Новый нагрев до 300 К разрушает этот слой. На поверхности снова остается монослой цезия, и зависимость $q(n_{Cs})$ снова описывается кривой 1 на рис. 1. Обратимость кривых 1 и 2 на рис. 1 при изменении температуры от 300 до 160 К и обратно показывает, что количество поглощенного системой цезия для каждого значения n_{Cs} остается неизменным. Но при этом постоянство выхода при $n_{Cs} \geq 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm² (рис. 1, кривая 1) означает, что на поверхности при 300 К остается монослой цезия, даже если концентрация цезия, адсорбированного поверх сплава CsAu, больше монослоя. Это означает, что лишний цезий уходит в слой полупроводника CsAu при 300 К, а при 160 К снова появляется вблизи поверхности. Куда уходит добавочный цезий при 300 К? В работах [4,5,10] показано, что структура полупроводника CsAu соответствует соотношению концентраций цезия и золота 1:1. Так как полупроводниковые свойства при напылении больших количеств цезия сохраняются при 300 К (иначе бы выход атомов Cs уменьшался), возникает предположение, что добавочный цезий уходит сквозь соединение CsAu к поверхности Au/W, на которой напылено два монослоя золота $n_{Au} = 2.0 \cdot 10^{15}$ at/cm². Из них один монослой золота связан с атомами вольфрама, концентрация которых на поверхности W(100) равна $n_W = 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm², а половина второго монослоя золота связана с атомами цезия из одного слоя сплава CsAu, так что на поверхности Au/W несвязанной остается еще половина монослоя золота. Возможно, добавочный цезий, диффундирующий при 300 К сквозь слой цезия и CsAu, вступает в химическое взаимодействие с лишними атомами золота или как-то притягивается к слою золота и оказывается между слоем CsAu и слоем Au/W. При низкой температуре эти атомы снова выходят на поверхность за счет низкой свободной энергии сегрегации цезия [5] и малой растворимости цезия в CsAu при 160 К.

В работе [5] на основе анализа термодесорбционных спектров для системы Cs/CsAu/Au/Ru было установлено, что если слой CsAu образован при $T \leq 250$ К, то при 320 К избыточный цезий десорбируется из слоя CsAu. Данные фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) в работе [5] также свидетельствуют о том, что в указанной системе имеется донорная зона ниже края зоны проводимости, образованная избыточным цезием. Это делает сплав CsAu *n*-полупроводником.

Рис. 1 показывает, что в нашем случае избыточный цезий при понижении температуры до 160 К концентрируется вблизи поверхности, металлизировав ее и уменьшая выход ЭСД атомов Cs [21]. Если слой золота на вольфраме увеличить с двух до трех монослоев ($t_{Au} = 900$ s), то избыточный цезий растворяется в более толстом слое CsAu, его концентрация уменьшается, и при 160 К плотность металлизированного слоя у поверхности при том же количестве цезия n_{Cs} , что и для $t_{Au} = 600$ s, уменьшается. Поэтому выход атомов Cs на кривой 3 (рис. 1) спадает с ростом n_{Cs} медленнее, чем на кривой 2 (рис. 1).

Ступеньки на кривой 4 (рис. 1) при напылении трех слоев золота ($t_{Au} = 900$ s) связаны с тем, что атомы Cs, напыляемые поверх монослоя цезия при 300 К, образуют соединение CsAu не только с первым слоем золота под монослоем цезия, но и со вторым — за счет диффузии сквозь уже образованные участки CsAu в первом случае. Поэтому при $n_{Cs} > 1.0 \cdot 10^{15}$ at/cm² ($\approx 2n_{Cs}^{ML}$) в случае $t_{Au} = 900$ s первый слой CsAu под монослоем цезия полностью заполняется лишь одновременно с окончанием образования второго слоя CsAu при $n_{Cs} = 1.5 \cdot 10^{15}$ at/cm² ($\approx 3n_{Cs}^{ML}$), что и видно на кривой 4 (рис. 1), когда $q(n_{Cs})$ выходит на плато.

Изучение термодесорбции атомов Cs из системы Cs/CsAu/Au/W в работе [6], так же как и термодесорбции атомов Cs из слоев CsAu, нанесенных на Ru [5], показало, что с ростом температуры сначала десорбируются атомы Cs из монослоя цезия, а при более высоких температурах уходят атомы Cs из разрушающегося сплава CsAu, оставляя Au на вольфраме. Рис. 4 и 5 также демонстрируют, что при ЭСД выход атомов Cs из монослоя цезия и скорость его роста до максимума с ростом n_{Cs} примерно в 4.5 раза больше, чем из слоя CsAu.

В работах [1–3] мы предложили следующий механизм ЭСД атомов Cs из систем ЦМ/Au/W (рис. 12). Резонансная зависимость выхода от энергии электронов (рис. 4) возникает в результате образования экситона при возбуждении остоного электрона $5p$ Au в пик плотности зоны проводимости, образованный гибридизацией орбиталей $6s$ Au и $6s$ Cs (или $3s$ Na) в антисвязанном состоянии (связанное состояние $6s$ Au + $6s$ Cs образует верх валентной зоны) [11]. Уровень экситона ϵ_{exc} в кулоновском поле остоной дырки опускается ниже уровня Ферми E_F , что локализует экситон и обеспечивает резонансный характер возбуждения и резонансное поведение выхода ЭСД. Возникновение резонансного

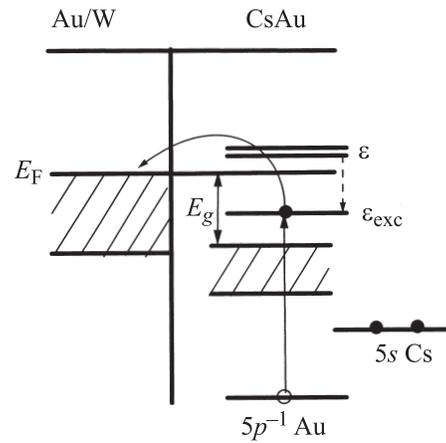


Рис. 12. Схема электронных переходов в системе Cs/CsAu/Au/W. E_g — запрещенная зона соединения CsAu.

пика в ФЭС при образовании остоного экситона было доказано в работе [26] с помощью расчета спектров ФЭС в соединениях лантана. В этих расчетах было показано, что вероятность экситонного поглощения примерно в 50 раз выше, чем при возбуждении остоного электрона в зону проводимости, т.е. при ионизации остоного электрона. Оже-нейтрализация остоной дырки возвращает уровень ϵ_{exc} и его электрон в зону проводимости (рис. 12). Этот двухступенчатый процесс возбуждения остоного электрона в зону проводимости через образование экситона и его распад может иметь более высокую вероятность, чем прямое возбуждение остоного электрона в зону проводимости [27]. Такое объяснение чисто резонансного характера выхода ЭСД было предложено в работе [28]. В зону проводимости переходят также Оже-электроны, образованные при нейтрализации остоной дырки.

Свободные электроны могут быть захвачены или ионом цезия в монослое цезия, что дает выход ЭСД в ВЭ-пике ЭР на рис. 4 и 5, или молекулой CsAu полупроводника, что вызывает диссоциацию молекулы и появление нейтральной частицы Cs⁰ (dissociation attachment), которая обеспечивает вклад во второй канал ЭСД с выходом в НЭ-пике ЭР на рис. 4 и 5. Меньшая вероятность выхода атомов Cs из полупроводника CsAu, чем из монослоя цезия, возможно, связана с тем, что возникший из молекулы CsAu атом Cs сначала переходит в монослой (или проходит сквозь него), а уже потом слетает. Это замедляет процесс десорбции во втором канале.

Уменьшение доли НЭ-пика в выходе ЭСД атомов Cs с увеличением толщины слоя золота при $t_{Au} = 900$ s (рис. 5) связано, вероятно, с уменьшением площади сплава непосредственно под монослоем цезия за счет роста второго слоя сплава. Это означает, что НЭ-пик образуется при ЭСД атомов Cs в результате распада главным образом первого слоя сплава CsAu под монослоем цезия.

Смещение ВЭ-пика в ЭР атомов Cs с ростом n_{Cs} в сторону низких энергий (рис. 6 и 7) мы ранее [1–3]

объясняли увеличением расстояния между монослоем цезия и поверхностью строящегося под ним слоя сплава CsAu при $n_{Cs} > 0.5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Теперь из рис. 6 и 7 видим, что этот сдвиг продолжается и после заполнения первого слоя сплава, т.е. при $n_{Cs} > 1.0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. При этом зависимость выхода ЭСД от n_{Cs} на рис. 1 не меняется: выход не зависит от n_{Cs} и остается таким же, как и при монослое цезия на слое CsAu. Рис. 7 показывает, что при $n_{Cs} = 1.25 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ($\Theta_{Cs} > 2 \text{ ML}$) и $T = 160 \text{ K}$ сдвиг ЭР в меньшие энергии определяется сдвигом только ВЭ-пика, характерного для монослоя цезия, а положение НЭ-пика остается прежним. Это может означать, что адсорбция добавочного цезия после завершения строительства слоя CsAu не меняет структуру слоев Cs и CsAu, но сказывается на уменьшении выхода ЭСД при 160 К и $n_{Cs} > 1.0 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, связанного с увеличением толщины металлического слоя на поверхности. В работах [5,29] показано, что при 300 К примесные атомы Cs в слое CsAu приводят к появлению примесной электронной зоны ниже E_F . Рис. 1, 6, 7 демонстрируют, что в спектре ЭСД наличие этой зоны никак не проявляется. ЭСД по-прежнему осуществляется по двум упомянутым выше каналам десорбции цезия, и рост числа примесных атомов Cs в CsAu приводит к смещению ЭР атомов Cs в сторону меньших энергий, т.е. так же отодвигает монослой цезия от CsAu, как и рост слоя CsAu при $n_{Cs} > 0.5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

Рис. 8–11 демонстрируют изменения выхода и ЭР атомов Cs в результате отжига рассматриваемой системы при $T_H > 300 \text{ K}$. Рис. 8 показывает, что после выдержки системы при повышенной температуре выход ЭСД уменьшается с ростом времени и температуры отжига. Это уменьшение происходит, скорее всего, за счет десорбции атомов Cs из монослоя цезия. Температура отжига 320 К еще недостаточна для разрушения полупроводникового слоя CsAu [5], поэтому после десорбции всего цезия из монослойного покрытия ($t_H \geq 80 \text{ min}$) на поверхности Au/W при $t_{Au} = 1500 \text{ s}$ остается слой CsAu. Это подтверждается рис. 10, из которого видно, что после отжига при 320 К в течение 80 min в ЭР атомов Cs в случае $t_{Au} = 1500 \text{ s}$ остается лишь один НЭ-пик, характерный для ЭСД атомов Cs из слоя полупроводника. После десорбции монослоя цезия ($t_H \geq 80 \text{ min}$) поток атомов Cs из четырехслойного сплава (рис. 9, кривая 2) при 320 К выходит на плато, а при одном слое CsAu (рис. 9, кривая 1) уменьшается до уровня шума. Плато на кривой 2 (рис. 9) означает, что выход атомов Cs при ЭСД идет из верхнего слоя CsAu, который остается неизменным при 320 К. Это согласуется с результатами работы [5], где утверждается, что разрушение соединения CsAu начинается лишь при $T_H \geq 400 \text{ K}$.

Таким образом, проведенные нами опыты по влиянию отжига системы Cs/CsAu/Au/W и увеличению количества напыляемых золота и цезия позволяют уточнить наши предположения о механизме ЭСД атомов Cs из такой системы.

1) В основном подтверждается предложенная нами ранее в работе [3] модель двух каналов ЭСД ато-

мов Cs — из монослоя цезия, адсорбированного на сплаве CsAu, и из сплава CsAu на поверхности Au/W.

2) Показано, что атомы Cs, напыляемые поверх уже сформированной слоистой системы, состоящей из монослоя цезия на слое полупроводника CsAu, образованного на поверхности вольфрама, покрытого золотом, при 300 К проникают сквозь монослой цезия в объем, не меняя с ростом n_{Cs} выход ЭСД атомов Cs. Это свидетельствует о сохранении при этом как монослоя цезия на CsAu, так и полупроводниковых свойств CsAu. Но при 160 К проникшие при 300 К в объем атомы Cs диффундируют к поверхности, что металлизует приповерхностный слой и уменьшает выход ЭСД атомов Cs с ростом n_{Cs} (рис. 1).

Однако после заполнения слоя CsAu примесными атомами Cs до величины их предельной растворимости в объеме $n_c(300 \text{ K})$ система, вероятно, так меняет свою структуру, что добавочно напыляемые атомы Cs отражаются от поверхности монослоя цезия, а слой CsAu с примесными атомами Cs сохраняет полупроводниковые свойства и при $n_{Cs} = n_c(300 \text{ K})$. В противном случае добавочное напыление цезия без отражения приводило бы к росту толщины слоя цезия на поверхности (проникновение внутрь при $n_{Cs} > n_c(300 \text{ K})$ уже невозможно) и к спаду зависимости $q(n_{Cs})$ при 300 К до уровня шума с ростом n_{Cs} за счет металлизации поверхности. Но подобного на рис. 1 не наблюдается: выход ЭСД атомов Cs при 300 К (кривая 1) остается постоянным вплоть до $n_{Cs} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\Theta_{Cs} = 4 \text{ ML}$).

3) Показано, что отжиг при 320 К приводит к разрушению сначала монослоя цезия, а затем и слоя CsAu, если это один слой полупроводника. При многослойном полупроводнике уменьшение выхода ЭСД атомов Cs прекращается после исчезновения монослоя цезия. Термическое разрушение толстого слоя CsAu при 320 К не происходит.

4) Сравнение кривых отжига $q(T_H, t_H)$ для систем Na/Na_xAu_y/Au/W (рис. 7, кривая 1 в [1]) и Cs/CsAu/Au/W (рис. 8) показало, что при $T_H = 400 \text{ K}$ и $t_H = 30 \text{ min}$ выход ЭСД атомов Na в первой системе уменьшается лишь на 10%, тогда как выход ЭСД атомов Cs во второй системе спадает практически до уровня шума. Соединение Na_xAu_y устойчивее по отношению к нагреву, что согласуется и с литературными данными [6,23].

Итак, в работе получены новые сведения о зависимости выхода ЭСД атомов Cs из системы Cs/CsAu/Au/W от концентрации напыляемого цезия при уменьшении температуры поверхности от 300 до 160 К, показывающие существенное изменение электронной структуры поверхности — от полупроводниковой при 300 К до металлической при 160 К — при больших концентрациях напыляемого на поверхность цезия ($> 2 \text{ ML}$).

Высказано предположение, что при больших концентрациях напыляемых на поверхность атомов Cs, превышающих их предельную растворимость n_c в слое CsAu на поверхности вольфрама, $n_{Cs} > n_c$, при 300 К возможно отражение потока атомов Cs от монослоя

цезия на поверхности CsAu, которое отсутствует при $n_{Cs} < n_c$.

Показано, что при многослойном покрытии вольфрама золотом и цезием отжиг системы при 320 К в течение 80 min удаляет верхний монослой цезия, но оставляет слой CsAu на вольфраме, покрытом золотом.

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **50**, 1524 (2008).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **51**, 393 (2009).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **51**, 1017 (2009).
- [4] M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl. Thin Solid Films **203**, 131 (1991).
- [5] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kühn, T.K. Sham. Surf. Sci. **293**, 260 (1993).
- [6] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **48**, 2217 (2006).
- [7] W.E. Spicer, A.H. Sommer, J.G. White. Phys. Rev. **115**, 57 (1959).
- [8] G.K. Wertheim, C.W. Bates, D.N.E. Buchanan. Solid State Commun. **30**, 473 (1979).
- [9] F. Hensel. Adv. Phys. **28**, 555 (1979).
- [10] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar. Phys. Rev. B **29**, 6481 (1984).
- [11] A. Neumann, S.L.M. Schroeder, K. Christmann. Phys. Rev. B **51**, 17 007 (1995).
- [12] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. Surf. Sci. **341**, 62 (1995).
- [13] R.E. Watson, M. Weinert. Phys. Rev. B **49**, 7148 (1994).
- [14] Э.Я. Зандберг, М.В. Кнатько, В.И. Палеев, И.Д. Пелехатый, М.М. Сущих. Письма в ЖТФ **21**, 19, 15 (1995).
- [15] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. ЖТФ **68**, 10, 108 (1998).
- [16] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 570.
- [17] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **29**, 1740 (1987).
- [18] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [19] E. Bauer, T. Bonczek, H. Porra, G. Todd. Surf. Sci. **53**, 87 (1975).
- [20] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов, Б.К. Медведев, Б.В. Якшинский. ФТТ **20**, 1334 (1978).
- [21] V.N. Ageev. Progr. Surf. Sci. **47**, 55 (1994).
- [22] В.К. Медведев. Автореф. докт. дис. ИФ АН УССР, Киев (1982).
- [23] M.V. Knat'ko, V.I. Paleev, E.Ya. Zandberg. Phys. Low-Dim. Struct. **7/8**, 27 (1996).
- [24] B.P. Elliott. Constitution of binary alloys. First supplement. McGraw Hill, N.Y. (1965). P. 86, 87, 92–94, 101.
- [25] H. Hoshino, R.W. Schmutzler, F. Hensel. Phys. Lett. A **51**, 7 (1975).
- [26] A. Mori, Y. Kayanuma, A. Kotani. Progr. Theor. Phys. Suppl. **106**, 75 (1991).
- [27] Н. Мотт, Р. Генри. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, М. (1950). 304 с.
- [28] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **45**, 929 (2003).
- [29] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. Письма в ЖТФ **24**, 10, 48 (1998).