

УДК 537.533

**СПЕКТРОСКОПИЯ
ИСТИННО-ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
С УГЛОВЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ ВОЛЬФРАМА
С ПОНИЖЕННОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА**

В. В. Кораблев, Ю. А. Кудинов, М. Ш. Сугаипов

С применением нового метода выделения тонкой структуры (ТС) спектров медленных вторичных электронов с угловым разрешением (СМВЭУР) изучены СМВЭУР для систем W (110)—Cs, W (110)—O—Cs. Показано, что ТС СМВЭУР при покрытиях Cs вплоть до оптимального по работе выхода определяется зонной структурой подложки. Наличие монокатомного слоя O ослабляет влияние Cs на проявление зонной структуры W в СМВЭУР. При покрытиях Cs, больших оптимального ТС, СМВЭУР определяется другими механизмами.

1. Взаимосвязь между спектрами медленных вторичных электронов с угловым разрешением (СМВЭУР) и зонной структурой (ЗС) кристаллов, установленная в ряде исследований [1], дает возможность применить эти спектры для изучения энергетического строения приповерхностной области твердых тел. В [2-5] показано, каким образом наличие адсорбционной сверхрешетки видоизменяет спектры [2, 3] и дисперсию спектральных особенностей [4, 5], что позволяет использовать СМВЭУР и для анализа систем адсорбат—подложка. Однако информация в этой области крайне ограничена. В частности, остается открытым вопрос о возможности применения спектроскопии медленных вторичных электронов с угловым разрешением для получения сведений об электронном строении систем адсорбат—подложка, имеющих частично нарушенную упорядоченность структуры поверхности. В настоящее время имеются некоторые данные об изменении энергетического строения связанных электронных состояний в процессе формирования на поверхностях металлов покрытий, понижающих работу выхода $e\phi$ [6, 7], но такие сведения для состояний с энергией выше уровня вакуума отсутствуют. На основании анализа СМВЭУР отмеченную информацию можно получить. Однако прежде необходимо выяснить возможность наблюдения тонкой структуры (ТС) СМВЭУР в условиях структурного беспорядка поверхности, вносимого покрытием, снижающим $e\phi$, и обуславливающего резкий рост фона некогерентно-рассеянных электронов.

В настоящей работе предложен новый метод выделения ТС СМВЭУР в условиях большого фона, обусловленного некогерентно-рассеянными электронами, и рассмотрены результаты исследований изменения энергетического строения приповерхностной области W в процессе формирования покрытий Cs и O—Cs, полученные с использованием этого метода.

2. Рассмотрим примененный нами метод выделения ТС СМВЭУР. Некогерентное рассеяние электронов на поверхности твердого тела приводит к тому, что они выходят в вакуум под случайными углами эмиссии. Поэтому в формировании СМВЭУР в каждом выбранном направлении участвуют электроны, которые, согласно закону сохранения тангенциальной компоненты k_{\parallel} волнового вектора, должны эмиттироваться во всевозможных других направлениях. Эти электроны обуславливают фоновую

составляющую спектров, которая, таким образом, должна быть близка по форме к спектру вторичных электронов (ВЭ), усредненному по всевозможным углам эмиссии или зарегистрированному при угле сбора ВЭ, равному $2\Pi_{\text{ср}}$.

Конструкция экспериментального прибора, используемого нами [8], позволяет одновременно регистрировать СМВЭУР и спектры ВЭ, эмитируемые во всю обратную полусферу (при угле сбора $2\Pi_{\text{ср}}$). Записывая разность между этими спектрами (при этом интегральный спектр ВЭ берется с весом, который можно изменять в ходе эксперимента; рис. 1), производим автоматическое вычитание некогерентного фона СМВЭУР и выделяем ТС этих спектров при наличии большого фона. Такой метод

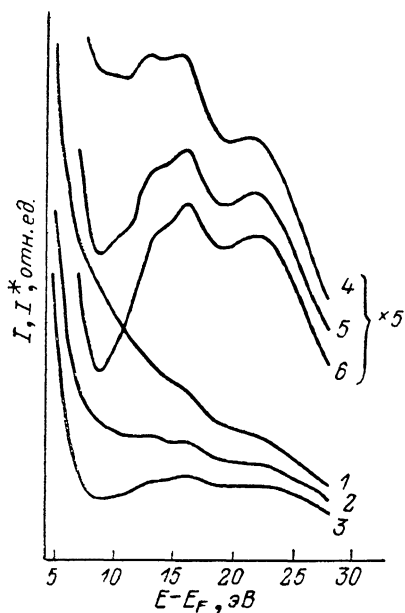


Рис. 1. СМВЭУР для системы W—Cs без вычитания (1) и с вычитанием каскадного фона, взятого с различным весом (2—6).

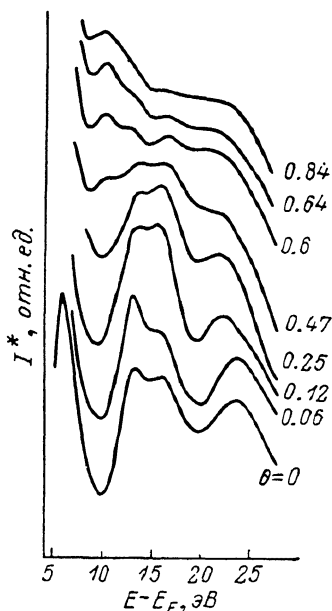


Рис. 2. СМВЭУР с вычитанием фона для системы W—Cs с различными покрытиями θ цезия.

позволил производить восстановление (выделение) когерентной части СМВЭУР даже в тех случаях, когда она составляет единицы процентов от некогерентного фона. Преимущества этого метода по сравнению с дифференцированием спектров, используемых для выделения ТС, очевидны: он не вызывает «размножения» пиков ТС и усложнения интерпретации спектров, ослабляет каскадный пик, который при дифференцировании спектра, напротив, обостряется.

Объектами исследования в настоящей работе служили системы W (110)—Cs и W (110)O—Cs, представляющие большой практический интерес. Контроль поверхности исследуемых объектов в ходе экспериментов производился методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Нанесение Cs на поверхность подложек (W и W—O) проводилось при комнатной температуре T . Система W—O получалась отжигом W (110) при $T=1200$ К в атмосфере O_2 и представляла монокристаллический слой кислорода на поверхности W (110), характеризующийся поверхностной сверхрешеткой, описанной в [9], которая четко регистрировалась с помощью ДМЭ.

3. На рис. 1 приведены СМВЭУР для системы W—Cs, полученные без вычитания фона и при вычитании его с различным весом. Видно, что процедура вычитания позволила четко выявить ТС спектров. Важно отметить,

что изменение веса вычитаемого фона не влияет на энергетическое положение и ширину ТС спектров.

Результаты, полученные для различных степеней покрытия Θ Cs на поверхностях W (110) и W (110)—O, представлены на рис. 2, 3.¹ В обоих случаях ТС, присущая исходной поверхности W, ослабляется с ростом Θ , что сопровождается снижением контраста картин ДМЭ. Однако ТС СМВЭУР не исчезает полностью вплоть до достижения оптимальных по $e\varphi$ покрытий Cs— $\Theta_{\text{опт}}$.

При $\Theta=0.5$ на СМВЭУР для системы W—Cs появляется новый пик при энергии ВЭ $E=10.2$ эВ (отсчет энергии ведется относительно уровня

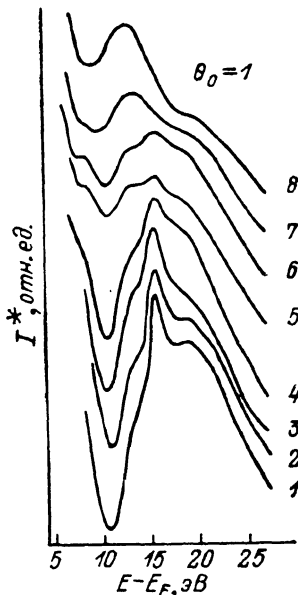


Рис. 3. СМВЭУР с вычитанием фона для системы W—O—Cs при различных покрытиях Cs, характеризующихся работой выхода $e\varphi$.

1 — 6.5, 2 — 5.5, 3 — 4.5, 4 — 2.75, 5 — 1.4, 6 — 1.15, 7 — 1.5, 8 — 1.9 эВ.

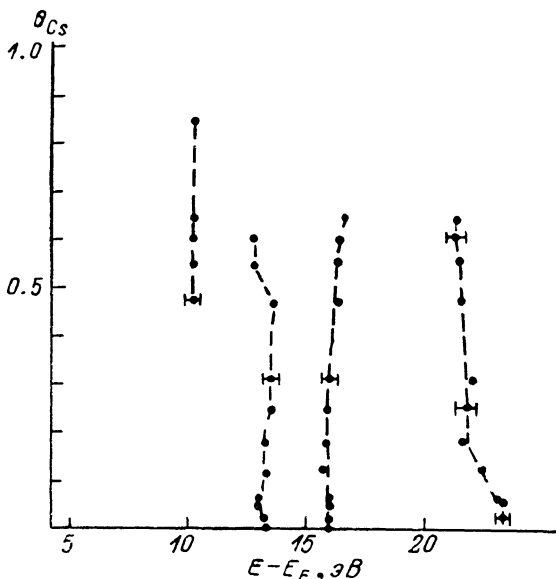


Рис. 4. Взаимосвязь энергетического положения пиков СМВЭУР и степени покрытия Cs на W (110).

Ферми E_F). Одновременно начинает увеличиваться энергетический зазор ΔE между основными пиками ТС ($E=13.2$ и 16 эВ), характерными для подложки; ΔE изменяется от 2.8 эВ ($\Theta=0$) до 3.6 эВ ($\Theta=0.6$). Пик при $E=23.4$ эВ уже на начальной стадии адсорбции

Cs сдвигается на 1.8 эВ в область более низких E . Эти изменения энергетического положения пиков ТС отражены на рис. 4. При количествах Cs на поверхности W (110), превышающих $\Theta_{\text{опт}}$, в СМВЭУР остается лишь один пик при $E=10.2$ эВ.

Для системы W (110)—O—Cs на начальной стадии адсорбции появляется новый пик при $E=8.8$ эВ; энергетическое положение остальных пиков ТС СМВЭУР для этой системы с ростом Θ остается неизменным и совпадает с таковым для W (110)—O вплоть до их исчезновения при $\Theta=\Theta_{\text{опт}}$. При $\Theta > \Theta_{\text{опт}}$ наблюдаемая ранее ТС исчезает и появляется интенсивный пик при $E=13.4$ эВ.

На картине ДМЭ для системы W (110)—O—Cs, как и в [11], наблюдались дополнительные рефлексы по сравнению с картиной ДМЭ для W (110)—O. Кривая 7 на рис. 3 соответствует дифракционной картине, характеризующейся рефлексами, расположенными в вершинах шестиугольника с размерами, вдвое меньшими по сравнению с таковыми для картины ДМЭ от поверхности W (110). При увеличении Θ (кривая 8 на рис. 3) дифракционная картина поворачивается на 90° , однако СМВЭУР остаются практически неизменными.

¹ Величины Θ определены из сопоставления значений $e\varphi$ с зависимостью $e\varphi(\Theta)$ [10].

4. При анализе изменения ТС СМВЭУР в процессе адсорбции Cs для исследованных систем можно выделить два диапазона толщин покрытий: $\theta < \theta_{\text{опт}}$, где происходят лишь количественные изменения спектров, и $\theta > \theta_{\text{опт}}$, где характерная для подложки ТС СМВЭУР сменяется качественно новой.

На основании данных [1, 3] можно сделать вывод, что вплоть до $\theta_{\text{опт}}$ ТС СМВЭУР определяется ЗС подложки. Однако при адсорбции Cs на чистую поверхность W (110) энергетическое положение спектральных особенностей не остается строго постоянным. Можно указать следующие причины изменения проявления ЗС подложки: а) рассеяние эмиттируемых электронов на поверхности, приводящее к изменению коэффициентов прохождения электронов из объемных состояний и открытию эмиссии из новых состояний (поверхностный перебор, уширение дифракционных рефлексов); б) изменение ЗС исходной подложки. Последнее возможно вследствие изменения потенциального рельефа приповерхностной области W. Глубина формирования ТС СМВЭУР в рассматриваемом диапазоне E составляет $\geq 20 \text{ \AA}$. Значительное возмущение адсорбатом потенциала решетки на таких глубинах маловероятно. Поэтому изменение энергий состояний электронов в кристалле возможно в ос-

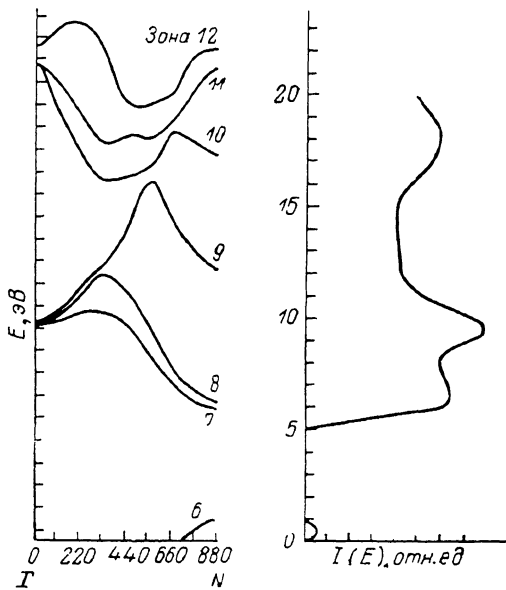


Рис. 5. Формирование структуры СМВЭУР W (110).

Слева — зональная диаграмма W для линии Г—N, справа — расчетный СМВЭУР для W (110) [1].

новном за счет смешивания волновых функций при обратном отражении непосредственно на поверхности.

Смещение пика ($E=23.4 \text{ эВ}$), связанное с нанесением Cs, прекращается уже при $\theta \approx 0.2$. Подобное смещение наблюдается и при адсорбции на W (110) субмонослойных покрытий O_2 и C. Таким образом, его можно связать не с особенностями рассеяния электронов атомами Cs, а с релаксацией свободной поверхности W (110) в присутствии адсорбата. Результат ее может выражаться как в изменении коэффициентов прохождения, так и в возмущении энергий состояний, принадлежащих зонам 10—12 (рис. 5), формирующих рассматриваемый пик.

Следующее изменение ТС происходит также в узком интервале покрытий Cs, на этот раз вблизи оптимального. При этих θ формируется сплошной слой адсорбата; атомы адсорбата начинают взаимодействовать между собой и, согласно [10-13], имеют тенденцию к образованию гексагональной конфигурации, сходной для различных подложек. Это должно сопровождаться сильным изменением потенциального рельефа поверхности, который в большей степени определяется взаимодействием атомов адсорбата и в меньшей степени строением подложки. При этом выходящие электроны испытывают рассеяние, не сохраняющее k_{\parallel} , а значит, и исходную ТС. Изменение ΔE между отмеченными пиками, предшествующее полному погасанию ТС, может быть вызвано соответствующим возмущением ЗС подложки, а именно понижением энергии края запрещенной зоны (зоны 7, 8 вблизи точки рис. 5) и изменением дисперсии зон 7—9 вблизи точки Г, где имеет место их энергетическое вырождение.

Для системы W—O—Cs подобных изменений не обнаружено ни на начальной стадии адсорбции Cs, ни при достижении $\Theta_{\text{онт}}$. Таким образом, монослой кислорода стабилизирует влияние Cs на ЗС подложки. Что касается пика при $E=8.8$ эВ, то его также можно связать с проявлением электронного строения подложки, так как расчетный СМВЭУР для системы W—O [3] содержит близкую по энергии особенность, проявление которой без снижения $e\varphi$ могло быть затруднено вследствие малой энергии электронов (2.3 эВ относительно уровня вакуума), формирующих этот пик.

При $\Theta > \Theta_{\text{онт}}$ для обеих систем ЗС подложки в спектрах не проявляется. Cs образует сплошной слой, непроницаемый для выхода электронов из подложки с сохранением k_{\parallel} .² Возникает новая структура СМВЭУР, качественно близкая для обеих систем, а также для W—C—Cs и различающаяся положением основного пика при $E \approx 10 \div 13$ эВ. Он наблюдается при этой же E , что и широкий пик на интегральном СМВЭУР, проявляющийся начиная с самых малых покрытий Cs. Однако особенность на СМВЭУР выражена гораздо отчетливой, кроме того, она уже, т. е. ТС СМВЭУР при $\Theta > \Theta_{\text{онт}}$ отражает анизотропию эмиссии. Для W—O—Cs энергия и ширина пика с $E \approx 13$ эВ не изменяются при повороте гексагональной структуры адсорбата относительно подложки, так что его нельзя связать с эмиссией из объемных состояний, разрешенных новыми векторами ПОР. Пока ТС для $\Theta > \Theta_{\text{онт}}$ нельзя интерпретировать однозначно, можно лишь отметить, что она связана со свойствами слоя С, общими для разных вариантов подложки (W, W—O, W—Cs). Возможные механизмы, формирующие ТС в этом случае: анизотропное возбуждение электронов 5p-уровня Cs при распаде плазмона с $E \approx 23$ эВ (пик с такой E является доминирующим в спектре потерь энергии электронов W при наличии Cs); особенности локальной плотности состояний, в том числе поверхностных состояний в слое или над слоем Cs.

5. Таким образом, примененный метод выделения ТС СМВЭУР позволил наблюдать изменения особенностей спектра ВЭ при понижении работы выхода W, несмотря на резкое увеличение некогерентного фона при адсорбции Cs. Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

ТС СМВЭУР систем W—Cs и W—O—Cs вплоть до оптимального покрытия Cs определяется в основном зонной структурой подложки.

Зонная структура приповерхностной области систем W (110), W (110)—O не изменяется заметным образом при адсорбции Cs до $\Theta_{\text{онт}}$. В отсутствие слоя O адсорбция Cs вызывает изменение ТС СМВЭУР, которые можно связать с изменением дисперсии зоны проводимости W на линии Γ —N. При превышении оптимальной концентрации Cs на W и W—O ТС СМВЭУР определяется другими механизмами, возможные из которых были отмечены выше.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кораблев В. В., Кудинов Ю. А., Сысов С. Н. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2648—2654.
- [2] Артамонов О. М., Смирнов О. М., Терехов А. М. Поверхность, 1983, № 8, с. 53—57.
- [3] Кораблев В. В., Кудинов Ю. А., Агеев А. Н. ФТТ, 1988, т. 30, № 4, с. 1038—1042.
- [4] Zimmer H. G., Westphal D., Kleinerbers K. K., Goldmann A., Richard A. Surf. Sci., 1984, vol. 146, N 2, 3, p. 425—437.
- [5] Mack J. U., Bertel E., Netzer E. P., Lloyd D. R. Z. Phys. B, 1986, vol. 63, N 1, p. 97—108.
- [6] Wimmer E., Karo A. M. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 6, p. 3074—3084.
- [7] Soukissian P., Riwan R., Lecante J. Surf. Sci., 1985, vol. 152/153, N 1, p. 522—531.
- [8] Кораблев В. В., Кудинов Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 9, с. 1775—1778.

² Наблюдение отчетливых рефлексов от подложки на картинах ДМЭ связано с различием в сечениях упругого рассеяния для электронов с энергиями ≈ 100 и ≈ 10 эВ.

- [9] *Bauer E., Engel T.* Surf. Sci., 1978, vol. 71, N 3, p. 695—718.
[10] *Fedorus A. G., Naumovets A. G.* Surf. Sci., 1970, vol. 21, N 2, p. 426—437.
[11] *Desplat J. I., Parageorgopoulos C. A.* Surf. Sci., 1980, vol. 92, N 1, p. 97—118.
[12] *Воронин Б. Б., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.* Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 11, с. 523—526.
[13] *Parageorgopoulos C. A., Chen J. M.* J. Sci. Technol., 1972, vol. 9, N 2, p. 570—588.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
16 февраля 1988 г.
