

# Резонансы выхода атомов цезия при электронно-стимулированной десорбции с вольфрама, покрытого монослоем германия

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

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

E-mail: kuznets@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2005 г.)

Измерены выход и энергораспределения атомов Cs из слоев цезия, адсорбированных на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия (толщиной 1–2 монослоя), в зависимости от энергии бомбардирующих электронов, количества адсорбированного цезия и температуры подложки. Измерения выполнены времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации. В области малых покрытий цезия  $\Theta < 0.1$  порог появления выхода атомов Cs при температуре подложки  $T = 160$  К составляет  $\sim 24$  eV, что коррелирует с энергией ионизации уровня Cs 5s. С ростом энергии электронов выход проходит через широкое плато и достигает насыщения. Интенсивность сигнала в области плато постепенно уменьшается с ростом покрытия цезия и при  $\Theta > 0.14$  стремится к нулю. При  $\Theta \geq 0.15$  порог появления выхода атомов Cs смещается к  $\sim 30$  eV, что соответствует энергии ионизации уровня Ge 3d, а плато заменяется резонансным пиком с максимумом при  $\sim 38$  eV, который соответствует энергии ионизации уровня W 5p<sub>3/2</sub>. Этот пик наблюдается только при  $\Theta < 0.3$  и  $T = 160$  К. При  $\Theta \geq 0.3$  появляется резонансный пик при  $\sim 50$  eV, а при  $\Theta \geq 0.5$  — резонансный пик при  $\sim 80$  eV. Положение этих пиков коррелирует с энергиями ионизации уровней W 5p<sub>1/2</sub> и W 5s, а их интенсивность максимальна при  $\Theta = 1$ . Энергораспределения атомов Cs при  $\Theta < 0.15$  состоят из колоколообразного пика с максимумом при  $\sim 0.55$  eV, а энергораспределения при  $\Theta \geq 0.15$  содержат два почти разрешенных пика: широкий с максимумом при  $\sim 0.5$  eV и узкий с максимумом при  $\sim 0.35$  eV. Полученные результаты свидетельствуют, что существуют три канала десорбции атомов Cs. Один канал связан с реверсивным движением иона Cs<sup>+</sup>, другой — с нейтрализацией адсорбированного иона Cs<sup>+</sup> после Оже-распада вакансии в атоме Ge, третий — с десорбцией молекулы CsGe в результате ее отгалкивания от остоного экситона W.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную поддержку работы (грант № 03-02-17523).

PACS: 68.43.Rs, 68.47.De, 79.20.La

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) успешно используется для анализа и модификации адсорбированных слоев [1–3]. Однако далеко не все детали механизма этого сложного явления выявлены, что затрудняет интерпретацию получаемых результатов. В частности, для ряда адсорбционных систем обнаружены резонансные пики выхода нейтральных частиц при энергиях электронов, которые хорошо коррелируют с энергиями возбуждения остоных уровней атомов металла — подложки. Такие пики наблюдаются при ЭСД атомов щелочных металлов из слоев, адсорбированных на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода [4–6], при ЭСД атомов европия и самария из слоев, адсорбированных на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода [7,8], а также при ЭСД атомов Cs из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия [9]. Интенсивности этих пиков зависят от температуры подложки и концентрации адсорбированного металла. С другой стороны, резонансные пики выхода атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на окисленном и покрытом кремнием вольфраме не обнаружены.

В настоящей работе описываются измерения выхода и энергораспределений атомов Cs при ЭСД из слоя цезия,

адсорбированного на вольфраме, покрытом тонкой пленкой германия (толщина пленки менее двух монослоев), в зависимости от температуры подложки и концентрации адсорбированного цезия. Цель этих измерений — понять природу данных зависимостей.

## 1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений описаны ранее [10]. Выход и энергораспределения атомов Cs измерялись времяпролетным методом при облучении мишени импульсами электронов длительностью 1  $\mu$ s с частотой 1 kHz. Стационарная плотность тока бомбардирующих электронов не превышала  $5 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении  $\sim 200$  V и потому не вызвала заметного нагрева мишени. Регистрация атомов Cs осуществлялась с помощью детектора на основе поверхностной ионизации, в котором эмиттером служила вольфрамовая лента, нагретая до  $T = 2000$  К.

В качестве мишени использовалась текстурированная вольфрамовая лента размером  $70 \times 2 \times 0.01$  mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Текстурирование ленты производилось путем ее нагрева до  $T = 2000$  К переменным током в течение 5 часов.

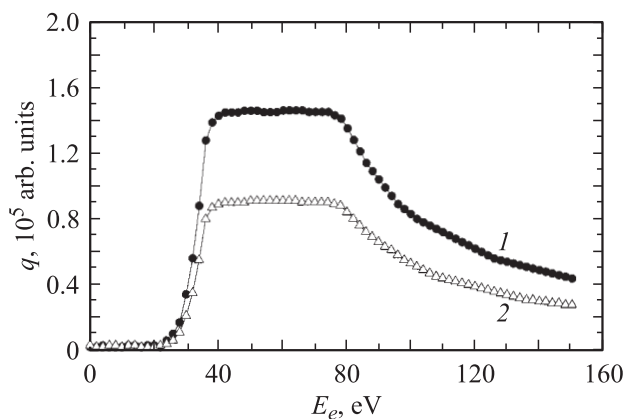
Очистка ленты от углерода выполнялась по стандартной процедуре путем ее прокаливания при  $T = 1800$  К и при давлении  $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$  Торг в течение 3 часов.

Германий напылялся на ленту из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую помещались кусочки германия с концентрацией примеси менее  $10^{16}$  ат/см<sup>3</sup>. По длине трубки имелось несколько отверстий для равномерного напыления германия вдоль ленты. Концентрация напыленного германия определялась по времени напыления и контролировалась по выходу атомов Cs при ЭСД после напыления монослоя Cs [9].

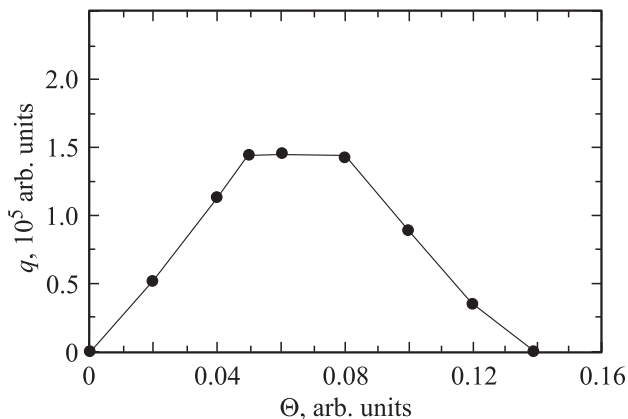
Цезий осаждался на ленту при  $T = 300$  К постоянным потоком атомов из прямонакального испарителя путем термического разложения хромата цезия. Концентрация цезия на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации цезия в насыщении. Лента охлаждалась до  $T = 160$  К путем пропускания через полые тоководы газообразного азота, который предварительно охлаждался в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Давление остаточных газов в приборе не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  Торг.

## 2. Результаты измерений

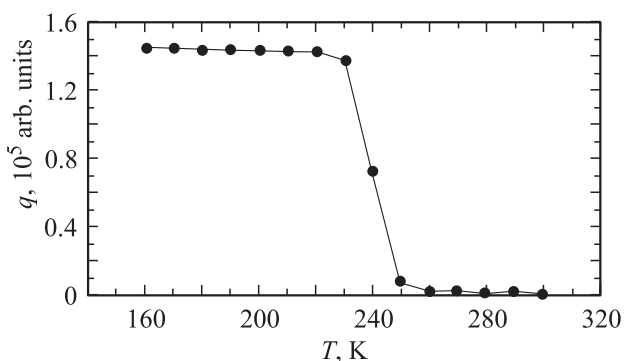
На рис. 1 приведены графики зависимостей выхода  $q$  атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, для степеней покрытия цезием  $\Theta < 0.15$  и температуры подложки  $T = 160$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$ . Выход атомов Cs для  $\Theta < 0.15$  имеет порог при энергии электронов  $E_e \sim 24$  эВ, который хорошо коррелирует с энергией ионизации уровня Cs  $5s$  [11]. С ростом  $E_e$  выход проходит через широкое плато, лежащее в диапазоне энергий электронов от 40 до 80 эВ, за которым сигнал постепенно уменьшается, достигая насыщения при  $E_e > 140$  эВ. Интенсивность плато с ростом покрытия цезия  $\Theta$  проходит через широкий максимум в



**Рис. 1.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при  $T = 160$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов для покрытий цезия  $\Theta$ : 1 — 0.05, 2 — 0.1.



**Рис. 2.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при  $T = 160$  К в зависимости от покрытия цезия для энергии электронов  $E_e = 50$  эВ.

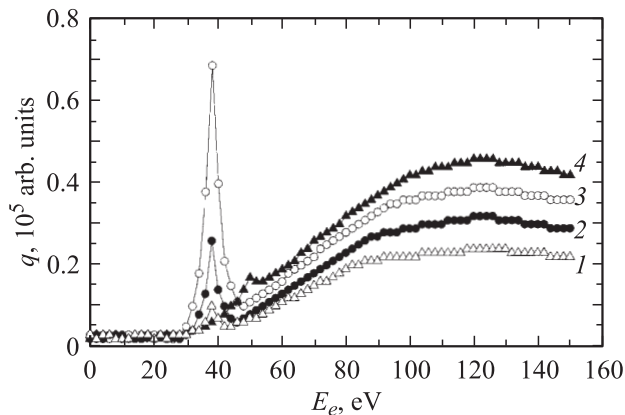


**Рис. 3.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при покрытии цезия  $\Theta = 0.05$  в зависимости от температуры для энергии электронов  $E_e = 50$  эВ.

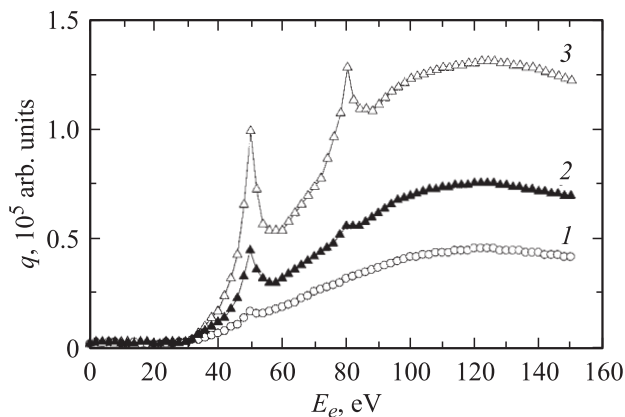
диапазоне покрытий  $0.5 < \Theta < 0.08$ , а затем падает до нуля при  $\Theta > 0.14$  (рис. 2). Этот сигнал исчезает с ростом температуры подложки в очень узком интервале температур от 230 до 250 К (рис. 3). Форма зависимости  $q(E_e)$  резко меняется при  $\Theta \geq 0.15$ . Порог появления выхода атомов Cs смещается к энергии электронов  $E_e \sim 30$  эВ, которую можно сопоставить с энергией ионизации уровня Ge  $3d$  [11], а плато заменяется резонансным пиком с максимумом при  $E_e \sim 38$  эВ, который соответствует энергии ионизации уровня W  $5p_{3/2}$  [11] (рис. 4). Интенсивность этого пика достигает максимума при  $\Theta \sim 0.25$ , а затем резко падает до нуля при  $\Theta \sim 0.3$  (рис. 4). При  $\Theta \geq 0.3$  на зависимости  $q(E_e)$  появляется новый резонансный пик при  $E_e \sim 50$  эВ, интенсивность которого увеличивается с ростом  $\Theta$  (рис. 5). При  $\Theta \geq 0.5$  становится заметным еще один резонансный пик при  $E_e \sim 80$  эВ (рис. 5). Энергии максимумов этих пиков коррелируют с энергиями ионизации основных уровней W  $5p_{1/2}$  и W  $5s$  соответственно [11]. Эти пики достигают максимальной интенсивности при  $\Theta = 1$ , и

их интенсивность не зависит от температуры подложки. Однако пик при энергии ионизации уровня  $W 5p_{3/2}$  ( $E_e \sim 38$  eV) исчезает при  $T \geq 260$  K (рис. 6).

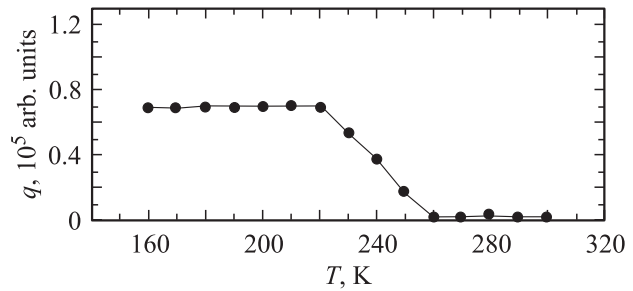
На рис. 7 изображены нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого тонкой пленкой германия, на которую адсорбировался цезий до различных степеней покрытия  $\Theta = 0.05$  и  $0.1$  (кривая 1),  $0.25$  (кривая 2) и  $0.5$  (кривая 3), при температуре подложки  $T = 160$  K и энергиях электронов  $E_e \sim 38$  (кривая 2) и  $\sim 50$  eV (кривые 1 и 3). Видно, что энергораспределения для  $\Theta \leq 0.1$  состоят из одного колоколообразного пика с максимумом при энергии атомов Cs  $E \sim 0.55$  eV. Его положение и форма не зависят от  $\Theta$ . Энергораспределения при  $\Theta \geq 0.15$  содержат два почти полностью разделенных колоколообразных пика с максимумами при энергиях атомов Cs  $E \sim 0.35$  и  $\sim 0.5$  eV. Эти энергораспределения с ростом  $\Theta$  смещаются в область бблших энергий без



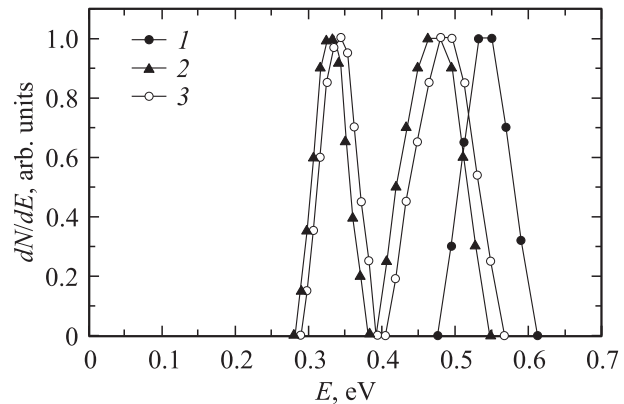
**Рис. 4.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при  $T = 160$  K в зависимости от энергии бомбардирующих электронов для покрытий цезия  $\Theta$ : 1 — 0.15, 2 — 0.2, 3 — 0.25, 4 — 0.3.



**Рис. 5.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при  $T = 160$  K в зависимости от энергии бомбардирующих электронов для покрытий цезия  $\Theta$ : 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 1.0.



**Рис. 6.** Выход атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при покрытии цезия  $\Theta = 0.25$  в зависимости от температуры для энергии электронов  $E_e = 38$  eV.



**Рис. 7.** Нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем германия, при  $T = 160$  K для покрытий цезия  $\Theta$ : 1 — 0.05 и 0.1, 2 — 0.25, 3 — 0.5; и энергий электронов  $E_e$ : 2 — 38, 1 и 3 — 50 eV.

изменения формы. Пик при  $E \sim 0.55$  eV исчезает при  $T > 160$  K, а соотношение между интенсивностями пиков для ненормированных распределений при  $E \sim 0.35$  и  $\sim 0.5$  eV изменяется в пользу энергораспределения с максимумом при  $E \sim 0.5$  eV.

### 3. Обсуждение результатов

Германий, напыленный на вольфрам, химически связывается только с самым верхним слоем атомов вольфрама, следовательно, граница германий–вольфрам является атомно резкой [12]. Адсорбция цезия понижает работу выхода грани Ge(111) более чем на 3 eV, что указывает на ионный характер связи [13,14]. С другой стороны, сдвиг основных уровней атомов на грани Ge(100)– $(2 \times 1)$  при адсорбции цезия приводит к заключению, что цезий адсорбируется в частично ионной форме и атомы германия приобретают  $\sim 0.3$  заряда электрона [15]. Этот вывод подтверждают результаты рассеяния медленных ионов дейтерия  $D^+$  на этой поверхности [16]. Наконец, фотоэлектронные спектры, полученные с по-

мощью синхротронного излучения, показывают, что на поверхности Cs/Ge (100)–(2×1) присутствуют ионные и ковалентные связи [17]. Следовательно, на поверхности германия по крайней мере часть цезия находится в виде ионов, и наши измерения указывают на то, что ЭСД атомов Cs происходит по трем независимым каналам.

Основным каналом является образование дырки на основном уровне германия  $3d$  с энергией  $\sim 30$  eV, которая определяет порог появления десорбции атомов Cs и плавное увеличение выхода выше порога с ростом энергии электронов. Эти атомы Cs имеют широкое энергораспределение с максимумом  $\sim 0.5$  eV. Дырка на уровне Ge  $3d$  заполняется электроном с более высоко лежащего уровня, вызывая Оже-процесс. Оже-электрон может захватываться адсорбированным ионом  $Cs^+$  [13,14], нейтрализуя его. Если положительный ион германия, образованный после Оже-процесса, восстанавливает свой равновесный заряд быстрее, чем реионизируется атом Cs, атом Cs будет уходить с поверхности в результате перекрытия валентных орбиталей атома Cs и отрицательного иона  $Ge^-$ . С увеличением температуры подложки выход атомов Cs через этот канал увеличивается, так как ион германия быстрее восстанавливает свой отрицательный заряд.

Другим каналом десорбции атомов Cs является их удаление в составе молекул CsGe, возникающих в результате отталкивания между атомами W и Ge после возбуждения остовных уровней вольфрама, сопровождающегося образованием остовных экситонов. На возможность образования молекул CsGe указывают обнаруженный прямой синтез соединения NaGe [18] и регистрация молекулярных ионов  $CsGe^+$  при бомбардировке ионами  $Cs^+$  соединения  $Si_{1-x}Ge_x$  [19]. Молекула CsGe не является устойчивой и диссоциирует либо непосредственно у поверхности подложки, либо в детекторе поверхностной ионизации. Это позволяет судить о количестве несорбированных молекул CsGe по току поверхностной ионизации атомов Cs.

Сечение возбуждения остовных уровней атомов электронами уменьшается с увеличением энергии связи уровня [20], что согласуется с уменьшением интенсивности резонансного выхода молекул SmO при ЭСД из слоя самария, адсорбированного на поверхности окисленного вольфрама, при переходе от возбуждения уровня W  $5p_{3/2}$  к возбуждению уровня W  $5s$  [8]. Однако при ЭСД молекул CsGe из слоя цезия, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого пленкой германия, выход молекул CsGe не соответствует зависимости сечения возбуждения электронами остовных уровней вольфрама от энергии. Более того, выход молекул CsGe наблюдается в различных диапазонах покрытий цезия и температур подложки при возбуждении уровней вольфрама W  $5p_{3/2}$ , W  $5p_{1/2}$  и W  $5s$ . Действительно, пик, связанный с возбуждением уровня W  $5p_{3/2}$  ( $\sim 38$  eV), виден в диапазоне покрытий цезия  $0.1 < \Theta < 0.3$  (рис. 4) при  $T < 260$  K (рис. 6), а пики, связанные с возбуждением

уровней W  $5p_{1/2}$  ( $\sim 50$  eV) и W  $5s$  ( $\sim 80$  eV), обнаружены при  $\Theta \geq 0.3$  и  $\Theta \geq 0.5$  соответственно (рис. 5), но зато видны и при  $T = 30$  K. Примерно одинаковая ширина резонансных пиков при 38, 50 и 80 eV, а также одинаковая форма энергораспределений молекул CsGe в пиках при  $E \sim 0.35$  eV (кривые 2 и 3 на рис. 7) свидетельствуют об одинаковом механизме ЭСД молекул CsGe во всех резонансных пиках. По-видимому, различие концентрационных и температурных зависимостей пиков вызвано наличием уровня Ge  $3d$ , электрон с которого может квазирезонансно переходить на уровень W  $5p_{3/2}$ , в то время как вероятности туннельных переходов электронов на более глубокие уровни W  $5p_{1/2}$  и W  $5s$  значительно меньше. Ширина и высота барьера между Ge и W уменьшается с ростом концентрации адсорбированного цезия вследствие перемещения пленки германия в направлении вольфрама за счет сил изображения [9].

Десорбция молекул CsGe происходит в результате образования отталкивательного состояния между вольфрамом и германием после формирования основного экситона, который имеет время жизни, достаточное для удаления с поверхности молекулы CsGe. Релаксация дырок на остовных уровнях в результате внутриатомных Оже-процессов или рентгеновской флуоресценции разрушает антисвязанное состояние, и десорбция молекул CsGe не происходит. Релаксация дырок за счет межатомных электронных переходов приводит к образованию отрицательного иона вольфрама, который в принципе может вызывать отталкивание молекул CsGe, однако его локализация может быть слишком низкой для десорбции молекулы. Выход молекул CsGe слабо зависит от температуры, так как антисвязанное состояние в этом отношении достаточно стабильно.

Каналом ЭСД атомов Cs, который реализуется при наиболее низкоэнергетических электронах, является ионизация адсорбированных ионов  $Cs^+$ . Образованный в результате ионизации ион  $Cs^{+2}$  начинает двигаться к поверхности из-за увеличения потенциала изображения и уменьшения отталкивания между ионом и подложкой. Ионизованный электроном уровень цезия  $5s$  ( $\sim 24$  eV) может быть заполнен электроном из валентной зоны германия или зоны поверхностных состояний в результате Оже-процесса, причем Оже-электрон нейтрализует ион  $Cs^+$ , который начинает покидать поверхность. Атом Cs проходит через адсорбированный слой ионов  $Cs^+$ , в котором может происходить его реионизация (вероятность ее увеличивается с ростом покрытия поверхности цезием). Ослабление потока атомов Cs происходит в результате одноэлектронного перехода от атома Cs к ионам  $Cs^+$  в адсорбированной пленке. Этот процесс весьма эффективен уже при таких низких покрытиях как  $\Theta \sim 0.05$  [21]. Атомы Cs, десорбирующиеся в этом канале, имеют наибольшую кинетическую энергию, так как при реверсивном движении подходят наиболее близко к поверхности, но их выход уменьшается с ростом покрытия из-за перезарядки в адсорбированном

слое. Тот факт, что форма и положение энергораспределений атомов Cs для этого канала ЭСД не зависят от концентрации адсорбированного цезия, свидетельствует в пользу того, что нейтрализация ионов  $Cs^{+2}$  происходит на одном и том же расстоянии от поверхности.

Этот канал работает только при  $T < 300$  К, что, по-видимому, связано с тем, что атомы Cs могут реионизоваться на поверхности германия путем перехода электрона в зону проводимости германия через барьер между цезием и германием.

Таким образом, показано, что ЭСД атомов Cs из слоя цезия, адсорбированного на вольфраме, покрытом пленкой германия, происходит по трем каналам, связанным с возбуждением основных уровней цезия, германия и вольфрама. После возбуждения цезия ЭСД происходит в результате реверсивного движения, после возбуждения германия — в результате перекрытия валентных оболочек атома Cs и иона  $Ge^-$ , а после возбуждения вольфрама — в результате десорбции молекул CsGe в антисвязанном состоянии.

## Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 55 (1994).
- [2] T.E. Madey. *Surf. Sci.* **299/300**, 824 (1994).
- [3] R.D. Ramsier, J.T. Yates. *Surf. Sci. Rep.* **12**, 247 (1991).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **39**, 4, 758 (1997).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. *Phys. Low-Dim. Structr.* **1/2**, 113 (1999).
- [6] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **42**, 4, 759 (2000).
- [7] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1489 (2001).
- [8] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **528**, 47 (2003).
- [9] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **47**, 9, 173 (2005).
- [10] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987).
- [11] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Ю. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567.
- [12] K. Okuno, J. Horio. *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, 7A, 4316 (2004).
- [13] R.E. Weber, W.T. Peria. *Surf. Sci.* **14**, 13 (1969).
- [14] L. Surnev, M. Tichov. *Surf. Sci.* **85**, 413 (1979).
- [15] D.S. Lin, T. Miller, T.C. Chiang. *Phys. Rev. B* **44**, 19, 10 719 (1991).
- [16] R. Souda, W. Hayami, Y. Ishizawa. *Phys. Rev. B* **48**, 23, 17 255 (1993).
- [17] G. Faraci, A.R. Pennisi. *Surf. Sci.* **409**, 46 (1998).
- [18] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. Металлургия, М. (1962). С. 816.
- [19] A. Mikami. *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, 5A, 2745 (2004).
- [20] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Мир, М. (1989). С. 182.
- [21] A.G. Borisov, J.P. Gauyacq. *Surf. Sci.* **445**, 430 (2000).