

УДК 537.533

© 1993

## ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЦЕЗИЯ С ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 77 К

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

С помощью времяпролетной техники исследована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов цезия с окисленной поверхности вольфрама. Впервые обнаружено, что при температуре поверхности  $T = 77$  К энергораспределения (ЭР) атомов цезия при ЭСД состоят из двух пиков при малых покрытиях поверхности цезием. Показано, что ЭСД атомов цезия с поверхности окисленного вольфрама происходит по двум каналам электронного возбуждения из двух различных состояний хемосорбции цезия на окисленном вольфраме, мало отличающихся по энергии связи.

В последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизма электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), и это явление все шире используется для изучения адсорбированных слоев [1]. Однако сведения об ЭСД нейтральных частиц еще весьма ограничены из-за трудностей прямой регистрации их потоков. Мы достигли высокой чувствительности таких измерений с помощью поверхностной ионизации [2], что позволило изучать энергораспределения (ЭР) нейтральных частиц при ЭСД в зависимости от различных параметров [3] и, в частности, от температуры поверхности [4] и состояния адсорбированных частиц [5]. Например, нам удалось показать, что ЭР атомов лития при ЭСД весьма чувствительны к степени окисления поверхности вольфрама и состоянию адсорбции лития [6]. В настоящей работе описываются подобные опыты по исследованию ЭР атомов цезия (Cs) с поверхности окисленного вольфрама.

### 1. Экспериментальная техника

ЭР атомов Cs при ЭСД были измерены времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации [3]. В качестве мишени использовалась текстурированная вольфрамовая лента размером  $64 \times 2 \times 0.01$  мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100), которая могла охлаждаться до  $T = 77$  К путем охлаждения токоподводов в жидком азоте. Лента предварительно экспонировалась в кислороде либо при  $T = 1550$  К для получения монослойного покрытия атомарного кислорода, либо при  $T = 1100$  К для создания объемной пленки окисла [7]. Цезий напылялся на мишень из прямоканального испарителя, а концентрация напыленного цезия определялась по времени напыления при постоянном потоке атомов Cs, величина которого измерялась по току поверхностной ионизации цезия на мишени при достаточно высокой температуре.

### 2. Результаты измерений

На рис. 1 представлены графики нормированных ЭР атомов Cs с поверхности окисленного вольфрама для различных степеней покрытия поверхности цезием

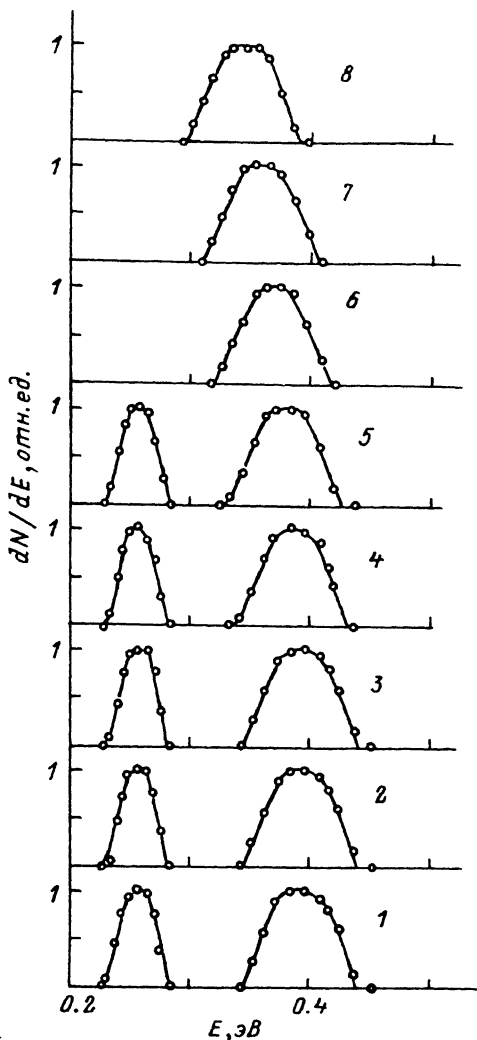
Рис. 1. Нормированные графики ЭР атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама для различных степеней покрытия поверхности цезием  $\theta$  при температуре подложки  $T = 77$  К ( $E_c = 80$  эВ)

$\theta$ : 1 — 0.010, 2 — 0.050, 3 — 0.100, 4 — 0.125, 5 — 0.250, 6 — 0.375, 7 — 0.500, 8 — 0.750.

$\Theta$  при температуре подложки  $T = 77$  К. При  $\Theta < 0.3$  ЭР состоит из двух полностью разрешенных пиков: узкого низкоэнергетического (НЭ) и более широкого высокоэнергетического (ВЭ). При  $\Theta < 0.1$  положение пиков фиксировано, а при  $\Theta > 0.1$  ВЭ пик с ростом  $\Theta$  смещается в область меньших энергий. Положение НЭ пика не зависит от  $\Theta$  вплоть до его исчезновения при  $\Theta \geq 0.3$ , когда ЭР превращаются в колоколообразные кривые с одним максимумом. После нагрева подложки до  $T = 300$  К НЭ пик исчезает, а ВЭ расширяется (рис. 2). Повторное охлаждение подложки до  $T = 77$  К вновь приводит к появлению НЭ пика, но несколько меньшей интенсивности, причем интенсивность ВЭ пика соответственно возрастает относительно первоначальной величины. НЭ пик отсутствует также, если напылять цезий при температуре подложки  $T = 300$  К, однако появляется после ее охлаждения до  $T = 77$  К.

Положение и форма ЭР не зависят от энергии  $E_c$  бомбардирующих электронов в диапазоне 25 эВ  $< E_c < 300$  эВ, но зависимость выхода  $q$  атомов Cs от энергии  $E_c$  имеет разный вид для ВЭ и НЭ пиков. На рис. 3 представлены графики зависимости выхода  $q_{ВЭ}$  и  $q_{НЭ}$  атомов Cs от  $E_c$  в ВЭ пике (кривая 1) и в НЭ пике (кривая 2). В обоих случаях порог появления ЭСД атомов Cs равен ~25 эВ, т. е. может быть связан с энергией ионизации уровня  $2s_0$ , однако выход атомов Cs в ВЭ пике ( $q_{ВЭ}$ ) с ростом энергии проходит через очень пологий максимум, а выход атомов Cs в НЭ пике ( $q_{НЭ}$ ) обнаруживает значительно более резко выраженный максимум; следовательно, механизмы образования ВЭ и НЭ пиков в ЭР атомов Cs должны быть разными, несмотря на совпадение порогов. Отметим также сходство зависимостей от  $E_c$  для выхода ЭСД в НЭ пике атомов Cs и в ВЭ пике атомов Li [<sup>5, 6</sup>] (рис. 3), хотя у них разные пороги (25 эВ для Cs и 55 эВ для Li). Порог появления ЭСД атомов Li связан с ионизацией основного уровня физадсорбированного атома лития [<sup>5, 6</sup>].

На рис. 4 изображены начальные участки графиков зависимостей полного выхода  $q$  при ЭСД атомов Cs, а также выходов  $q_{ВЭ}$  и  $q_{НЭ}$  от степени покрытия  $\Theta$  цезием окисленной поверхности вольфрама при температуре 77 К. Кривые 1, 2 и 3 получены сразу после адсорбции цезия при  $T = 77$  К, а кривые 4, 5 и 6 — после отогрева до  $T = 300$  К пленки цезия, напыленной при температуре поверхности  $T = 77$  К, и последую-



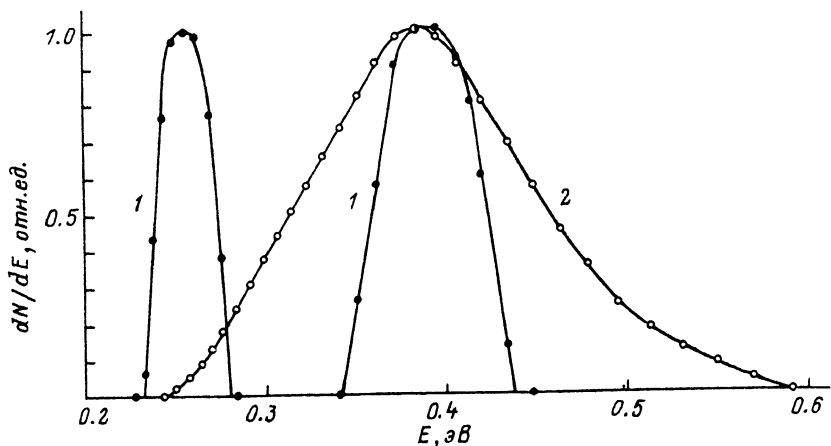


Рис. 2. Нормированные графики ЭР атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама для различных температур подложки  $T$  при степенях покрытия поверхности цезием  $\Theta = 0.01 \div 0.05$  ( $E_e = 80$  эВ).

$T$ , К: 1 — 77, 2 — 300.

щего ее охлаждения вновь до  $T = 77$  К. При покрытиях  $\Theta$ , при которых наблюдается НЭ пик атомов Cs, полный выход  $q$  растет с ростом  $\Theta$  нелинейно, а выход в НЭ пике с ростом  $\Theta$  проходит через максимум. После исчезновения НЭ пика полный выход атомов Cs растет с ростом  $\Theta$  до  $\Theta \approx 0.9$  линейно, а затем достигает насыщения. При  $T = 300$  К рост полного выхода линейен с  $\Theta$  в интервале  $0 < \Theta < 0.9$ .

Выход атомов Cs в ВЭ и НЭ пиках в зависимости от степени покрытия поверхности цезием представлен на рис. 5 по отношению к полному выходу атомов Cs. Кривые 1, 2 измерены для ЭСД атомов Cs непосредственно после адсорбции цезия на подложке при  $T = 77$  К, а кривые 3, 4 — после отогрева пленки цезия до  $T = 300$  К и последующего охлаждения вновь до  $T = 77$  К. Видно, что после отогрева пленки соот-

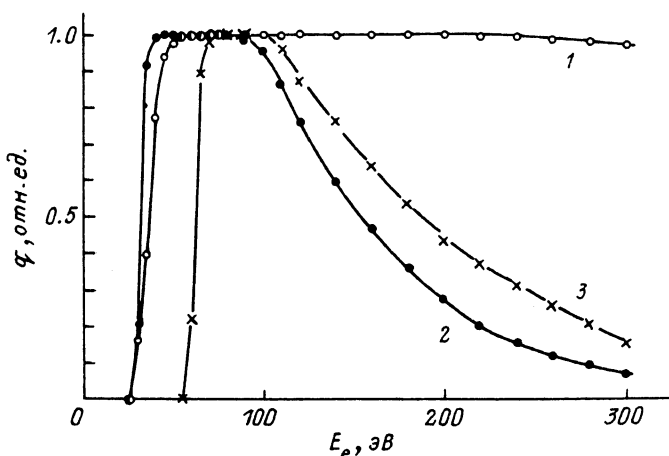


Рис. 3. Нормированные графики зависимостей выхода атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама в ВЭ (1) и НЭ (2) пиках ЭР, а также выхода атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, в ВЭ пике ЭР (3) при температуре подложки  $T = 77$  К от энергии электронов.

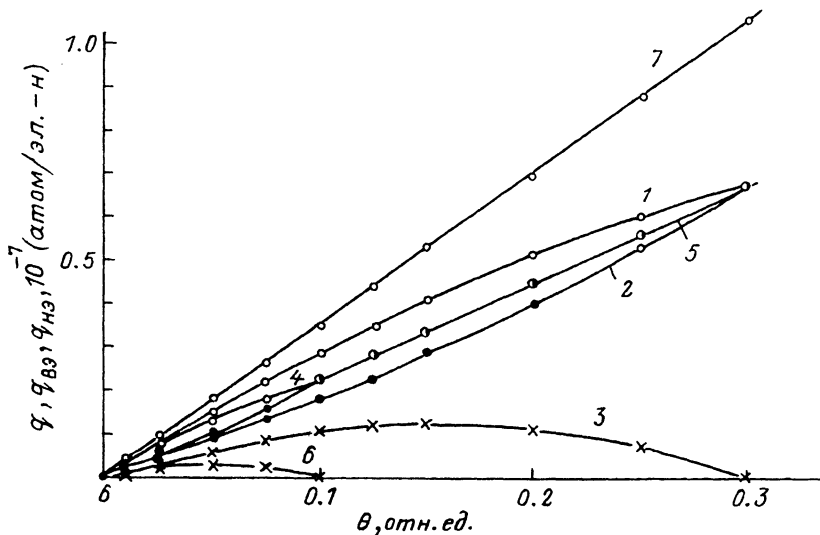


Рис. 4. Начальные участки графиков зависимостей полного выхода (1, 4, 7) и выхода в ВЭ (2, 5) и НЭ (3, 6) пиках ЭР атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама от степени покрытия поверхности цезием для различных температур подложки  $T$  ( $E_c = 80$  эВ).

1—6—77, 7—300 К. Кривые 1—3 получены при адсорбции цезия при температуре 77 К, кривые 4—7 — после нагрева адсорбированной пленки цезия до 300 К.

ношения между  $q_{НЭ}$  и  $q_{ВЭ}$  изменяется в пользу  $q_{ВЭ}$ , причем насыщение  $q_{ВЭ}$  и соответственно исчезновение  $q_{НЭ}$  с ростом  $\Theta$  происходит с большей скоростью и заканчивается при меньших  $\Theta$ , чем до прогрева пленки. Эффекта, аналогичного прогреву, можно добиться, если напыление цезия производить с помощью ионов  $Cs^+$  с очень малыми кинетическими энергиями при температуре подложки  $T = 77$  К. Заметим, что все вышеуказанные результаты не зависят от степени окисления поверхности.

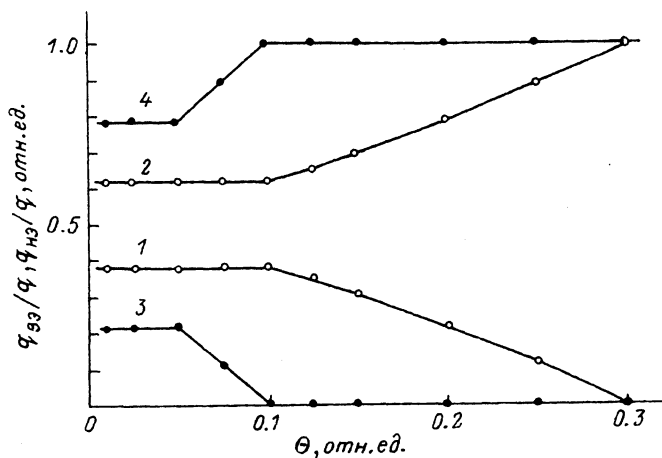


Рис. 5. Зависимости выхода атомов Cs в НЭ (1, 3) и ВЭ (2, 4) пиках ЭР по отношению к полному выходу атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама от степени покрытия поверхности цезием при температуре подложки  $T = 77$  К.

Кривые 1, 2 получены при адсорбции цезия при температуре 77 К, кривые 3, 4 — после нагрева адсорбированной пленки цезия до 300 К.

Два пика в ЭР атомов Cs при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама при малых покрытиях напыленного цезия и температуре подложки  $T = 77$  К качественно можно объяснить присутствием двух хемосорбированных состояний цезия, из которых ЭСД происходит в результате различных каналов электронных возбуждений. В пользу того, что эти состояния являются хемосорбированными, указывает сохранение двух пиков в ЭР атомов Cs при ЭСД после осаждения на поверхность низкоэнергетичных ионов  $Cs^+$ , а также после охлаждения до  $T = 77$  К прогретой при  $T = 300$  К пленки цезия. Аналогичные изменения в процедуре формирования пленки лития на окисленном вольфраме приводили к исчезновению ВЭ пика ЭСД атомов Li, связанного с физадсорбированным состоянием лития [5, 6]. Необратимое изменение в соотношении интенсивностей пиков в ЭР атомов Cs после прогрева при  $T = 300$  К адсорбированной при  $T = 77$  К пленки цезия свидетельствует о неравновесной адсорбции цезия при  $T = 77$  К. Увеличение температуры подложки или использование при адсорбции потока медленных ионов  $Cs^+$  приводит к установлению равновесия между хемосорбированными состояниями цезия, которое сохраняется при повторных отжигах и охлаждениях адсорбированной пленки. В случае адсорбции из потока ионов  $Cs^+$  равновесие между хемосорбированными состояниями может устанавливаться и при  $T = 77$  К вследствие взаимодействия ионов с электростатическим потенциалом поверхности.

Так как установление равновесия в адсорбированной пленке цезия сопровождается уменьшением интенсивности НЭ пика в ЭР и соответствующим увеличением интенсивности ВЭ пика, то можно заключить, что НЭ пик атомов Cs связан с менее выгодными местами адсорбции и установление равновесия в адсорбированной пленке цезия происходит за счет переходов цезия из этих состояний в состояния с большей энергией связи. С ростом степени покрытия увеличивается отталкивательное взаимодействие между адсорбированными частицами, что способствует переходу цезия из слабосвязанного состояния в сильносвязанное. Концентрация цезия в слабосвязанном состоянии с ростом  $\Theta$  уменьшается вплоть до его полного исчезновения при  $\Theta > 0.3$ . Отжиг при  $T = 300$  К адсорбированной при  $T = 77$  К пленки цезия, по-видимому, вызывает реконструкцию поверхности в присутствии цезия, которая сопровождается уменьшением потенциального барьера между состояниями адсорбированного цезия. В результате переходы между состояниями цезия начинаются уже при  $\Theta > 0.05$ , а при  $\Theta > 0.1$  в ЭР атомов цезия остается только ВЭ пик. Реконструкция поверхности, по-видимому, не сопровождается заметным изменением латеральных взаимодействий в пленке цезия, так как форма и положение НЭ пика в ЭР атомов Cs не зависят от покрытия. Потенциальный барьер между двумя типами мест хемосорбции цезия уменьшается с ростом температуры поверхности и при  $T = 300$  К отсутствует, так как ЭР атомов Cs не обнаруживают присутствия НЭ пика при этой температуре, а зависимость полного выхода атомов Cs от покрытия становится линейной (рис. 4, кривая 7).

Однозначная идентификация природы адсорбционных мест, приводящих к появлению двух пиков в ЭР атомов Cs при ЭСД, в настоящее время не представляется возможной. Однако расчеты энергии связи ионов  $Cs^+$  с поверхностью окисленного вольфрама в приближении парных потенциалов взаимодействия между ионами  $W - Cs^+$  и  $O^- - Cs^+$  с использованием параметров работ [8-10] показали, что наиболее выгодным положением для хемосорбции иона  $Cs^+$  является положение над отрицательным ионом кислорода (*a*) и с несколько меньшей энергией связи — положение между двумя отрицательными ионами кислорода (*b*). Поэтому можно предположить, что ВЭ пик в ЭР атомов Cs связан

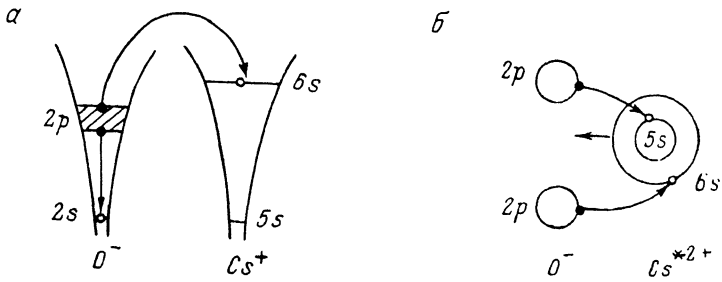


Рис. 6. Схема оже-нейтрализации иона цезия для ВЭ (а) и НЭ (б) пиков ЭР атомов Cs при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама.

с ЭСД из состояния  $t$ , а НЭ пик — с ЭСД из состояния  $b$ . Другие положения ионов  $Cs^+$  на окисленной поверхности вольфрама оказались энергетически значительно менее выгодными.

В пределах погрешности измерений пороги появления ВЭ и НЭ пиков в ЭР атомов Cs совпадают и их величин близка к величине  $\sim 25$  эВ, которая может быть сопоставлена с энергиями ионизации уровней  $2sO$  и  $5sCs$  [11]. Однако зависимости выхода атомов Cs для ВЭ и НЭ пиков ЭР от энергии первичных электронов качественно отличаются, что приводит к выводу о различных каналах первичного электронного возбуждения, вызывающих ЭСД атомов Cs для этих пиков. Зависимость выхода  $q_{ВЭ}(E_e)$  качественно подобна аналогичным зависимостям для ЭСД атомов других щелочных металлов при  $T = 300$  К с поверхности окисленного вольфрама [3, 4], которые мы связывали в этих работах с ЭСД атомов щелочных металлов из состояния  $t$  после ионизации  $2s$ -уровня кислорода. Следовательно, ВЭ пик атомов Cs можно объяснить следующей последовательностью процессов.

После ионизации первичным электроном уровня  $2sO$  дырка на этом уровне заполняется в результате внутриатомного Оже-процесса, который может сопровождаться нейтрализацией положительного иона  $Cs^+$ , связанного с ионом кислорода. Десорбция атомов Cs происходит только после релаксации отрицательного заряда на ионе кислорода (путем захвата двух электронов из подложки), которая обеспечивает расталкивание электронных оболочек иона  $O^-$  и атома Cs (см. рис. 6, а и схему а на рис. 6 в работе [6]).

С другой стороны, зависимость  $q_{НЭ}(E_e)$  похожа на аналогичную зависимость для ЭСД атомов Li из физадсорбированного состояния лития на окисле вольфрама, возникающей в результате ионизации уровня  $1sLi$  [5, 6], и напоминает зависимость сечения ионизации молекул электронами в газовой фазе. Пологую зависимость  $q(E_e)$  при ЭСД при больших  $E_e$  обычно связывают с вкладом обратно рассеянных электронов в процессе возбуждения адсорбционной связи по аналогии с ростом выхода оже-электронов [12]. Уменьшение этого вклада в НЭ пик атомов Cs по сравнению с вкладом в ВЭ пик позволяет предположить, что первичное возбуждение, приводящее к появлению НЭ пика, связано с ионизацией иона  $Cs^+$ , который экранирован от воздействия вторичных электронов подложки окисным слоем. Следовательно, НЭ пик в ЭР атомов Cs, по-видимому, возникает в результате ионизации уровня  $5sCs$  ионов  $Cs^+$  в состоянии  $b$ , которая создает дважды заряженный ион  $Cs^{2+}$ , перемещающийся к поверхности за счет сил зеркального изображения. На некотором расстоянии от поверхности ион  $Cs^{2+}$  может быть нейтрализован в результате межатомного Оже-процесса с участием обоих ближайших к иону  $Cs^{2+}$  отрицательных ионов кислорода (рис. 6, б), и атом Cs покидает поверхность вследствие отталкивания его электронной оболочки от электронных оболочек атомов кислорода. Этим объясняется меньшая энергия атомов Cs при ЭСД из состояния  $b$  по сравнению с ЭСД из состояния  $t$ , в

котором расталкивание происходит между атомом Cs и отрицательным ионом  $O^-$ . Отсутствие ЭСД атомов Cs при ионизации уровня  $5pCs$  можно объяснить недостатком энергии для нейтрализации иона  $Cs^+$ , выделяющийся при межатомном оже-процессе в результате заполнения  $5pCs$ . С другой стороны, внутриаомный распад вакансии в процессе  $5pCs \rightarrow 5sCs$  не приводит к ЭСД атома Cs, так как не может обеспечить нейтрализацию иона  $Cs^{2+}$ . Этот процесс уменьшает число вакансий на уровнях  $5sCs$ , ведущих после межатомного оже-распада к нейтрализации ионов  $Cs^{2+}$ , и соответственно уменьшает поперечное сечение ЭСД атомов Cs. Однако это уменьшение не слишком велико, так как вероятности внутриаомных и межатомных оже-процессов соизмеримы [13]. Кроме того, отмеченное выше уменьшение поперечного сечения ЭСД атомов Cs из состояния  $b$  по сравнению с состоянием  $t$  в значительной мере может быть компенсировано большим поперечным сечением ионизации электронами уровня  $5sCs$  по сравнению с сечением ионизации уровня  $2sO$ , так как в состоянии  $t$  ион  $O^-$  экранирован от первичного электронного потока расположенным над ним ионом  $Cs^+$ .

Реионизация атома Cs, так же как релаксация отрицательного заряда на одном из двух атомов кислорода, обеспечивающих состояние  $b$ , уменьшает поперечное сечение ЭСД атомов Cs. Действительно, реионизация атомов Cs (после релаксации отрицательного заряда на обоих атомах кислорода) переводит адсорбционную систему в основное состояние, а релаксация отрицательного заряда на одном из двух атомов кислорода приводит к возникновению тангенциальной составляющей скорости у удаляющегося от поверхности атома Cs и соответственно к уменьшению вероятности попадания его в апертуру детектора.

Остается объяснить, почему не приводят к ЭСД атомов Cs ионизация уровня  $5sCs$  для иона  $Cs^+$  в положении  $t$ , так же как ионизация уровня  $2sO$  для иона  $Cs^+$  в положении  $b$ . В положении  $t$  атом Cs, продолжая двигаться к поверхности после нейтрализации иона  $Cs^{2+}$ , взаимодействует с ионом  $O^+$ , что, по-видимому, приводит к высокой вероятности его реионизации по сравнению с атомом Cs в положении  $b$ , взаимодействующим с двумя атомами  $O^0$ . С другой стороны, ионизация уровня  $2s$  в одном из ионов  $O^-$ , ближайших к иону  $Cs^+$  в положении  $b$ , создает после оже-нейтрализации иона  $Cs^+$  тангенциальную составляющую скорости для уходящего атома Cs и, следовательно, уменьшает вероятность его попадания в детектор. Кроме того, движение вдоль поверхности повышает вероятность реионизации атома Cs.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружены два пика в ЭР атомов Cs при ЭСД с поверхности окисленного вольфрама при температуре подложки  $T = 77$  К и малых покрытиях поверхности цезием. Установлено, что эти пики связаны с разными состояниями хемосорбированного цезия и разными каналами возбуждения адсорбционной связи. Таким образом, ЭР нейтральных частиц при ЭСД можно использовать для анализа хемосорбированных состояний.

#### Список литературы

- [1] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // УФН. 1989. Т. 158. № 3. С. 389—420.
- [2] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А., Яшинский Б. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 349—355.
- [3] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1740—1746.
- [4] Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 91—96.
- [5] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 5. С. 38—42.
- [6] Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1834—1845.
- [7] Агеев В. Н., Ионов Н. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 11. С. 3200—3209.
- [8] Eliezer I., Krindell P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 5. P. 1884—1891.
- [9] Gowda B. T., Benson S. W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 86. N 2. P. 847—857.
- [10] Куценко Э. Н., Потехина Н. Д. // ЖТФ. 1973. Т. 43. № 2. С. 391—398.
- [11] Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.

- [12] Сих М. П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 203—243.
- [13] Хэгструм Х. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсера. М.: Мир, 1981. С. 281—344.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
25 августа 1992 г.

