

11;12

## Проявление незаполненных электронных состояний в спектрах полного тока серебра

© В.А. Новолодский, О.М. Артамонов, С.А. Комолов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Научно-исследовательский институт физики,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 27 апреля 1998 г.)

Проводится совместный анализ низкоэнергетических спектров полного тока (СПТ) и вторичной электронной эмиссии (ВЭС) на начальной стадии формирования серебряного покрытия на поверхности W(110). Показана связь особенностей, наблюдаемых в спектрах, с энергетической структурой плотности вакантных состояний, расположенных выше уровня вакуума. Динамика изменения особенностей в СПТ с увеличением толщины пленки свидетельствует, что на начальном этапе серебряное покрытие характеризуется ориентацией Ag(111), а по мере увеличения толщины преобладающей становится ориентация Ag(110).

### Введение

В работе исследовались электронные спектры поверхности серебра. Использовались два метода электронной спектроскопии, в которых энергетическая структура твердого тела исследуется в одном и том же диапазоне энергий электронов. Первый — метод вторичной электронной спектроскопии (ВЭС), при котором изучались спектры истинно вторичной эмиссии электронов в области каскадного максимума, в диапазоне энергий от 0 до 30 eV [1]. При записи спектра ВЭС энергия и ток первичных электронов поддерживаются постоянными. Эмиссия вторичных электронов регистрировалась в узком телесном угле с помощью полусферического энергоанализатора. Данная методика ВЭС подробно описана в работах [2,3]. Спектры эмиссии представлены в виде  $N(E)$ .

Другой метод — спектроскопия полного тока (СПТ) [4,5], в этом случае записывается ток электронов, проходящих в цепи образца, при облучении его поверхности неизменным по величине током первичных электронов, энергия которых равномерно изменяется от 0 до 30 eV. СПТ идентичен спектру отражения электронов в обратную полусферу при условии неизменности первичного тока и полного сбора всех выходящих из твердого тела электронов, т. е.

$$I_{\text{TCS}}(E) = -I_{\text{ref}}(E).$$

Достоинством СПТ служит простота экспериментального обеспечения по сравнению с оборудованием для записи спектров отражения. Спектры полного тока представлены в виде производной  $dI(E)/dE$  от тока, проходящего в цепи образца.

В работе анализировались пленки серебра на монокристаллическом вольфраме W(110) и поликристаллы серебра. Анализ поверхности осуществлялся в вакууме  $P = 6 \cdot 10^{-8}$  Па. Пленки серебра осаждались *in situ* путем термического испарения. Методом СПТ исследовались как пленки, так и поликристалл серебра. Поверхность

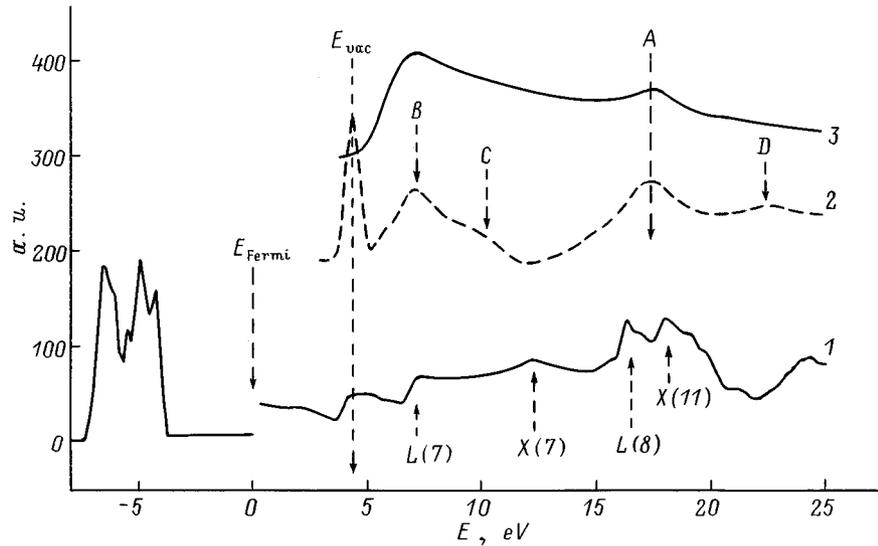
вольфрамовой подложки готовилась стандартным способом — окислением с последующим прогревом. Образец серебра очищался прогревом в вакууме в течение нескольких часов до перекристаллизации поверхности.

### Экспериментальные результаты

Спектры вторичной эмиссии электронов в области каскадного максимума изучались при энергиях первичных электронов  $E_p$  от 10 до 400 eV. Начиная с энергий  $E_p = 25$  eV и выше (отсчет энергии от уровня Ферми) спектры имели принципиально одинаковый вид, показанный на рис. 1 (кривая 3). На этой кривой наблюдаются два максимума, один из них каскадный, регистрируемый при энергии 7.5 eV, другой — эмиссионный А, который регистрируется при  $E = 17.6$  eV и является характерной чертой спектра эмиссии серебра. Эта особенность появилась в спектре эмиссии лишь при энергиях первичных электронов выше  $E_p = 25$  eV. С дальнейшим ростом амплитуды этого пика растет пропорционально росту амплитуды каскадного максимума. При малых толщинах пленки (0.8–2 монослоя) серебра на поверхности вольфрама этот максимум расположен на 16.3–16.5 eV, при увеличении толщины пленки от 2 до 6 монослоев он смещается в сторону больших энергий до 17.6 eV и при дальнейшем росте пленки не изменяет своего энергетического положения.

Спектры полного тока поверхности пленки и поликристалла серебра оказались идентичными между собой при толщинах пленки больше 6 монослоев. Этот спектр показан на рис. 1 (кривая 2). При энергии первичных электронов 4.5 eV относительно уровня Ферми наблюдался характерный для этого вида спектров первичный максимум. Он связан с энергетическим порогом входа электронов в твердое тело и соответствует уровню вакуума для серебра. Величина 4.5 eV является работой выхода электронов из поверхности серебра.

С увеличением энергии первичных электронов в СПТ появляются другие особенности, характерные для сере-



**Рис. 1.** Спектры серебра: 1 — плотность энергетических состояний электронов, 2 — спектр полного тока, 3 — спектр эмиссии вторичных электронов.

бра, при энергиях 7.2, 9.7, 17.3, 23 eV, обозначенные на рис. 1 (кривая 2) буквами *B*, *C*, *A*, *D* соответственно.

При малых толщинах пленки (0.5–2 монослоя) серебра амплитуды особенностей *B*, *C*, *D* малы. В спектре полного тока тонкой пленки преобладает максимум *A*, смещенный влево на 1 eV относительно его положения на рис. 1 (кривая 2).

## Обсуждение результатов

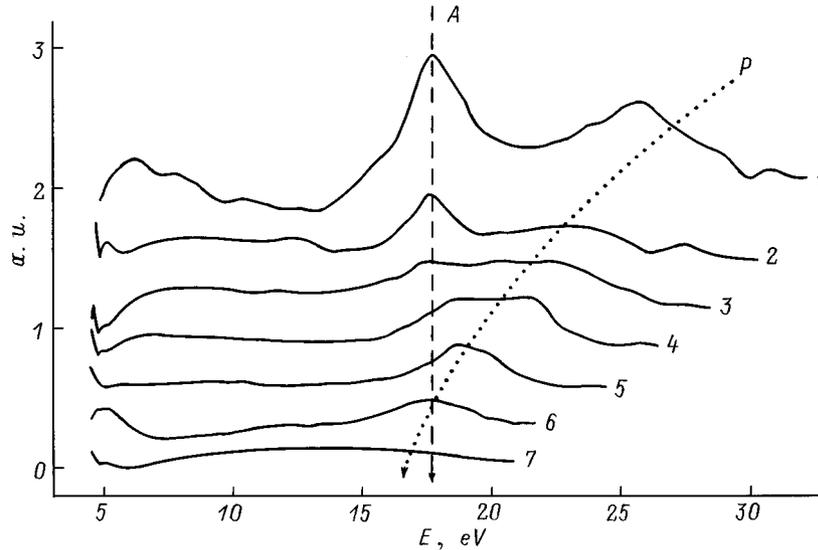
На рис. 1 (кривая 1) показана расчетная интегральная плотность энергетических состояний электронов для серебра [6]. Амплитуда свободных состояний увеличена в 4 раза по сравнению с заполненными. Стрелками снизу на графике отмечены пики плотности состояний, соответствующие разным направлениям дисперсионной зависимости энергии электронов. Так, особенности, отмеченные *X*, характеризуют направления  $\Gamma$ –*X*, перпендикулярные грани Ag(110), а отмеченные *L* — направления, перпендикулярные грани Ag(111). Цифры в скобках при *X* и *L* соответствуют различным ветвям одного направления на дисперсионной зависимости.

Природа эмиссионных максимумов в спектрах ВЭС изучена достаточно хорошо [7–9]. Так, максимум *A* в спектре ВЭС серебра можно объяснить существованием максимума незаполненных энергетических состояний электронов выше уровня вакуума при энергии 17.6 eV. Первичные электроны, обладающие достаточной энергией  $E_p$  для ионизации заполненных валентных состояний, расположенных ниже уровня Ферми (рис. 1, кривая 1), возбуждают электроны из этих состояний. Эти вторичные электроны занимают вакантные состояния, находящиеся между возбужденным состоянием и уровнем  $E_p$ . Они могут выходить в вакуум из этих состояний,

если энергия этих состояний выше уровня вакуума. Максимуму плотности вакантных состояний соответствует максимум эмиссии в спектре ВЭС. На рис. 1 (кривая 1) группа пиков плотности состояний 16.3–17.7 eV хорошо соответствует пику эмиссии *A* на ВЭС (рис. 1, кривая 3). Упомянутый выше сдвиг эмиссионного максимума с 16.3 до 17.6 eV при увеличении толщины пленки серебра, по-видимому, связан с изменением кристаллической ориентации поверхности в тонкой и толстой пленках серебра на вольфраме W(110). Известно [10], что тонкие пленки серебра имеют ориентацию Ag(111), а толстые становятся поликристаллическими. Положение максимума *A* в ВЭС тонкой пленки совпадает со значением максимума плотности состояний 16.3 eV, который характеризует грань Ag(111). Сдвиг максимума *A* до 17.6 eV при утолщении пленки совпадает со значением максимума 17.7 eV в плотности состояний на рис. 1 (кривая 1), который соответствует грани Ag(110).

Совпадение энергетического положения пика *A* на графиках СПТ и ВЭС требует пояснения. Эмиссионный максимум *A* на ВЭС свидетельствует об эмиссии электронов с энергией 17.6 eV из серебра, а в СПТ максимум *A* говорит о поглощении пленкой серебра первичных электронов с такой энергией. Оба этих максимума совпадают с экстремумом плотности вакантных состояний электронов в серебре, т.е. за выход электронов и поглощение их с одной и той же энергией в пленке серебра ответствен один и тот же пик плотности состояний.

Противоречия здесь нет, так как в спектрах эмиссии максимум *A* появляется лишь начиная с некоторого значения энергии первичных электронов  $E_p$ , большего энергии эмиссионного максимума 17.6 eV. Поведение спектров эмиссии при уменьшении энергии первичных электронов от 33.5 до 21.5 eV показано на рис. 2. Гра-



**Рис. 2.** Спектры вторичной эмиссии электронов с вычтенным каскадным максимумом:  $E_p = 33.5$  (1),  $31.5$  (2),  $29.5$  (3),  $27.5$  (4),  $25.5$  (5),  $23.5$  (6),  $21.5$  (7).

фики спектров эмиссии приведены с вычтенным фоном каскадного максимума. Показано уменьшение эмиссионного максимума  $A$  при уменьшении  $E_p$ . При энергии  $E_p = 21.5$  eV (кривая 7 на рис. 2) максимума в спектре эмиссии практически не наблюдается. При уменьшении энергии  $E_p$ , начиная с энергии  $E_p = 27.5$  eV (кривая 4 на рис. 2), ослабленный максимум  $A$  перекрывается левым крылом группы пиков характеристических потерь энергии электронов. Эта группа состоит из максимумов потерь энергии, которую отдают первичные электроны на возбуждение различных плазменных колебаний, характерных для серебра. Известно [11], что эта группа состоит из интенсивных пиков с максимумами 3.6, 3.8, 7.5–8 eV. В отличие от эмиссионных максимумов, которые постоянны по своему энергетическому местоположению во всех спектрах эмиссии данного материала, характеристические потери строго отслеживают постоянство своего местоположения относительно пика упруго-отраженных электронов. Так, для спектров эмиссии серебра на рис. 2 правая граница по энергии для полосы потерь отстоит на 3.2, а левая — на 7–8 eV от пика упруго отраженных электронов. При уменьшении энергии  $E_p$  эта группа потерь перемещается вместе с упруго отраженным пиком, что показано на рис. 2 пунктирной дуговой линией  $P$ .

Энергетическое положение эмиссионного максимума  $A$  на рис. 2 остается без изменения. Его амплитуда уменьшается с уменьшением  $E_p$ . Изменяющаяся таким образом амплитуда максимума  $A$  показывает, что с уменьшением  $E_p$  уменьшается и вероятность ионизации заполненных валентных состояний и соответственно вероятность заполнения возбужденными электронами вакантных осостояний, что приводит к уменьшению эмиссии. Из рис. 2 следует, что уже при  $E_p = 25.5$  eV

(кривая 5 на рис. 2) ВЭС не содержит эмиссионного пика  $A$ , при том что пики характеристических потерь еще видны. При достижении  $E_p = 17.6$  eV должно быть качественное изменение спектра эмиссии из-за того, что при этой энергии происходит уменьшение коэффициента упруго-отраженных электронов. Именно это наблюдается на спектре полного тока (рис. 1, кривая 2) при значении энергии электронов, равном 17.3 eV. В СПТ наблюдается максимум  $A$ , который свидетельствует об увеличении поглощения электронов с этой энергией. По-видимому, при  $E_p = 17.5$  eV происходит "захват" первичных электронов на вакантные энергетические состояния серебра и наблюдается уменьшение коэффициента упругого отражения.

Спектры полного тока записываются как производная от величины тока  $dI(E)/dE$ , проходящего через образец. Поэтому максимуму в СПТ должен соответствовать не максимум плотности, а максимальная крутизна подъема плотности вакантных состояний, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1, кривые 1 и 2). Этому соответствует смещение пика  $A$  на СПТ влево на 0.3 eV по отношению к пику  $A$  на ВЭС.

В СПТ тонких пленок серебра смещение пика  $A$  в положение 16.5 eV, о чем упоминалось выше, совпадает со сдвигом пика  $A$  в ВЭС и также свидетельствует о преимущественной кристаллической ориентации тонких пленок Ag(111).

В спектрах ПТ толстых пленок и поликристалла серебра присутствуют максимумы  $B, C$  и  $D$  (рис. 1, кривая 2). Этим экстремумам спектра хорошо соответствуют особенности в плотности состояний (рис. 1, кривая 1). Все эти особенности (рис. 1, кривая 1), которые соответствуют пикам  $B, C, D$ , характерны для грани Ag(110). Максимумы  $B, C, D$  присутствуют только

в СПТ; им есть соответствие в спектре плотности состояний, но нет соответствия в ВЭС. Более богатая по сравнению с ВЭС структура спектров ПТ в области от 0 до 30 eV связана с отсутствием в этом методе регистрации "каскадного" максимума. В частности, интенсивный максимум  $B$  совпадает по энергии с положением "каскадного" максимума, закрывается им и поэтому не регистрируется в спектрах эмиссии. Особенности  $C$  и  $D$  малы и наблюдаются в ВЭС лишь на уровне шумов, в то время как на спектрах ПТ они уже заметны.

## Заключение

Совместное использование методов низкоэнергетической вторично-электронной спектроскопии (ВЭС и СПТ) позволило идентифицировать основные особенности плотности вакантных электронных состояний, расположенных в диапазоне 0–20 eV выше уровня вакуума, на начальной стадии формирования тонких пленок серебра. Определено энергетическое положение экспериментальных точек в энергетической зависимости плотности незаполненных состояний, находящееся в соответствии с данными теоретических расчетов.

Поведение основных особенностей в СПТ подтверждает, что тонкие пленки серебра на поверхности вольфрама  $W(110)$  характеризуются ориентацией  $Ag(111)$ , а в толстых пленках преобладает ориентация  $Ag(110)$ .

## Список литературы

- [1] Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 386 с.
- [2] Кремков М.В. Корпускулярная низкоэнергетическая диагностика поверхности твердого тела. Ташкент: Фан, 1986. 163 с.
- [3] Артамонов О.М., Смирнов О.М., Терехов А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 7. С. 1383–1388.
- [4] Комолов С.А. Интегральные методы вторично-электронной спектроскопии. Л.: ЛГУ, 1986. 180 с.
- [5] Komolov S.A. Total Current Spectroscopy of Surfaces. Philadelphia: Gordon and Breach, 1992. P. 257.
- [6] Lasser R., Smith N.V., Benbow R.L. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 21. N 4. P. 1895–1909.
- [7] Артамонов О.М., Терехов А.Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 3. С. 862–866.
- [8] Chiarello G., Agostino R.G., Amoddeo A. et al. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 1994. Vol. 70. P. 75–81.
- [9] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Morozov A.O. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 1997. Vol. 10. P. 35–40.
- [10] Bauer E., Poppa H., Todd G. et al. // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. N 9. P. 3773–3787.
- [11] Kunz C. // Optical Properties of Solids. New developments / Ed. B.O. Seraphin. Amsterdam; Oxford: North Holland Publ. Co; New York: Am. Elsevier Publ. Co. Inc, 1976. P. 499.