

02;11;12

Резонансы выхода атомов европия при электронно-стимулированной десорбции

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 февраля 2000 г.

Впервые зарегистрирована электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов европия из слоев европия, адсорбированных на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Зависимость выхода атомов европия от энергии бомбардирующих электронов носит ярко выраженный резонансный характер. Резонансы соответствуют энергиям ионизации основных уровней европия и вольфрама.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) широко используется для анализа и модификации адсорбированных слоев [1]. Однако существующие модели ЭСД часто не позволяют интерпретировать результаты экспериментов из-за неадекватности заложенных в них предположений. Одним из главных препятствий на пути создания полной теории этого явления является недостаток надежных измерений потоков десорбирующихся нейтральных частиц.

Мы обнаружили ЭСД атомов щелочных металлов [2] и измерили их выход и энергораспределения из слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [3] и молибдена [4]. Результаты измерений получили объяснение на основе модели, в которой десорбция атомов является результатом отталкивания валентных оболочек атомов щелочных металлов и ионов кислорода после возбуждения адсорбционной связи. Силы отталкивания зависят от строения внешних оболочек взаимодействующих частиц, и поэтому важно выяснить, как изменение конфигурации валентных оболочек адсорбированных частиц влияет на характеристики ЭСД нейтральных частиц.

Настоящая работа начинает цикл исследований ЭСД атомов редкоземельных металлов (РЗМ) из адсорбированных слоев на поверхности окислов тугоплавких металлов. Выбор РЗМ в качестве объекта

исследований ЭСД атомов, с одной стороны, объясняется их широким использованием в электронике, электротехнике, нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, а также в космической технике для производства постоянных магнитов, конструкционной и ВТСП-керамики [5], а с другой стороны — возможностью выяснения влияния плавно изменяющейся структуры $4f$ -оболочки РЗМ на характеристики ЭСД. Этот цикл мы начинаем с европия (Eu), обладающего относительно небольшим потенциалом ионизации (5.68 eV) [6] и наиболее низкой энергией активации десорбции среди РЗМ с вольфрама (3 eV) [7], что важно для эффективного детектирования потока атомов методом поверхностной ионизации.

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [8]. Выход атомов Eu при ЭСД измерялся времяпролетным методом с помощью детектора на основе поверхностной ионизации, в котором вольфрамовая лента поддерживалась при $T = 2000$ К. В качестве мишени использовалась вольфрамовая текстурированная лента размерами $70 \times 2 \times 0.01$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Очистка ленты от углерода производилась с помощью высокотемпературного прокаливания в атмосфере кислорода при давлении 10^{-6} Торр. Для получения монослойного покрытия кислорода лента выдерживалась в кислороде при давлении 10^{-6} Торр и температуре 1600 К в течение 300 с. Покрытие европия на окисленном вольфраме создавалось при $T = 300$ К потоком атомов европия из прямоканального испарителя, изготовленного из танталовой трубки с отверстием, в которую загружался металлический европий. Калибровка адсорбированного покрытия европия производилась по времени напыления при постоянном потоке, величина которого измерялась методом термодесорбционной спектроскопии и контролировалась по току поверхностной ионизации. Концентрация европия, соответствующая монослойному покрытию европия, принималась равной $5 \cdot 10^{14}$ at/cm². Облучение мишени электронами осуществлялось в стационарном режиме при плотности тока электронов $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² в диапазоне энергий от 0 до 300 eV. Бомбардировка не вызывала заметного нагрева мишени.

На рис. 1 приведены графики зависимости выхода q атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов E_e с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для различных степеней покрытия поверхности европием. Видно, что выход атомов европия зависит как от энергии электронов E_e , так и от степени покрытия поверхности евро-

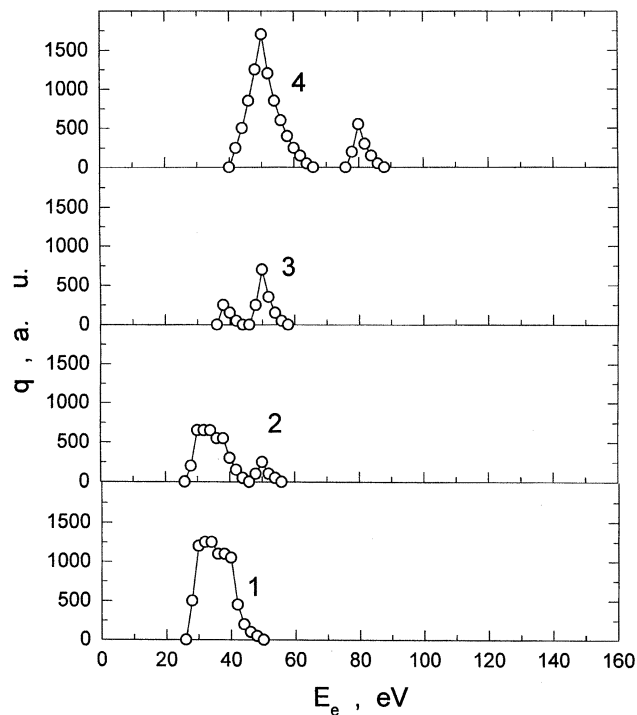


Рис. 1. Графики зависимостей выхода q атомов европия при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от энергии бомбардирующих электронов E_e для различных покрытий европием Θ : 1 — 0.07, 2 — 0.18, 3 — 0.35, 4 — 0.70.

пием, причем зависимость эта весьма сложная. При малых покрытиях (рис. 1, кривая 1) порог появления атомов Eu близок к энергии 25 eV. За порогом выход резко возрастает с ростом E_e и достигает максимума при E_e около 33 eV. За максимумом видна еще одна особенность на спаде пика. С ростом степени покрытия интенсивность пика при 33 eV убывает без изменения формы, а при энергии электронов $E_e = 50$ eV появляется новый пик (рис. 1, кривая 2). При степени покрытия $\Theta = 0.35$ пик с максимумом при 33 eV исчезает, а на его месте возникает новый пик с максимумом при E_e около 37 eV, за которым следует более

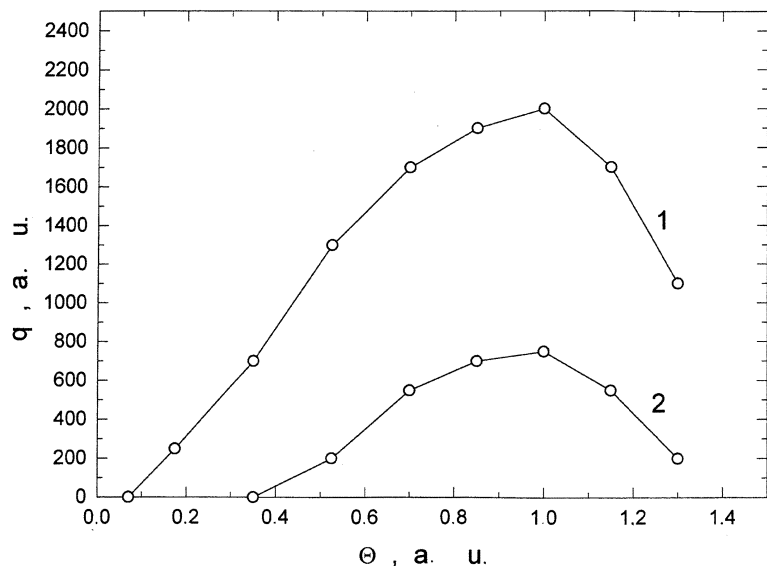


Рис. 2. Графики зависимостей выхода q атомов европия от степени покрытия Θ европием поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для различных энергий бомбардирующих электронов E_e : 1 — 50 eV и 2 — 80 eV.

интенсивный пик при $E_e = 50$ eV (рис. 1, кривая 3). При дальнейшем увеличении покрытия европия интенсивность пика при 50 eV возрастает и появляется дополнительный пик при $E_e = 80$ eV (рис. 1, кривая 4). Таким образом, интенсивность пика при 33 eV с ростом покрытия уменьшается, а интенсивность пиков при 50 и 80 eV растет. Пик при $E_e = 37$ eV наблюдается только в очень узком диапазоне покрытий.

На рис. 2 изображены графики зависимости выхода q атомов Eu от степени покрытия Θ европием поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для пика при $E_e = 50$ eV и для пика при $E_e = 80$ eV. Пики появляются при разных степенях покрытия: 50 eV пик появляется при $\Theta \cong 0.07$, а 80 eV пик — при $\Theta \cong 0.35$. Их интенсивность растет практически линейно с ростом Θ и достигает максимума при одном и том же покрытии, которое можно связать с монослойным покрытием подложки европием.

Пик при $E_e = 33$ eV исчезает при нагреве подложки уже на несколько десятков градусов, однако появляется вновь после остывания подложки до комнатной температуры. Интенсивность пиков при 37, 50 и 80 eV практически не зависит от температуры подложки вплоть до $T \sim 500$ К.

Европий, адсорбированный на вольфраме, понижает работу выхода более чем на 1.5 eV [9]. Соответственно на окисленном вольфраме эта величина может быть еще больше. Поэтому можно полагать, что при низких покрытиях европий на окисленном вольфраме будет находиться в ионной форме. Порог появления ЭСД атомов Eu хорошо коррелирует с порогом появления атомов щелочных металлов, который близок к энергии 25 eV [3]. Однако характер зависимости атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов существенно отличается от аналогичной зависимости для ЭСД атомов щелочных металлов, для которых выход атомов проходит с ростом энергии электронов через пологий максимум в области энергий $100 \div 150$ eV [3]. Для атомов Eu эта зависимость состоит из нескольких резких пиков, т.е. носит резонансный характер. Поэтому мы полагаем, что основной канал возбуждения ЭСД атомов щелочных металлов, связанный с ионизацией уровня $2s$ кислорода и нейтрализацией адсорбированного иона щелочного металла, за которыми следует релаксация заряда на ионе кислорода, не работает в случае ЭСД атомов Eu. Действительно, наличие двух электронов на валентной оболочке европия $6s$ не приводит к существенному изменению размера положительного иона европия после его нейтрализации и соответственно к его отталкиванию от отрицательного иона кислорода. По-видимому, появление ЭСД атомов Eu происходит в результате ионизации уровня европия $5p$ с энергией ионизации около 24 eV [10] и переходом возбужденного электрона в квазисвязанное состояние. Тогда ширина пика определяется шириной зоны квазисвязанного состояния. Образованный ион Eu^{+2} будет двигаться к поверхности за счет сил изображения в связи с увеличением заряда и уменьшением отталкивания между валентными оболочками иона и атомов подложки. После нейтрализации, которая, по-видимому, происходит резонансно, атом Eu отражается от подложки. Подобным образом можно интерпретировать и особенность при энергии электронов около 37 eV на спаде пика при 33 eV, которая может быть приписана ионизации уровня европия $5s$ с энергией ионизации около 34 eV [10].

Уменьшение выхода атомов Eu, связанного с ионизацией уровней $5p$ и $5s$, с ростом степени покрытия выше 0.07 можно пытаться интерпретировать как изменение условий резонансной нейтрализации

Eu^{+2} и реионизации атомов Eu при уходе от поверхности [11]. Однако нельзя исключить и другую возможность, а именно, что с ростом покрытия европия происходит перестройка поверхности окисленной грани $W(100)$, в результате чего изменяется положение адионов европия относительно атомов подложки и, так как выход измеряется в узком апертурном угле, изменяется измеряемый выход атомов Eu . Окисленная грань $W(100)$ подвержена обратимой температурной перестройке [12], поэтому изменение выхода атомов Eu также можно связать с этим процессом. Следует отметить, что ранее мы наблюдали ЭСД атомов цезия [13] и бария [14] из хемосорбированных состояний на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, после ионизации из остовных уровней. Для других атомов щелочных металлов ЭСД с помощью этого канала не была обнаружена. Поэтому можно полагать, что этот канал ЭСД весьма специфичен и работает только для атомов с большой массой или радиусом.

Пики выхода атомов Eu при энергиях электронов 50 и 90 eV можно связать с ионизацией остовных уровней вольфрама $5p$ и $5s$ с энергией ионизации 47 и 77 eV соответственно [10]. Каков механизм нейтрализации адионов Eu^+ в этом случае, пока сказать трудно, так как нейтрализация ионов Eu^+ с помощью электронов, освобождаемых после Оже-распада вакансий на уровнях вольфрама $5p$ и $5s$, маловероятна из-за большой энергии этих электронов, а нейтрализация через каскадные Оже-процессы с участием уровней $2s$ и $2p$ кислорода не должна вести к ЭСД атомов Eu , так как валентная оболочка европия не изменяет своего размера после нейтрализации. Необходимость некоторого начального покрытия подложки для появления ЭСД атомов Eu (рис. 2), по-видимому, является следствием образования зоны свободных состояний атомами европия, на которые переходят возбужденные электроны с остовных уровней.

Таким образом, впервые обнаружена адсорбционная система, в которой выход атомов при ЭСД от энергии бомбардирующих электронов носит резонансный характер. Энергии пиков соответствуют энергиям ионизации остовных уровней адсорбата и подложки.

Эта работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований через грант № 99-02-17972, в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99) и при частичной поддержке НАТО через грант NTESCH.LG.973032.

Список литературы

- [1] *Ageev V.N.* // Progr. Surf. Sci. 1994. V. 47. N 1–2. P. 55.
- [2] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Якишинский Б.В.* // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 349.
- [3] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 609.
- [4] *Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. V. 1/2. P. 113.
- [5] *Цыганова Г.В., Пасечник Н.Ю., Смирнова Н.Н.* // Высокочистые вещества. 1991. Т. 2. № 43.
- [6] *Савицкий Е.М., Терехова В.Ф.* Металловедение редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975.
- [7] *Медведев Б.К.* // Кандидатская диссертация. Л.: ЛГУ, 1974.
- [8] *Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А.* // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1740.
- [9] *Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 1980. Т. 22. № 6. С. 1701.
- [10] *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987.
- [11] *Kasi S.R., Kang H., Sass C.S., Rabalais J.W.* // Surf. Sci. Rep. 1989. V. 10. N 1.
- [12] *Kramer H.M., Bauer E.* // Surf. Sci. 1980. V. 92. N 53.
- [13] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д.* // ФТТ. 1993. Т. 35. № 1. P. 156.
- [14] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1444.