

Электронно-стимулированная десорбция атомов европия с поверхности окисленного вольфрама

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

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

(Поступила в Редакцию 22 февраля 2001 г.)

С помощью детектора на основе поверхностной ионизации измерен выход атомов европия при электронно-стимулированной десорбции из адсорбированных слоев европия на поверхности окисленного вольфрама в зависимости от энергии бомбардирующих электронов, степени покрытия поверхности европием и степени окисления вольфрама. Выход атомов Eu в зависимости от энергии электронов имеет ярко выраженный резонансный характер с пиками при энергиях электронов, соответствующих энергиям ионизации основных уровней европия и вольфрама. Интенсивность пиков, связанных с ионизацией европия, достигает максимума при покрытиях европия меньше 0.1, а затем уменьшается до нуля с ростом покрытия, а интенсивность пиков, связанных с ионизацией вольфрама, проходит через максимум при монослойном покрытии европия. Покрытие, соответствующее максимуму выхода атомов Eu, увеличивается с ростом степени окисления вольфрама. Полученные результаты объясняются образованием основных экситонов европия и вольфрама. В первом случае десорбирующиеся частицы образуются в результате реверсивного движения к поверхности окисленного вольфрама, а во втором — в результате расталкивания основного экситона вольфрама и молекулы EuO.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 9-02-17972).

Облучение поверхности твердого тела электронами широко используется для анализа ее геометрической структуры и состава. Однако при определенных условиях этот процесс может существенно изменять первоначальное состояние поверхности, причем часто непредсказуемым образом. Наиболее важным процессом, модифицирующим поверхность при электронном облучении, является электронно-стимулированная десорбция (ЭСД), которая возникает в результате прямого перехода потенциальной энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию десорбирующихся частиц [1].

К сожалению, существующие модели ЭСД не позволяют однозначно предсказывать поведение поверхности твердого тела под действием электронной бомбардировки. В первую очередь ограниченность предложенных моделей ЭСД вызвана недостатком экспериментальных данных о потоках десорбирующихся нейтральных частиц из-за трудностей их детектирования.

Нам удалось с помощью детектора на основе поверхностной ионизации зарегистрировать ЭСД атомов щелочных металлов [2] и измерить их поперечные сечения и энергораспределения из слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [3,4] и молибдена [5]. Результаты измерений были интерпретированы на основе модели, в которой десорбция атомов щелочных металлов является результатом перекрытия валентных оболочек атомов щелочных металлов и отрицательных ионов кислорода после Оже-распада основных вакансий в кислороде и релаксации его заряда. Оказалось, что силы отталкивания атомов зависят от строения валентных оболочек взаимодействующих частиц. Поэтому важно

понять, в какой мере конфигурация валентных оболочек адсорбированных частиц влияет на выход и энергораспределение десорбирующихся нейтральных частиц.

В связи с этой задачей мы начали цикл исследований ЭСД атомов редкоземельных металлов (РЗМ) из адсорбированных слоев на поверхности окислов переходных металлов. С одной стороны, РЗМ находят разнообразные применения в электронике, электротехнике, нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, а также в космической технике для производства постоянных магнитов, конструкционной и ВТСП-керамики [6]. С другой стороны, число $4f$ -электронов плавно меняется вдоль РЗМ-ряда, что позволяет выяснить влияние этого фактора на характеристики ЭСД. Мы обнаружили резонансный характер выхода атомов европия из адсорбированного слоя на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, в зависимости от энергии облучающих электронов [7], причем резонансная зависимость выхода нейтральных частиц при ЭСД была установлена впервые. В настоящей работе описываются дальнейшие эксперименты, выполненные для выяснения механизма возникновения такой зависимости.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика измерений подробно описаны ранее [8]. Измерения проводились в прогреваемой камере из нержавеющей стали при давлении остаточных газов ниже $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Выход атомов Eu при ЭСД регистрировался с помо-

шью детектора на основе поверхностной ионизации, включавшего текстурированную вольфрамовую ленту, нагретую до $T = 2000$ К. Эффективность ионизации атомов Eu составляла $\sim 10^{-3}$ ion/at. Мишенью служила текстурированная вольфрамовая лента размером $70 \times 2 \times 0.01$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Мишень очищалась от углерода путем прогрева в атмосфере кислорода при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Torr и температуре $T = 1800$ К в течение 3 h. Чистота мишени проверялась в отдельной установке с помощью Оже-электронной спектроскопии, измерений работы выхода и термодесорбционной спектроскопии. Монослой кислорода на поверхности мишени формировался путем экспозиции в кислороде при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Torr и температуре мишени $T = 1600$ К в течение 300 s. После этой процедуры покрытие кислорода немного превышало монослой [9]. Пленка окисла на поверхности мишени получалась в результате экспозиции в кислороде при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Torr и температуре мишени $T = 1100$ К в течение 300 s.

В качестве эмиттера электронов использовалась поликристаллическая вольфрамовая нить диаметром 0.15 mm, расположенная параллельно мишени. Шкала энергий электронов была скорректирована на величину контактной разности потенциалов между эмиттером и мишенью после адсорбции кислорода [10]. Эта величина составляла 1 eV, и соответственно внешняя разность потенциалов была уменьшена на 1 eV. Изменение контактной разности потенциалов, вызванное адсорбцией европия, не принималось во внимание по причине, которая будет объяснена далее. Плотность тока облучающих электронов не превышала 10^{-5} A/cm² при энергии электронов 100 eV, поэтому облучение мишени электронами не вызывало ее заметного нагрева.

Европий осаждался на окисленную поверхность мишени при $T = 300$ К из прямонакального испарителя, изготовленного из танталовой трубки, в которую был помещен металлический европий. Трубка диаметром 3 mm имела по длине несколько отверстий для равномерного напыления европия вдоль мишени. Чистота потока атомов европия контролировалась с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Концентрация осаждаемого европия определялась с помощью термодесорбционной спектроскопии, а также контролировалась по току поверхностной ионизации европия на мишени, нагретой до температуры $T = 1800$ К. Концентрация европия, соответствующая монослою, была установлена с помощью термодесорбционной и Оже-электронной спектроскопии [11]. Образование монослоя при напылении европия контролировалось по появлению максимума выхода атомов Eu при ЭСД. Монослой европия на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, соответствовал концентрации европия $7.5 \cdot 10^{14}$ at./cm², а монослой европия на поверхности вольфрама, покрытого толстой пленкой окисла — $1 \cdot 10^{15}$ at./cm².

2. Результаты

На рис. 1 приведены графики зависимостей выхода атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов E_e с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при температуре мишени $T = 300$ К для различных покрытий европием. Видно, что выход атомов Eu зависит как от энергии электронов E_e , так и от степени покрытия поверхности европием Θ , причем эта зависимость достаточно сложная. При малых покрытиях (кривая 1 на рис. 1) порог появления атомов Eu не зависит от покрытия европия, несмотря на то что работа выхода мишени уменьшается практически линейно с ростом покрытия. Можно предположить, что при адсорбции европия происходит не только уменьшение работы выхода, но одновременно и увеличение энергии остовных уровней европия из-за химических сдвигов. По-видимому, эти два эффекта компенсируются при изменении покрытия европия. Соответственно порог появления атомов Eu не зависит от покрытия и близок к энергии 24 eV, которая равна энергии ионизации уровня европия $5p$ [12].

За порогом выход атомов Eu резко возрастает с увеличением энергии электронов и проходит через максимум при E_e около 32 eV. Еще одна особенность наблюдается на спадающей стороне этого пика при E_e около 38 eV. С увеличением покрытия европия интенсивность особенностей при 32 и 38 eV уменьшается без изменения их формы и проявляется еще один пик при энергии элек-

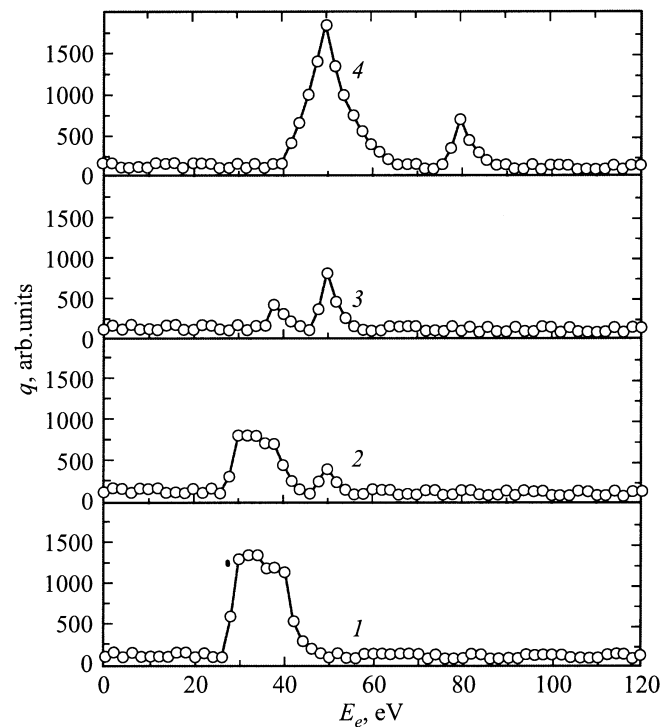


Рис. 1. Графики зависимостей выхода q атомов европия при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от энергии бомбардирующих электронов E_e для различных покрытий европием Θ : 1 — 0.07, 2 — 0.18, 3 — 0.35, 4 — 0.70.

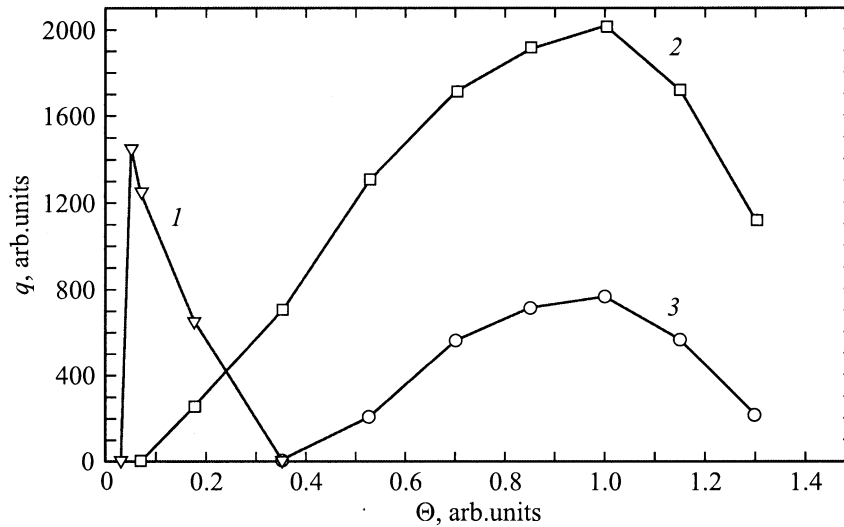


Рис. 2. Графики зависимостей выхода q атомов европия от степени покрытия Θ европием поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, для энергий бомбардирующих электронов $E_e = 32$ (1), 50 (2) и 80 eV (3).

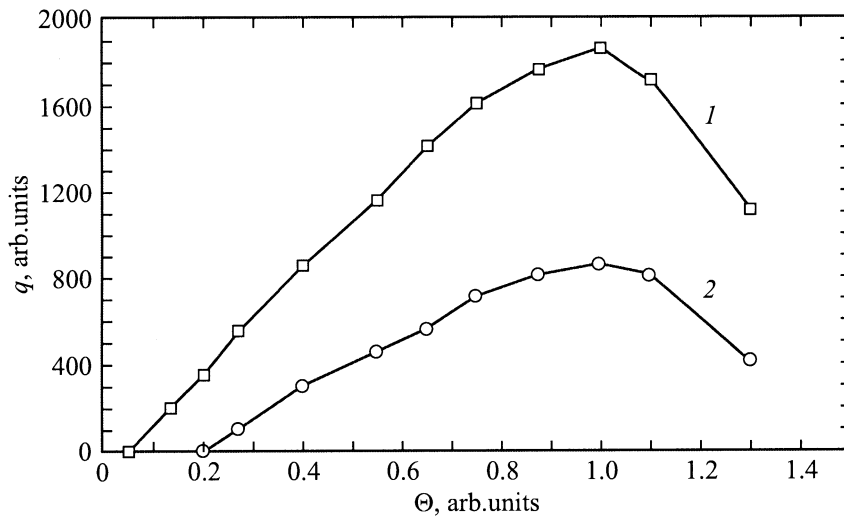


Рис. 3. Графики зависимостей выхода q атомов европия от степени покрытия Θ европием поверхности вольфрама, покрытой пленкой окисла, для энергий бомбардирующих электронов $E_e = 50$ (1) и 80 eV (2).

тронов 50 eV (кривая 2 на рис. 1). Пик при $E_e \sim 32$ eV исчезает при покрытии европия $\Theta > 0.35$, по-видимому, одновременно в особенности при 38 eV, а маленький пик с максимумом при $E_e \sim 37$ eV остается (кривая 3 на рис. 1). Интенсивность пика при $E_e \sim 50$ eV увеличивается с ростом Θ , и появляется дополнительный пик при $E_e \sim 80$ eV (кривая 4 на рис. 1). Таким образом, интенсивность пиков при 32 и 38 eV уменьшается при $\Theta > 0.1$ с ростом Θ , а интенсивность пиков при 50 и 80 eV увеличивается.

Зависимости интенсивности пиков 32, 50 и 80 eV выхода атомов Eu при ЭСД от покрытия европием поверхности вольфрама с монослойным покрытием кислорода изображены на рис. 2. Пики появляются при покрытиях европия 0.05, 0.07 и 0.35 соответственно. Пики при

32 и 38 eV имеют максимальную интенсивность при очень низких покрытиях (меньше 0.1) и почти линейно уменьшаются до нуля уже при покрытии $\Theta \sim 0.35$. Вместо них остается пик с максимумом около 37 eV. Интенсивности пиков при 50 и 80 eV увеличиваются почти линейно с ростом покрытия европия, проходят через максимум при покрытии, которое идентифицируется как монослойное.

Пики при 32 и 38 eV исчезают при нагреве подложки на несколько десятков градусов. Однако они появляются вновь после охлаждения подложки до комнатной температуры. Интенсивности пиков при 37, 50 и 80 eV слабо зависят от температуры вплоть до $T \sim 500$ K.

Окисление подложки до образования на поверхности нескольких слоев окисла изменяет зависимость выхо-

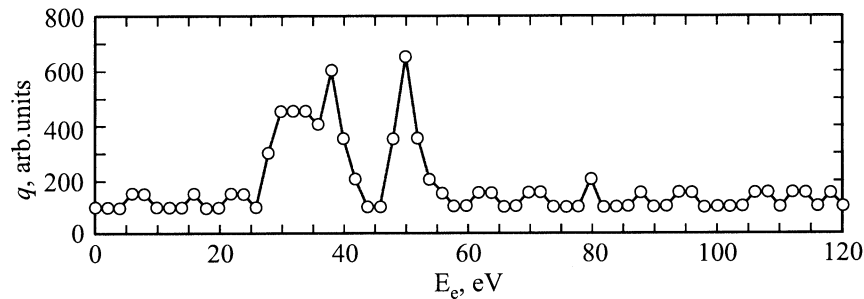


Рис. 4. График зависимости выхода q атомов европия при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытой пленкой окисла, от энергии бомбардирующих электронов E_e для покрытия европием $\Theta = 0.25$.

да атомов Eu при ЭСД от энергии бомбардирующих электронов и степени покрытия поверхности европием. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности пиков при 50 и 80 eV от покрытия европием поверхности вольфрама с пленкой окисла. Видно, что выход атомов Eu при малых покрытиях европием с ростом покрытия увеличивается линейно для обоих пиков, а затем проходит через максимум, так же как в случае вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Однако максимум достигается при покрытиях примерно на 30% больше, чем для подложки с монослойным покрытием кислорода. Пик при $E_e \sim 50$ eV появляется при том же покрытии, что и на подложке с монослойным покрытием кислорода, а пик при $E_e \sim 80$ eV заметен уже при $\Theta \sim 0.25$, т.е. при покрытии меньшем, чем для подложки с монослойным покрытием кислорода. Поэтому на подложке с пленкой окисла можно одновременно наблюдать пики выхода атомов Eu при 32, 38, 50 и 80 eV (рис. 4).

Обнаружена зависимость выхода атомов Eu при ЭСД от последовательности совместной адсорбции бария и европия на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. Предварительная адсорбция бария до покрытия 0.05 практически не влияет на выход атомов Eu. Однако если барий напыляется в том же количестве после нанесения европия, то выход атомов Eu наблюдается уже при покрытии около 0.03.

3. Обсуждение результатов

Европий, адсорбированный на окисленном вольфраме, понижает работу выхода и, следовательно, находится на поверхности в виде положительных ионов [13]. Поэтому важным этапом ЭСД атомов Eu является нейтрализация ионов Eu^+ при электронном возбуждении адсорбционной связи. Для удобства обсуждения электронных переходов, вызывающих ЭСД атомов Eu, на рис. 5 приведена схема электронных уровней в системе W–O–Eu без учета поправок на химические сдвиги.

Порог появления ЭСД атомов Eu весьма близок к порогу появления ЭСД атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на окисленных поверхностях вольфрама [4] и молибдена [5], который был связан с

энергией ионизации уровня $2s$ кислорода [3]. Однако зависимость выхода атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов качественно отличается от аналогичной зависимости атомов щелочных металлов, для которых выход с ростом энергии электронов проходит через пологий максимум в области энергий электронов 100–150 eV. Для атомов Eu эта зависимость состоит из резких пиков, т.е. имеет резонансный характер, причем положение пиков коррелирует с энергиями ионизации основных уровней европия и вольфрама [12].

По-видимому, основной канал возбуждения ЭСД атомов щелочных металлов [3], связанный с образованием вакансии на уровне $2s$ кислорода, которая заполняется электроном с уровня $2p$ кислорода и сопровождается нейтрализацией адсорбированного иона щелочного металла Оже-электроном, не реализуется в случае ЭСД атомов Eu. В этом канале отталкивание атома щелочного металла происходит в результате перекрытия его валентной оболочки с валентной оболочкой отрицательного иона кислорода, который восстанавливает свой заряд за счет электронов подложки. Наличие двух электронов в валентной оболочке атомов европия $6s$ не приводит к существенному изменению радиуса положительного иона европия после его нейтрализации и соответственно к его отталкиванию от отрицательного иона кислорода. Этот канал возбуждения также не реализуется в случае ЭСД атомов бария, который имеет два электрона во внешней оболочке [4].

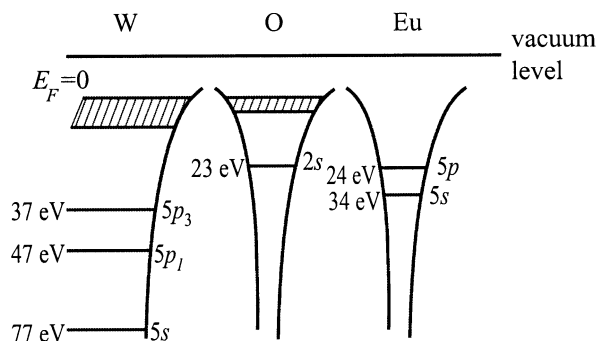


Рис. 5. Схема уровней энергии электронов в адсорбционной системе W–O–Eu.

Порог появления ЭСД атомов Eu можно приписать ионизации уровня $5p$ европия с энергией ионизации 24 eV [12] и переходом возбужденного электрона в квазисвязанное состояние, образованное $5d6s$ -зоной, которое диссоциирует через резонансный Оже-распад [14]. Ширина этой зоны ($\sim 12.7\text{ eV}$) достаточно близка к ширине пика ЭСД атомов Eu, связанного с возбуждением уровня $5p$ европия. Действительно, гигантский $5p-5s$ -резонанс хорошо известен в фотоэмиссии из европия. Этот резонанс связывают с присутствием очень высокой плотности незанятых состояний около уровня Ферми и со слабой $s-d$ -гибридизацией в валентной зоне [15]. Возникший ион Eu^{+2} начинает двигаться к поверхности за счет сил изображения из-за увеличения заряда и уменьшения отталкивания между внешними оболочками иона европия и атомов подложки [16]. После нейтрализации атомы Eu отражаются от поверхности и проходят через адсорбированную пленку европия. Уменьшение выхода атомов Eu, связанного с ионизацией уровня европия $5p$, с ростом покрытия Eu объясняется резонансной реионизацией атомов при прохождении через адсорбированную пленку ионов европия. Это объяснение согласуется с результатами экспериментов [17] и расчетов [18] по рассеянию ионов Li^+ с энергией 1.2 keV на грани $\text{Al}(100)$, частично покрытой щелочными металлами. Вероятность нейтрализации ионов Li^+ не имеет порога, связанного с покрытием щелочным металлом, и увеличивается приблизительно линейно с ростом покрытия. Однако упомянутые выше результаты получены для ионов Li^+ с энергией 1.2 keV , а кинетическая энергия атомов Eu при ЭСД, если для оценки использовать данные для атомов щелочных металлов и бария [4], не должна превышать нескольких десятых eV. Поскольку вероятность перезарядки ионов Li^+ почти линейно возрастает с уменьшением кинетической энергии [19], неудивительно, что выход очень медленных атомов Eu достигает максимальной величины при покрытии, меньшем 0.1. С ростом покрытия европия выход нейтральных атомов становится маловероятным. Канал ЭСД атомов, связанный с реверсивным движением частиц у подложки, мы наблюдали ранее для атомов цезия [20], и бария [21] из адсорбированных слоев на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, а также для атомов лития из адсорбированного слоя на поверхности молибдена, покрытого монослоем кислорода [22]. Для подавляющего большинства адсорбционных систем ЭСД атомов после ионизации остовных уровней адсорбата не обнаружено. По-видимому, этот канал ЭСД нейтральных частиц весьма специфичен, и его эффективность зависит от вероятности нейтрализации ионов при отражении от поверхности и от вероятности прохождения нейтральных частиц через адсорбированные пленки.

Следует отметить очень резкую температурную зависимость интенсивности пиков выхода атомов Eu при 32 и 38 eV , которые исчезают уже после нагрева подложки на несколько десятков градусов выше комнатной температуры. ЭСД атомов бария наблюдалась только после

охлаждения окисленного вольфрама ниже комнатной температуры [21].

Вероятность ионизации адсорбированного европия электронами не должна зависеть от температуры подложки, а нейтрализация ионов Eu^{+2} возрастает с ростом температуры из-за увеличения плотности электронов проводимости. Поскольку выход атомов Eu при ЭСД, связанный с ионизацией остовных уровней европия, уменьшается с ростом температуры подложки, вероятность прохождения атомов Eu через адсорбированный слой европия уменьшается с увеличением температуры за счет роста амплитуды колебаний в адсорбированном слое. Другое объяснение температурной зависимости выхода атомов Eu при ЭСД связано с обратимой перестройкой поверхности окисленной грани $\text{W}(100)$ [23]. В результате перестройки может изменяться угловое распределение выхода атомов Eu при ЭСД и, так как в наших экспериментах поток атомов Eu регистрируется в узком телесном угле, соответственно будет уменьшаться сигнал от десорбирующихся атомов Eu с ростом температуры.

Какова причина наличия концентрационного порога появления ЭСД атомов Eu, в настоящее время не ясно. Однако этот порог не связан с существованием дефектов на поверхности, с которых по какой-то причине не происходит ЭСД атомов Eu. Действительно, предварительная адсорбция 0.05 монослоя бария не изменяет величину концентрационного порога выхода атомов Eu, а адсорбция этого же количества бария после адсорбции европия уменьшает порог появления ЭСД атомов Eu до 0.03 монослоя.

Резонансные пики выхода атомов Eu при энергиях электронов 37 , 50 и 80 eV коррелируют с энергиями ионизации остовных уровней вольфрама $5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ и $5s$, которые равны 37 , 47 и 77 eV соответственно [12]. Пик при 37 eV перекрывается с пиком при 38 eV , который был связан с ионизацией уровня $5s$ европия. Однако пик при 37 eV сохраняется при напылении европия до $\Theta > 0.35$ и при нагреве подложки до $T > 330\text{ K}$, тогда как пик при 38 eV в этих условиях исчезает. Поэтому пик при 37 eV был прописан ионизации уровня $5p_{3/2}$ вольфрама.

Резонансы выхода ЭСД при энергии ионизации остовных уровней вольфрама (рис. 5) можно объяснить, если предположить, что с поверхности при этих энергиях слетают молекулы EuO , которые с помощью поверхностной ионизации детектируются так же, как и атомы Eu. ЭСД молекул EuO происходит в результате разрушения связи W-O , чему способствует образование остовного экситона. Однако температурная зависимость тока поверхностной ионизации десорбирующихся частиц достаточно хорошо коррелирует с этой зависимостью для атомов Eu. Рассмотрим, возможна ли такая корреляция для тока поверхностной ионизации атомов Eu и молекул EuO .

Пусть на поверхность падает поток молекул MX с плотностью ν , а с поверхности слетают частицы M , M^+ , MX , X , X_2 с соответствующими плотностями

потоков десорбции ν_i . При этом $\nu_{M^+} = \alpha\nu_M$, где α — степень поверхностной ионизации. Обозначим концентрации соответствующих частиц на поверхности через $N_M, N_{M^+}, N_X, N_{MX}, N_{X_2}$.

В стационарных условиях выполняется уравнение баланса для частиц M и MX

$$\nu = \nu_{MX} + \nu_M(1 + \alpha), \quad (1)$$

$$\nu = \nu_{MX} + K_{MX}N_{MX} - K^{\text{ass}}N_MN_X \quad (2)$$

и два уравнения для частиц X и X_2 , которые для наших целей не потребуются. Здесь K_{MX} и K^{ass} — константы скоростей реакций диссоциации и ассоциации на поверхности, $\nu_i = C_iN_i$, C_i — константа скорости десорбции i -й частицы, зависящая от температуры по закону Аррениуса $C_i = C_i^0 \exp(-l_i/kT)$, l_i — теплота десорбции.

Из (1) и (2) для потока слетающих с поверхности ионов M^+ получим выражение

$$\nu_{M^+} = \alpha\nu_M = \frac{\alpha\nu}{(1 + \alpha)(1 + C_{MX}/K_{MX}) + \chi\nu_X}, \quad (3)$$

где

$$\chi\nu_X = \frac{K^{\text{ass}}C_{MX}}{C_X C_M K_{MX}} < \chi\nu \quad (4)$$

аналог константы равновесия, но с учетом десорбции реагирующих частиц. Из (3) следует, что коэффициент ионизации потока ($\beta = \nu_{M^+}/\nu$) для молекул совпадает с коэффициентом ионизации атомарного потока $\beta_0 = \alpha/(1 + \alpha)$, если выполняются неравенства

$$C_{MX}/K_{MX} \ll 1, \quad \chi\nu_X \ll 1. \quad (5)$$

Оценим эти величины для молекулы EuO на вольфраме при температуре $T = 2000$ К. Учитывая, что энергия диссоциации молекулы MX на поверхности D_S и в газовой фазе D связаны соотношением

$$D_S = D + l_{MX} - l_M - l_X, \quad (6)$$

получим

$$\frac{C_{MX}}{K_{MX}} = \frac{C_{MX}^0}{K_{MX}^0} \exp\left(\frac{D - l_M - l_X}{kT}\right). \quad (7)$$

Для европия на вольфраме известны величины: $l_{\text{Eu}} = 3.0$ [11] или 4.4 eV [24], $l_{\text{O-W}} = 7.8$ eV (β_2 -фаза при высоких T) [25], $D(\text{EuO}) = 5.8$ eV [26]. В показателе экспоненты получаем $\Delta = -D + l_M + l_O = 5.0$ или 6.4 eV в зависимости от принимаемой теплоты десорбции европия с вольфрама. Отношение предэкспонент в (7) оценим из отношения статсумм активированных комплексов для десорбции и диссоциации. Для подвижной адсорбции оно сводится к отношению колебательных статсумм $f(\omega_i) \approx kT/\hbar\omega_i$ для трех колебаний с частотами ω_i в активированных комплексах, поскольку одно из колебаний в направлении

реакции, ω^{des} и ω^{dis} для десорбции или диссоциации соответственно, переходит в поступательное движение

$$\frac{C_{MX}}{K_{MX}} \approx \frac{\omega^{\text{dis}}}{\omega^{\text{des}}} \left(\frac{\omega_3^{\text{dis}}}{\omega_3^{\text{des}}}\right)^2, \quad (8)$$

где ω^{dis} — колебания всего активированного комплекса для диссоциации по отношению к поверхности, ω^{des} — валентное колебание в комплексе для десорбции, ω_3^{des} , ω_3^{dis} — качание или изгиб каждого из комплексов. В более рыхлом комплексе для диссоциации частоты колебаний меньше, чем ω_i^{des} , поэтому отношение (8) меньше единицы. Однако если колебание ω_3^{des} переходит во вращение, то величина (8) может увеличиваться на порядок. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [27]. В результате для молекулы $MX \equiv \text{EuO}$ на вольфраме имеем оценку

$$C_{MX}/K_{MX} < 10 \exp(-\Delta/kT). \quad (9)$$

Независимо от принятой величины Δ (5.0 или 6.4 eV) отношение (9) пренебрежимо мало в формуле (3) для EuO .

Для оценки $\chi\nu$ в (4) примем $C_M^0, C_X^0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, а K^{ass} — константу скорости ассоциации M и X — оценим из числа столкновений при двумерном движении $K^{\text{ass}} = (4/3)\gamma R_{MX}(2\pi kT/\mu)^{1/2}$ [28], где μ — приведенная масса, R_{MX} — межатомное расстояние в молекуле MX . Для EuO $\mu = 15.4$ a.u.m., $R_{MX} \sim 2.5$ Å [29] и

$$K^{\text{ass}} \approx \gamma 8.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}. \quad (10)$$

Подставляя (6), (9) и (10) в (4), получим оценку

$$\chi\nu < 10^{-28} \gamma \exp(D/kT) = 0.5 \cdot 10^{-13} \gamma\nu. \quad (11)$$

Потоки нейтральных частиц ν при ЭСД европия в нашей работе много меньше величины $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, поэтому величина $\chi\nu$ в формуле (3) также пренебрежимо мала, а следовательно, $\beta(\text{EuO}) \approx \beta(\text{Eu})$. Тем самым показана возможность слета молекул EuO при ЭСД европия, адсорбированного на окисленном вольфраме. Методом поверхностной ионизации молекулы EuO регистрируются как поток атомов Eu .

Нейтрализация адионов Eu^+ при заполнении остовных вакансий на вольфраме возможна с помощью Оже-электронов кислорода. Однако этот процесс не приводит к ЭСД атомов Eu по той же причине, что и распад вакансии на уровне $2s$ кислорода, поскольку радиус атома европия при нейтрализации Eu^+ существенно не увеличивается. Наиболее вероятным каналом ЭСД при возбуждении уровней $5s$ и $5p$ вольфрама остается десорбция молекул EuO .

Большой выход ЭСД атомов Eu при 50 eV ($5p$ вольфрама), чем при 80 eV ($5s$ вольфрама), на рис. 2 связан, скорее всего, с большей вероятностью возбуждения $5p$ -состояния, переходы с которого разрешены на уровнях $6s$ и $5d$, в то время как с уровня $5s$ разрешен переход только в $6p$ -состояние.

Ход зависимости выхода ЭСД атомов Eu от Θ для $E_e = 50$ и 80 eV с прохождением через максимум связан, вероятно, с ростом вероятности реионизации молекул EuO при больших Θ из-за увеличения плотности состояний свободных уровней в поверхностной зоне.

Таким образом, в данной работе при изучении ЭСД европия с поверхности окисленного вольфрама впервые наблюдался чисто резонансный характер зависимости выхода нейтральных атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов. Выход атомов Eu оказался связан с возбуждением остовных уровней $5p$ и $5s$ европия (пики при 32 и 38 eV) и $5p$ и $5s$ вольфрама (пики при 50 и 80 eV). Резонансный характер зависимости выхода от энергии электронов объясняется, как и фотоэлектронные спектры европия в работе [15], квазиатомным, локальным характером возбужденного состояния (типа экситона) в поле остовой вакансии. Показано, что возбуждение уровней $5p$ и $5s$ вольфрама приводит к десорбции молекул EuO, коэффициент ионизации которых на вольфраме при $T = 2000$ K совпадает с коэффициентом ионизации для атомов Eu на вольфраме. Хотя основные особенности ЭСД европия с поверхности окисленного вольфрама получили в работе свою интерпретацию, ряд интересных моментов остался пока не выясненным (например, природа концентрационных порогов появления ЭСД).

В заключение приносим благодарность С.Ю. Давыдову за участие в обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 1–2, 55 (1994).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Б.В. Якшинский. ФТТ **24**, 2, 349 (1982).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **38**, 2, 609 (1996).
- [4] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. Surf. Sci. **367**, 113 (1996).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. Phys. Low-Dim. Structr. *1/2*, 113 (1999).
- [6] Г.В. Цыганова, Н.Ю. Пасечник, Н.Н. Смирнова. Высококичтые вещества **2**, 43 (1991).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. Письма в ЖТФ **26**, 13, 86 (2000).
- [8] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **29**, 6, 1140 (1987).
- [9] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. ФТТ **11**, 3200 (1969).
- [10] M.L. Knotek. Springer Ser. in Chem. Phys. **24**, 139 (1983).
- [11] В.Н. Агеев, А.Ю. Афанасьева. ФТТ **43**, 4, 739 (2001).
- [12] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). 600 с.
- [13] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **27**, 7, 68 (2001).
- [14] S. Haffner, G.G. Olson, D.W. Lynch. Phys. Rev. **B60**, 24, 16346 (1999).
- [15] G. Rossi, Y.Y. Yeh, I. Lindau, J. Nogami. Surf. Sci. **152/153**, 743 (1985).
- [16] P.R. Antoniewicz. Phys. Rev. **B21**, 9, 3811 (1980).
- [17] C.B. Weare, J.A. Yarmoff. Surf. Sci. **348**, 369 (1996).

- [18] D.G. Goryunov, A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq. Surf. Sci. **401**, 206 (1996).
- [19] A.G. Borisov, J.P. Gauyacq. Surf. Sci. **445**, 430 (2000).
- [20] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **35**, 1, 156 (1993).
- [21] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **36**, 5, 1444 (1994).
- [22] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **42**, 4, 759 (2000).
- [23] H.M. Kramer, E. Bauer. Surf. Sci. **92**, 53 (1980).
- [24] М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **22**, 6, 1701 (1980).
- [25] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. ЖТФ **39**, 8, 1523 (1969).
- [26] S. Smoes, P. Coppens, C. Berman, J. Drowart. Trans. Far. Soc. **65**, 682 (1969).
- [27] Н.Д. Потехина. ЖТФ **40**, 3, 620 (1970).
- [28] Э. Ридил. Развитие представлений в области катализа. Мир, М. (1971). 250 с.
- [29] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. Химия, М. (1976). С. 122.