

06;05;11

Электронные состояния атомов европия на поверхности окисленного вольфрама

© С.Ю. Давыдов

С.-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)

Поступило в Редакцию 9 ноября 2000 г.

Сделаны оценки зарядового состояния адатомов европия на поверхности окисленного вольфрама. Предложена зонная схема адсорбционной системы для больших и малых концентраций европия. Оценена энергия адсорбции атомов европия.

В работе [1] изучалась электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов европия с покрытой монослоем кислорода, поверхностью вольфрама (O/W). Выяснилось, что в отличие от ранее хорошо изученной ЭСД щелочных металлов с O/W [2,3] зависимость выхода q атомов европия от энергии бомбардирующих электронов E_e имеет ярко выраженный резонансный характер. Для объяснения выявленных особенностей ЭСД необходимо прежде всего построить энергетическую схему адсорбционной системы для малых и больших концентраций Θ адатомов европия, находящихся в основном (не возбужденном внешними электронами) состоянии. Именно это и является целью настоящей работы. Для проверки модели используем результаты работы [4], в которой исследовалась термодесорбция европия в системе Eu–O/W. Измерения, проведенные в [4], показали, в частности, что энергия термодесорбции E_{des} европия при малых покрытиях равна 4.2 ± 0.2 eV.

Монослой кислорода, адсорбированный на поверхности вольфрама, формирует квазидвумерную зону. На адсорбцию будут работать в основном пустые p -орбитали, расположенные перпендикулярно поверхности. Эти орбитали взаимодействуют друг с другом (π -взаимодействие), что ведет к образованию антисвязывающей π -зоны. По теории Харрисона [5] матричный элемент такого взаимодействия $V_{pp\pi} = -0.63(\hbar^2/md^2)$, где m — масса электрона; d — расстояние между ближайшими соседями (б.с.), которое для монослоя примем равным постоянной решетки

вольфрама 3.16 \AA [6]; \hbar — приведенная постоянная Планка. Так как ширина зоны в приближении сильной связи есть $W_B = 2z|V_{pp\pi}|$ ($z = 4$ — число б.с. в монослое), получим $W_B \cong 3.85 \text{ eV}$. Зона, таким образом, достаточно узкая и, следовательно, состояния в ней локализованы. (Разумеется, имеется дополнительное размытие зоны и вытекающая из этого делокализация вследствие гибридизации орбиталей кислорода с состояниями металлической подложки, но принципиально картина не меняется). Рассматриваемая зона возникает из уровня сродства к электрону A , сдвигающегося из-за кулоновского взаимодействия с металлом [7]:

$$A' = A + e^2/4r, \quad (1)$$

где r — длина адсорбционной связи.

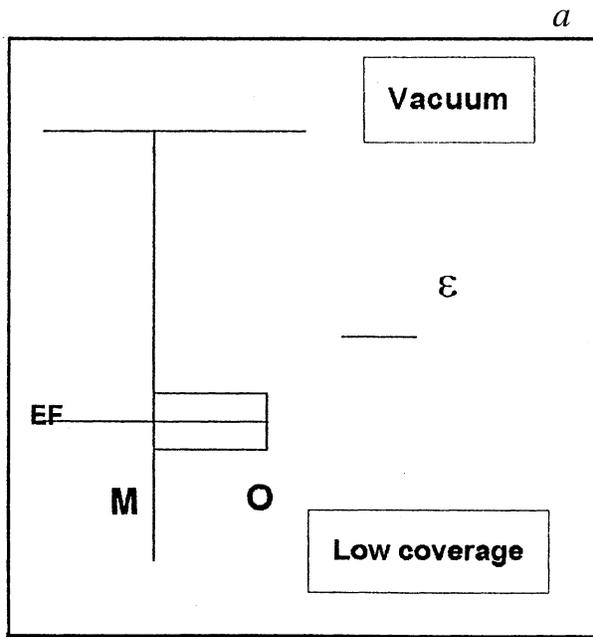
Оценим заряд ионов кислорода в монослое, адсорбированном на вольфрамовой ленте, воспользовавшись формулой для изменения работы выхода $\Delta\phi$ адсорбционной системы [8]:

$$\Delta\phi = 4\pi e^2 N_{ML} n r, \quad (2)$$

где e — абсолютная величина заряда электрона; N_{ML} — концентрация атомов кислорода в монослое, которую мы принимаем равной 10^{15} cm^{-2} ; n — число заполнения квазиуровня адсорбированного кислорода; длину адсорбционной связи r положим равной 1 \AA . Текстурированные вольфрамовые ленты имеют преимущественный выход на поверхность грани (100), для которой работа выхода равна 4.65 eV [9], а для окисленного вольфрама приблизительно на 1 eV больше [10]. Учтя это, получим соответственно для числа заполнения и заряда иона кислорода $n(\text{O}) = -Z(\text{O}) \approx 0.1$, т.е. ион кислорода обладает лишь малым отрицательным зарядом, что вообще характерно для газов, адсорбированных на тугоплавких металлах [8]. Таким образом, зона кислорода узка и практически пуста.

Рассмотрим теперь адсорбцию атомов европия на поверхности вольфрама, покрытого монослойной пенкой кислорода. Мы будем считать вслед за авторами работы [11], рассматривавшими адсорбцию редкоземельных атомов на поверхности вольфрама и рения, что при адсорбции на поверхности O/W один $6s$ -электрон переходит в $5d$ -состояние и участвует в адсорбции.

При малых покрытиях, близких к нулевым, когда адатомы Eu не взаимодействуют друг с другом, для оценки числа заполнения n_0

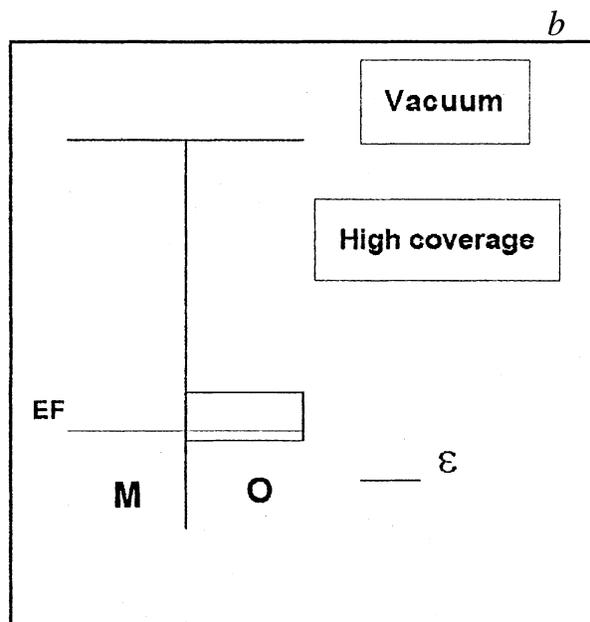


Энергетическая схема адсорбционной системы Eu-O/W: *a* — малые покрытия; *b* — большие покрытия. Обозначения: EF — уровень Ферми; M — металл (вольфрам); O — двумерная (поверхностная) зона, образованная кислородом; ε — центр квазиуровня ($1a$) или двумерной зоны европия.

одноэлектронного *d*-уровня атома европия можно воспользоваться теорией, основанной на применении гамильтониана Андерсона [7,8]:

$$n_0 = \pi^{-1} \text{arctg}(\varepsilon/\Gamma), \quad \varepsilon = -I + \phi + e^2/4a, \quad (3)$$

где Γ — полуширина *s*-квазиуровня Eu, которую мы принимаем равной 1 eV (что является типичным значением [7,8]); *a* — сумма атомных радиусов европия и кислорода, взятая из справочника [12]; $I = 5.67$ eV — энергия ионизации Eu [12], которую в наших грубых оценках мы будем считать совпадающей с энергией *d*-уровня. Тогда получим $n_0(\text{Eu}) = 0.25$ ($Z_0(\text{Eu}) = 0.75$).



Продолжение рисунка.

Итак, оценки, произведенные в рамках теории Андерсона, показывают, что европий, адсорбированный на поверхности окисленного вольфрама, является положительным ионом с зарядом, близким к единице. Будем считать, что заряд, ушедший с атома Eu, локализован на ионе кислорода, лежащем непосредственно под ионом европия (для простоты рассматриваем атом-адсорбцию, т.е. случай, когда атом располагается непосредственно над атомом подложки). Таким образом, заряд такого иона кислорода $\tilde{Z}_0(O) \sim -1$.

Предположим далее, что при больших покрытиях ($\Theta \geq 0.5$) вследствие деполяризации заряд атомов европия близок к нулю, т.е. $Z_1(Eu) \sim 0$, и, следовательно, заряды ионов кислорода, находящихся под слоем Eu, такие же, как и в системе O/W, т.е. $\tilde{Z}_1(O) \sim 0$.

На рисунке, *a* и *b* приведены зонные схемы для случаев малых и больших Θ соответственно. Для кислорода указано положение локаль-

ного участка кислородной зоны, соответствующее иону, находящемуся непосредственно под атомом европия. (Подчеркнем, что на этих рисунках для европия показаны лишь центры тяжести ε гибридизированных d -состояний).

Теперь оценим энергию связи иона европия с поверхностью O/W, т.е. энергию десорбции E_{des} , соответствующую предельно малым ("нулевым") покрытиям. Ионную составляющую энергии связи \mathcal{E}_{ion} можно оценить как взаимодействие иона европия с зарядом изображения, полагая, что зеркальная плоскость проходит через "центры" атомов кислорода:

$$\mathcal{E}_{ion} = \frac{Z_0(\text{Eu})e^2}{4a}. \quad (4)$$

Это дает $\mathcal{E}_{ion} = 0.26 \text{ eV}$.

Для оценки ковалентной составляющей энергии связи \mathcal{E}_{cov} воспользуемся матричными элементами $W_2 = -(V_{pd\sigma} + V_{sd\sigma})/\sqrt{2}$, предложенными Харрисоном для описания перовскитов [13], что дает для одной связи $d(\text{Eu}) - sp(\text{O})$ величину $\mathcal{E}_{cov}^{(1)} = 2W_2 = 2.63 \text{ eV}$. Предположим, что, как и в молекулах окислов редкоземельных элементов, имеющих формулу M_2O_3 , один металлический атом связан с полутора атомами кислорода, получим для ковалентной составляющей энергии связи $\mathcal{E}_{cov} = 3.94 \text{ eV}$. Суммарная энергия связи есть 4.20 eV , что в точности совпадает с результатами работы [4], хотя столь точное согласие, разумеется, случайно.

Автор признателен В.Н. Агееву, Е.Ю. Афанасьевой, Ю.А. Кузнецову и Н.Д. Потехиной за полезные обсуждения.

Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17972) в рамках Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99).

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 13. С. 86–92.
- [2] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // УФН. 1989. Т. 158. В. 3. С. 389–420.
- [3] Ageev V.N. // Prog. Surf. Sci. 1994. V. 47. N 1/2. P. 55–203.

- [4] *Агеев В.Н., Афанасьев Е.Ю.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 4.
- [5] *Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [6] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [7] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631–666.
- [8] *Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // УФН. 1977. Т. 122. № 1. С. 125–158.
- [9] *Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Магомедов А.М., Якинский Б.В.* // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 801–809.
- [10] *Клименко Е.В., Наумовец А.Г.* // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 6. С. 1282–1289.
- [11] *Никулин В.К., Потехина Н.Д.* // ФТТ. 1978. № 11. С. 3354–3357.
- [12] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [13] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 2. Гл. 19.