

Электронно-стимулированная десорбция атомов европия с поверхности окисленного вольфрама: концентрационная зависимость низкоэнергетического пика

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 июня 2001 г.)

Обсуждаются природа электронно-стимулированной десорбции атомов европия Eu^0 при низких энергиях облучающих электронов E_e (~ 30 eV) и особенности зависимости выхода атомов Eu^0 от их концентрации на поверхности окисленного вольфрама. Оказалось, что определяющей стадией является первичный акт рождения вакансии на внутренней $5p$ -оболочке атома европия. Оценки показали, что из двух возможных сценариев ионизации (внутриатомный переход электрона на внешний квазиуровень атома Eu или выброс выбитого электрона в вакуум) лишь первый ведет к десорбции Eu^0 . Определен концентрационный порог выхода атомов Eu^0 .

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

1. Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов европия с покрытой монослоем кислорода поверхности вольфрама (O/W) изучалась в работах [1,2]. Было обнаружено, что в отличие от подробно исследованной ранее ЭСД щелочных металлов с поверхности O/W [3,4] зависимость выхода q атомов Eu от энергии бомбардирующих электронов E_e имеет ярко выраженный резонансный характер. Для объяснения выявленных особенностей в [5] была построена энергетическая схема адсорбционной системы $\text{Eu}-\text{O}/\text{W}$ для малых и больших степеней покрытия Θ поверхности O/W атомами европия, а в [6] были предложены некоторые возможные механизмы ЭСД атомов европия. В частности, на основании развитой ранее теории [7,8] удалось вполне адекватно описать концентрационную зависимость $q(\Theta)$ выхода атомов Eu для пиков $q(E_e)$, отвечающих энергиям $E_e = 50$ и 80 eV. В работах [7,8] предполагалось, что форма зависимости $q(\Theta)$ определяется главным образом последней стадией процесса ЭСД — слетом частиц, сопровождаемым их возможной перезарядкой (атом \leftrightarrow ион). Наши предварительные оценки показали, однако, что такой подход к описанию зависимости $q(\Theta)$ непригоден в случае пика $q(E_e)$, отвечающего энергии $E_e = 33$ eV (в дальнейшем пик-33): в данном случае экспериментально наблюдаемая концентрационная зависимость выхода Eu^0 резко отличается от $q(\Theta)$ при $E_e = 50$ и 80 eV. Настоящая работа посвящена объяснению особенностей пика-33.

2. Покажем, что особенности концентрационной зависимости выхода ЭСД атомов европия для пика-33 (см. рис. 2 в [2]) связаны с первичным актом процесса ЭСД, а именно с переходом электрона с внутренней $5p$ -оболочки Eu на его внешний квазиуровень, положение которого зависит от Θ . О том, что в процессе

участвует $5p$ -вакансия, свидетельствует энергетический порог выхода атомов европия [1,2].

Выделим в атоме европия следующие состояния, участвующие в процессе ЭСД: 1) $5p$ -уровень с энергией $\varepsilon(5p)$, который до возбуждения заполнен одним электроном, а после возбуждения пуст; 2) двухэлектронный квазиуровень ("центр тяжести") которого соответствует энергии $\varepsilon(\Theta)$, возникающий вследствие гибридизации одноэлектронных $6s$ - и $6p$ -состояний с подложкой и до возбуждения имеющий число заполнения $n(\Theta) < 1$, а после возбуждения — $[1 + n(\Theta)]$ или $n(\Theta)$ (см. далее). Здесь и в дальнейшем полагаем, что в основном состоянии на адсорбцию "работает" лишь один подуровень $6s$ -оболочки, т.е. только один электрон может туннелировать в металл, что следует, например, из величины понижения работы выхода [5]. Отметим, что предлагаемый нами сценарий первой стадии ЭСД (сценарий 1) заимствован из работы [9].

Энергия постулированной нами двухуровневой системы в начальном (основном) состоянии есть

$$E_0(\Theta) = \varepsilon(\Theta)n(\Theta) + \varepsilon(5p). \quad (1)$$

В дальнейшем будем отсчитывать энергию от уровня Ферми системы.

Рассмотрим два сценария создания $5p$ -вакансии. Согласно сценарию 1, происходит ионизация $5p$ -оболочки и выбитый электрон перебрасывается на двухэлектронный квазиуровень, т.е. имеет место внутриатомный переход. При этом потенциальная энергия возбужденной системы E_1 принимает вид

$$E_1(\Theta) = \varepsilon(\Theta)[1 + n(\Theta)] + Un(\Theta) - G[1 + n(\Theta)]. \quad (2)$$

Здесь U — энергия отталкивания электронов на квазиуровне, G — энергия притяжения выбитого электрона

к $5p$ -дырке. Изменение потенциальной энергии системы W_1 в таком процессе ионизации равно

$$W_1 \equiv E_1 - E_0 = (U - G)n(\Theta) + \varepsilon(\Theta) - G - \varepsilon(5p). \quad (3)$$

Согласно сценарию 2, выбитый из $5p$ -оболочки электрон выбрасывается в вакуум. Потенциальная энергия такого возбужденного состояния E_2 и изменение потенциальной энергии системы W_2 равны соответственно

$$E_2(\Theta) = [\varepsilon(\Theta) - G]n(\Theta), \quad W_2 = -Gn(\Theta) - \varepsilon(5p). \quad (4)$$

Оба сценария ионизации схематично (без учета уширения квазиуровня) представлены на рис. 1. Рассмотрим некоторые энергетические соотношения, вытекающие из этой схемы. По данным [1,2] порог появления атомов европия соответствует энергии падающих электронов $E_e^{\text{th}} = 24 \text{ eV}$, что коррелирует с энергией связи $5p$ -электрона в атоме европия $\varepsilon_b \equiv E(O_3) = 26 \text{ eV}$ [6,10]. Следовательно, при $E_e \geq E_e^{\text{th}}$ возможна ионизация, протекающая по сценарию 2. Для ионизации по сценарию 1 при том же значении E_e имеем избыток энергии $\delta E \approx \varphi + K$, где φ — работа выхода окисленного вольфрама (на рис. 1 это приблизительно соответствует расстоянию между уровнем вакуума и квазиуровнем), K — кинетическая энергия выбитого электрона. Поскольку работа выхода окисленного вольфрама $\varphi \approx 5.5 \text{ eV}$ (см., например, [5]), по порядку величины δE соответствует энергиям поверхностных плазмонов в металлах. Следовательно, для возникновения ЭСД атомов европия при $E_e \geq E_e^{\text{th}}$ необходимо, чтобы избыток энергии уносился плазмонами.

Для дальнейшего анализа рассмотрим величину, представляющую собой разность энергий возбужденных состояний 1 и 2,

$$\begin{aligned} \Delta W &\equiv W_1 - W_2 = \Delta E \equiv E_1 - E_2 \\ &= Un(\Theta) + \varepsilon(\Theta) - G. \end{aligned} \quad (5)$$

Если $\Delta W < 0$, то энергетически предпочтителен сценарий 1, в противоположном случае — сценарий 2. Исходя

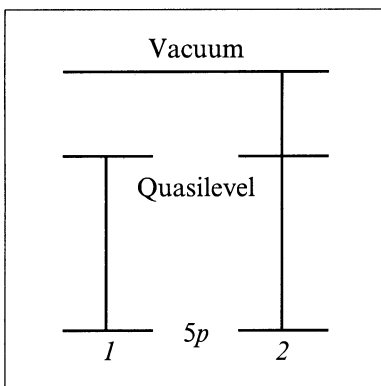


Рис. 1. Два сценария (1 и 2) ионизации $5p$ -уровня адатома европия. Вертикальные линии иллюстрируют переход электрона с $5p$ -уровня адатома европия на его квазиуровень (1) или на уровень вакуума (2).

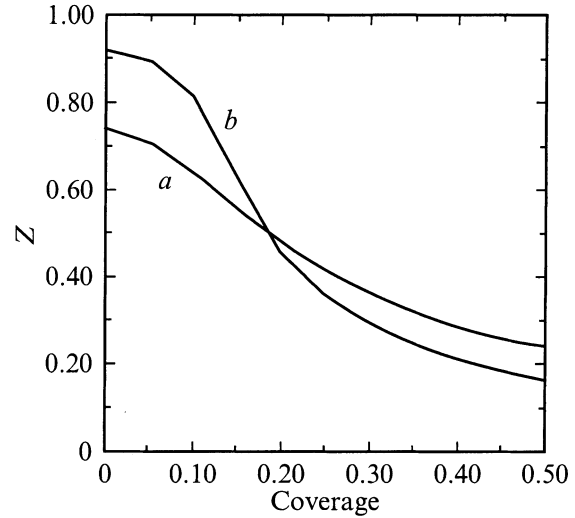


Рис. 2. Зависимость заряда адатома европия Z от степени покрытия Θ в равновесном состоянии. $\Gamma = 1$ (a) и 0.25 eV (b).

из резонансного характера пика-33 и его порога [1,2], следует предположить, что за ЭСД атомов европия ответствен именно сценарий 1, так как при больших значениях энергии бомбардирующих электронов E_e выход атомов Eu отсутствует, хотя ионизация по сценарию 2 должна иметь место.

3. Для оценки величины ΔW необходимо рассчитать заселенность $n(\Theta)$ квазиуровня в основном состоянии. Такой расчет может быть выполнен стандартным способом (см., например, [11–13])

$$n(\Theta) = \pi^{-1} \text{arcctg}[\varepsilon(\Theta)/\Gamma], \quad \varepsilon(\Theta) = \varepsilon_0 - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta),$$

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{\text{ML}}^{3/2} A, \quad Z(\Theta) = 1 - n(\Theta). \quad (6)$$

Здесь Γ — полуширина квазиуровня, ξ — константа диполь-дипольного взаимодействия адатомов, Z — заряд адатома, $N_{\text{ML}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ — концентрация адатомов европия в монослое, 2λ — плечо поверхностного диполя, $A \approx 10$ — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адслоя [11], ε_0 — энергия $6s$ -квазиуровня при нулевом покрытии. Рассчитанная по формулам (6) зависимость $Z(\Theta)$ представлена на рис. 2. Величину λ мы принимали равной сумме радиусов кислорода и европия, составляющих соответственно 0.74 и 2.04 \AA [14], совмещающая плоскость зеркального изображения с поверхностью вольфрамовой подложки; при этом получаем $\varepsilon_0 = 1 \text{ eV}$ и $\xi = 24.89 \text{ eV}$ (см. подробнее [5]). Мы рассчитали также зависимость изменения работы выхода $\Delta\varphi$ системы Eu–O/W от степени покрытия Θ , воспользовавшись стандартными формулами [11–13])

$$\Delta\varphi(\Theta) = -\Phi\Theta Z(\Theta), \quad \Phi = 4\pi e^2 \lambda N_{\text{ML}}. \quad (7)$$

Результаты расчета приведены на рис. 3 для $\Phi = 25.15 \text{ eV}$ и представляются типичными. Отметим,

Оценка энергии отталкивания электронов U

G, eV	U, eV	
	$\Gamma = 1 eV$	$\Gamma = 0.25 eV$
1	2.41	1.53
2	3.87	2.86
3	5.34	4.18
4	6.81	5.50
5	8.27	6.82

что случай, изображенный на рис. 2, b , отвечает минимуму в зависимости работы выхода системы. К сожалению, соответствующими экспериментальными данными мы не располагаем.

4. Для оценки кулоновских параметров U и G воспользуемся тем обстоятельством, что при $\Theta^* = 0.35$ выход атомов европия прекращается. Исходя из вышеприведенного предположения о том, что ЭСД атомов Eu связана именно с первым (резонансным) сценарием возбуждения, положим

$$\Delta W \equiv Un(\Theta^*) + \varepsilon(\Theta^*) - G = 0. \quad (8)$$

Используя результаты расчетов $Z(\Theta)$ и задавая значения параметра G , можно найти величины U , удовлетворяющие (8) (см. таблицу). С учетом экранировки как сами величины U и G (см., например, [15]), так и соотношение между ними ($G < U$, поскольку G описывает кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, находящимися в различных атомных оболочках, а U — между электронами одной оболочки) представляются вполне разумными. Результаты расчета ΔW в интервале покрытий от $\Theta = 0$ до $\Theta^* = 0.35$ представлены на рис. 4. Из этого рисунка следует, во-первых, что увеличение параметров U и G сдвигает $\Delta W(\Theta)$ в область отрицательных энергий; во-вторых, в случае, изображенном на рис. 4, a , $\Delta W(\Theta)$ является монотонной функцией, тогда как в случае рис. 4, b на кривой $\Delta W(\Theta)$ наблюдается минимум. Сравнивая рис. 3 и 4, можно сделать вывод о том, что наличие минимума в зависимости работы выхода $\varphi(\Theta) = \varphi_0 = \Delta\varphi(\Theta)$ от степени покрытия обуславливает минимум функции $\Delta W(\Theta)$. Особый интерес представляет кривая 1 на рис. 4, b , демонстрирующая наличие порога при покрытии $\Theta_{th} < 0.05$, где ΔW становится отрицательной и начинается ЭСД атомов Eu. Именно такой концентрационный порог ($\Theta_{th} \sim 0.03$) наблюдается в эксперименте [2]. Таким образом, получено еще одно подтверждение того, что за выход атомов европия ответствен сценарий 1.

Таким образом, оценки показывают, что возникновение пика-33 и его концентрационные особенности определяются первой стадией ЭСД — переходом 5*p*-электрона адатома европия на его внешний незаполненный квазиуровень, который сопровождается возбуждением плазмонов в подложке. Тот же эффект наблюдается при рождении рентгеновской дырки [9].

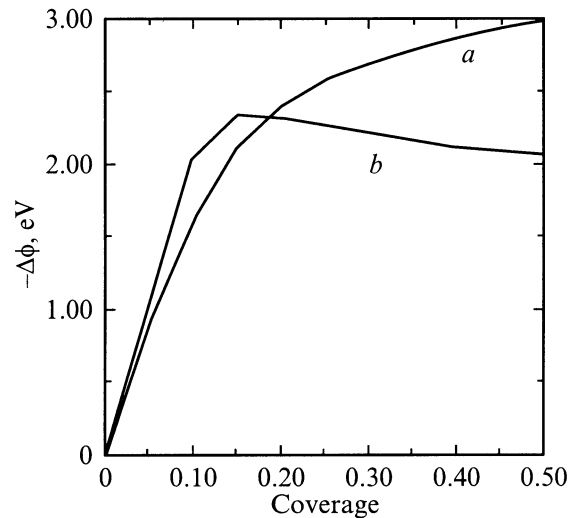


Рис. 3. Зависимость изменения работы выхода $-\Delta\varphi$ от степени покрытия Θ в равновесном состоянии. $\Gamma = 1$ (a) и 0.25 eV (b).

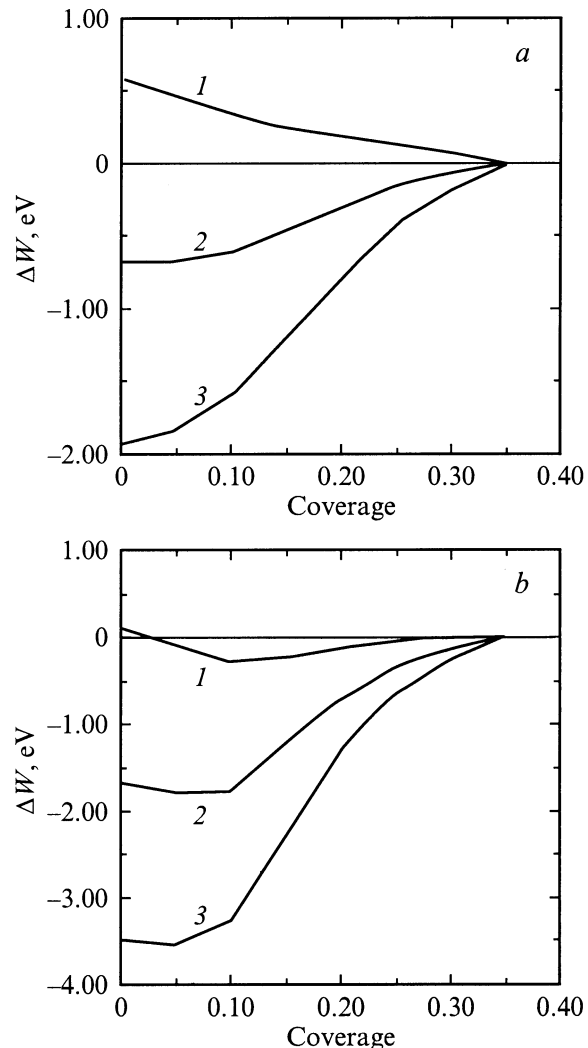


Рис. 4. Зависимость разности энергий возбужденных состояний ΔW от степени покрытия Θ . $\Gamma = 1$ (a) и 0.25 eV (b); $G = 1$ (1), 2 (2) и 3 eV (3).

Сопутствующее ЭСД атомов европия возбуждение плазмонной подсистемы позволяет объяснять аномальную ширину (~ 10 eV) резонансного пика-33. Даже если гибридный с кислородной зоной квазиуровень достаточно узок ($\leq 1-3$ eV), то набор плазмонных частот, которые могут существовать в столь сложной системе с учетом их отнюдь не малой дисперсии (см., например, [16]), достаточен для объяснения энергетической ширины пика-33.

Автор признателен В.Н. Агееву, Ю.А. Кузнецову и Н.Д. Потехиной за стимулирующую дискуссию.

Список литературы

- [1] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. Письма в ЖТФ **26**, 13, 86 (2000).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 10, 1894 (2001).
- [3] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. УФН **158**, 3, 389 (1989).
- [4] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 1/2, 55 (1994).
- [5] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **27**, 7, 68 (2001).
- [6] С.Ю. Давыдов. ФТТ **43**, 9, 1710 (2001).
- [7] S.Y. Davydov. Surf. Sci. **407**, 1-3, L652 (1998).
- [8] S.Y. Davydov. Surf. Sci. **411**, 1-3, L878 (1998).
- [9] J.W. Gadzuk, S. Doniach. Surf. Sci. **77**, 3, 427 (1978).
- [10] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1986). 344 с.
- [11] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. **C7**, 15, 2630 (1974).
- [12] S.Y. Davydov. Appl. Surf. Sci. **140**, 1, 52 (1999).
- [13] С.Ю. Давыдов. ФТТ **41**, 9, 1543 (1999).
- [14] Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [15] W.A. Harrison. Phys. Rev. **B31**, 4, 2121 (1985).
- [16] Н. Марч, М. Паринелло. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. Мир, М. (1986). 320 с.