

Электронно-стимулированная десорбция атомов редкоземельных металлов

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

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

E-mail: kuznets@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2003 г.)

Выход атомов европия и самария измерен при электронно-стимулированной десорбции из слоев редкоземельных металлов (РЗМ), адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов, покрытия поверхности РЗМ, степени окисления вольфрама и температуры подложки. Измерения выполнены с помощью времяпролетного метода и детектора на основе поверхностной ионизации в интервале температур подложки от 140 до 600 К. Выход в зависимости от энергии бомбардирующих электронов имеет резонансный характер. Перекрывающиеся резонансные пики атомов Sm наблюдаются при энергиях электронов 34 и 46 eV, а атомов Eu — при энергиях электронов 36 и 41 eV. Эти энергии хорошо коррелируют с энергиями возбуждения основных уровней РЗМ $5p$ и $5s$. Выход атомов РЗМ является сложной функцией покрытия РЗМ и температуры подложки. Пики атомов РЗМ видны только при малых покрытиях РЗМ, и их интенсивность обычно с ростом степени покрытия и температуры подложки проходит через максимум. На форму концентрационной зависимости выхода атомов РЗМ оказывает влияние напыление медленных ионов Va^+ , причем только в случае напыления их после адсорбции РЗМ. При более высоких степенях покрытия РЗМ наблюдаются дополнительные пики при энергиях электронов 42, 54 и 84 eV, которые связаны с возбуждением уровней вольфрама $5p$ и $5s$ и являются результатом десорбции молекул SmO и EuO. Температурная зависимость интенсивности этих пиков объясняется фазовым переходом порядок-беспорядок. Десорбция атомов РЗМ является результатом реверсивного движения через адсорбированный слой РЗМ, а десорбция молекул SmO и EuO происходит в результате образования антисвязанного состояния между молекулами окислов РЗМ и ионами вольфрама.

Работа выполнена в рамках Российской государственной программы „Поверхностные атомные структуры“ (ГК № 1152) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17523).

Облучение поверхности твердого тела электронами может вызывать десорбцию заряженных и нейтральных частиц. Десорбция может происходить в результате нагрева электронами твердого тела, и тогда это явление носит название термодесорбции для нейтральных частиц или поверхностной ионизации (ПИ) для заряженных частиц. Удаление частиц с поверхности может происходить в результате передачи кинетической энергии электронов частицам твердого тела при упругом столкновении. Эффективность этого процесса зависит от отношения массы частицы к массе электрона и уменьшается с увеличением энергии связи частицы с поверхностью. Даже для удаления такой легкой частицы, как атом водорода, хемосорбированного на поверхности металла, энергия электронов должна быть порядка 10 keV. Наконец, десорбция частиц с поверхности твердого тела может происходить в результате прямого перехода потенциальной энергии электронного возбуждения адсорбционной связи в кинетическую энергию десорбирующихся частиц. Это явление называется электронно-стимулированной десорбцией (ЭСД) [1–3].

ЭСД широко используется для анализа и модификации адсорбируемых слоев и пленочных покрытий, однако детально ее механизм еще недостаточно изучен. Особенно не хватает сведений об ЭСД нейтральных частиц из-за трудностей регистрации их потоков. Мы впервые из-

мерили выход и энергораспределения атомов щелочных металлов при ЭСД из слоев щелочных металлов, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [4], молибдена [5], а также атомов бария при ЭСД из слоев бария, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [6]. Эти измерения показали, что механизм ЭСД нейтральных частиц зависит от электронной структуры адсорбата и подложки. В частности, оказалось, что основным механизмом ЭСД атомов щелочных металлов с окисленных подложек является образование дырки на уровне $2s$ кислорода, Оже-распад которой с участием электронов $2p$ -оболочки приводит к нейтрализации адсорбированных ионов щелочных металлов. Десорбция атомов определяется конкуренцией процессов релаксации заряда на ионе кислорода и реионизации атомов щелочных металлов. Если ион кислорода восстанавливает свой отрицательный заряд за счет электронов подложки быстрее, чем реионизируется атом щелочного металла, то атом десорбируется вследствие перекрытия электронных оболочек атома и отрицательного иона кислорода [7].

В настоящей работе мы исследовали ЭСД атомов редкоземельных металлов (РЗМ) из слоев РЗМ, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама. Эти исследования вызваны несколькими причинами. Во-первых, РЗМ широко используются в электронной

и электротехнической промышленности для создания люминофонов, сцинтилляторов, постоянных магнитов и ВТСП-керамики [8,9]. Во-вторых, эти исследования позволяют проверить нашу модель, согласно которой ЭСД атомов РЗМ не должна вызываться созданием дырки на уровне $2s$ кислорода, так как радиус атомов РЗМ несущественно превышает радиус положительных ионов [6,7]. Кроме того, атомы РЗМ обладают относительно низкими потенциалами ионизации, что исключительно важно для детектирования их потоков методом ПИ [10].

1. Экспериментальная техника

Экспериментальная установка и методика измерений детально описаны ранее [11]. Измерения выполнены времяпролетным методом с помощью детектора на основе ПИ, использование которого позволило увеличить эффективность регистрации потока атомов РЗМ более чем в 10 раз по сравнению с обычным методом ионизации нейтральных частиц электронным ударом в газовой фазе. Эмиттером в детекторе поверхностной ионизации служила вольфрамовая лента, нагретая до $T = 2000$ К. В качестве подложки использовались текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). После адсорбции РЗМ на поверхность чистого вольфрама ЭСД атомов РЗМ не была обнаружена, т.е. поперечное сечение этого процесса было ниже 10^{-23} см² (по оценке на основе чувствительности установки для регистрации атомов РЗМ). Для выяснения влияния степени окисления вольфрама на выход атомов РЗМ при ЭСД применялись два режима окисления подложки: в первом случае на поверхности вольфрама создавался монослой кислорода (лента выдерживалась при давлении кислорода $\sim 10^{-6}$ Торр при $T = 1600$ К в течение 300 с), а во втором на поверхности выращивалась пленка окисла толщиной около пяти монослоев (давление кислорода $\sim 10^{-6}$ Торр, температура подложки $T = 1100$ К, время выдержки 600 с) [12]. Количество напыленного РЗМ определялось по времени напыления при постоянном потоке и контролировалось методами Оже-электронной и термодесорбционной спектроскопии [13]. Лента могла охлаждаться в интервале температур от 160 до 300 К путем изменения скорости пропускания через полые тоководы газообразного азота, который предварительно охлаждался в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Нагрев ленты выше $T = 300$ К осуществлялся пропусканием электрического тока. Давление остаточных газов в установке было ниже $5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

2. Результаты

Измерения выхода ЭСД нейтральных частиц при адсорбции РЗМ привели к весьма неожиданному результату. Оказалось, что выход нейтральных частиц в

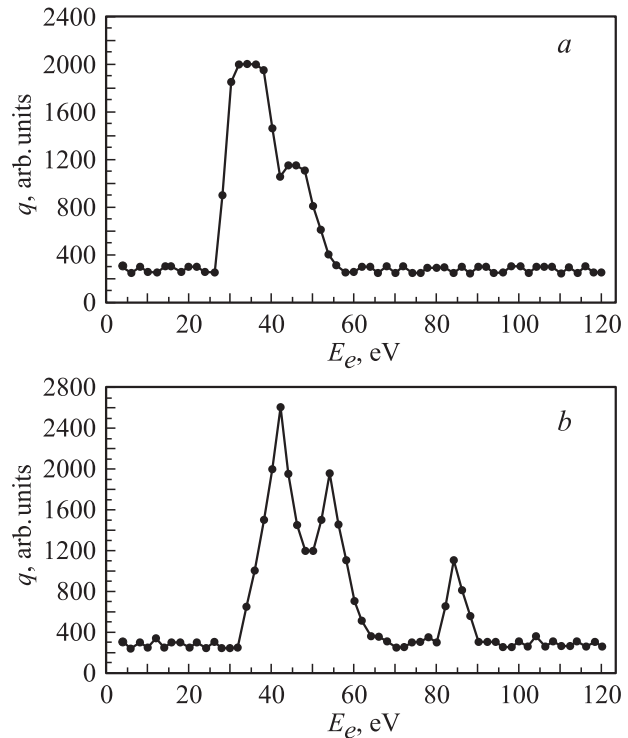


Рис. 1. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция энергии бомбардирующих электронов при $T = 300$ К и степени покрытия самарием $\Theta = 0.10$ (a) и 0.70 (b).

зависимости от энергии электронов имеет резонансный характер. На рис. 1 показан выход нейтральных частиц q из слоя самария, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция энергии электронов E_e для степеней покрытия Sm $\Theta = 0.10$ и 0.70 при $T = 300$ К. Порог появления нейтральных частиц близок к 26 eV. Выше порога выход резко увеличивается с ростом энергии электронов и достигает максимума при энергии электронов $E_e = 34$ eV. Еще одна особенность наблюдается на высокоэнергетической стороне этого пика при $E_e = 46$ eV. Таким образом, выход нейтральных частиц от E_e состоит из двух перекрывающихся пиков при $E_e = 34$ и 46 eV. Когда степень покрытия Sm возрастает, выход увеличивается линейно с ростом Θ для обоих пиков, обнаруженных при низких степенях покрытия, а затем проходит через максимум без изменения формы пиков при одинаковой степени покрытия Θ . Интенсивность пика при $E_e = 46$ eV ниже, чем интенсивность пика при $E_e = 34$ eV во всем диапазоне покрытий, причем пик при $E_e = 46$ eV исчезает при степени покрытия Sm больше 0.15, а пик при $E_e = 34$ eV виден до $\Theta = 0.20$ (рис. 2).

Однако если Sm адсорбирован на пленку окисла вольфрама, то зависимость выхода нейтральных частиц от степени покрытия имеет другой характер. Выход q

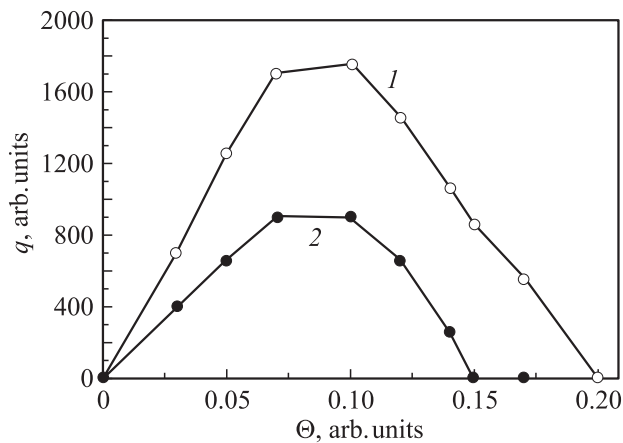


Рис. 2. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для энергий электронов $E_e = 34$ (1) и 46 eV (2) как функция степени покрытия самарием Θ .

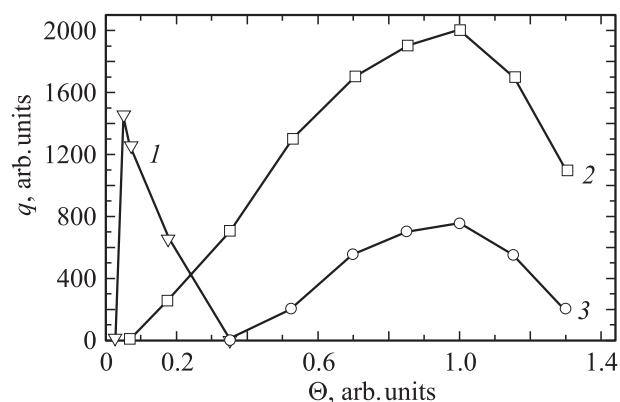


Рис. 3. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Eu, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для энергий электронов $E_e = 36$ (1), 54 (2) и 84 eV (3) как функция степени покрытия европием Θ .

уменьшается с ростом Θ , начиная с очень малых покрытий, при которых появляется измеримый ток нейтральных частиц (см. рис. 3 в работе [14]).

Выход нейтральных частиц q из слоя европия на окисленном вольфраме в зависимости от энергии электронов также имеет резонансный характер. Пики при малых Θ наблюдаются при $E_e = 36$ и 41 eV. При этом выход появляется резко при очень низких степенях покрытия Eu, а затем уменьшается почти линейно с ростом Θ (рис. 3) [15], но в отличие от Sm зависимость выхода Eu от Θ имеет вид спадающей кривой при любой степени окисления вольфрама, а концентрационный порог поддается измерению: $\Theta^* = 0.03$ (кривая 1 на рис. 3).

Весьма интересное влияние на выход нейтральных частиц оказывает осаждение небольшого количества ($\Theta \sim 0.03$) медленных ионов Ba^+ , которое зависит от

последовательности осаждения ионов Ba^+ и атомов РЗМ. Осаждение ионов Ba^+ на окисленную подложку вольфрама с адсорбированным Eu смещает максимальный выход нейтральных частиц к меньшим степеням покрытия Eu, а осаждение ионов Ba^+ до напыления атомов Eu практически не влияет на выход нейтральных частиц. Еще более сильное воздействие оказывает осаждение ионов Ba^+ после напыления Sm на выход нейтральных частиц с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, после осаждения Sm. Плавное возрастание выхода с ростом покрытия Sm сменяется резким увеличением выхода после напыления ионов Ba^+ при очень низких степенях покрытия Sm, как это имело место при напылении Sm на пленку окисла W, а также в случае напыления Eu. Этот эффект отсутствует, если ионы Ba^+ осаждаются до напыления Sm.

Дополнительные пики при $E_e = 42, 54$ и 84 eV обнаружены при ЭСД с окисленного вольфрама для обоих РЗМ, однако в случае Sm они проявляются при одной и той же степени покрытия $\Theta = 0.20$, их интенсивность увеличивается линейно с ростом Θ и проходит через максимум при $\Theta = 1.0$ (рис. 4), а в случае Eu эти пики появляются при различных степенях покрытия, но проходят через максимум также при $\Theta = 1.0$ (рис. 3). Пики нейтральных частиц после адсорбции Sm при $E_e = 34$ и 46 eV можно связать с возбуждением уровней Sm $5p$ и $5s$, а пики нейтральных частиц после адсорбции Eu при $E_e = 36$ и 41 eV — с возбуждением уровней Eu $5p$ и $5s$, в то время как пики при $E_e = 42, 54$ и 84 eV для обоих РЗМ коррелируют с возбуждением уровней вольфрама W $5p_{1/2}, 5p_{3/2}$ и $5s$ [16]. Следует заметить, что интенсивность пиков, связанных с возбуждением остовных уровней Sm и Eu, уменьшается с увеличением степени окисления вольфрама, а интенсивность пиков, связанных с возбуждением остовных уровней вольфрама, практически не зависит от степени окисления подложки.

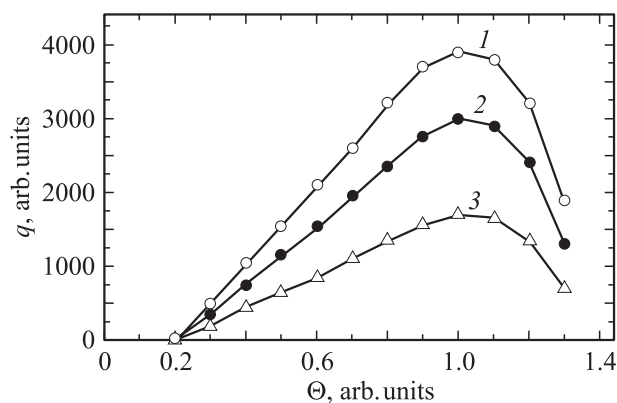


Рис. 4. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для энергий электронов $E_e = 42$ (1), 54 (2) и 84 eV (3) как функция степени покрытия самарием Θ .

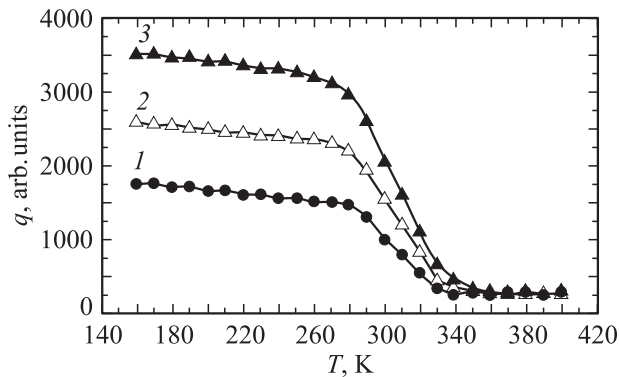


Рис. 5. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция температуры подложки при энергии электронов $E_e = 34$ eV и степенях покрытия самарием $\Theta = 0.03$ (1), 0.05 (2) и 0.07 (3).

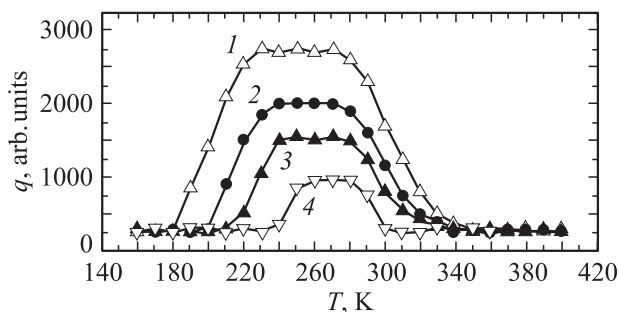


Рис. 6. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция температуры подложки при энергии электронов $E_e = 34$ eV и степенях покрытия самарием $\Theta = 0.12$ (1), 0.15 (2), 0.17 (3) и 0.20 (4).

Выход нейтральных частиц является сложной функцией степени покрытия РЗМ поверхности и температуры подложки. На рис. 5 представлены графики зависимости выхода нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от температуры подложки для степеней покрытия Sm меньше 0.10 и энергии электронов $E_e = 34$ eV. Выход слабо уменьшается с ростом T в интервале 160–280 K, а затем резко падает до нуля при $T \cong 350$ K. При этом до $\Theta < 0.10$ выход плавно увеличивается с ростом покрытия (рис. 2). При $\Theta > 0.10$ форма зависимости выхода нейтральных частиц от температуры изменяется. На рис. 6 приведены соответствующие графики при $\Theta > 0.10$ и энергии электронов $E_e = 34$ eV. Видно, что выход нейтральных частиц с ростом T проходит через максимум, который при увеличении покрытия смещается к более высоким температурам, а его интенсивность и протяженность по температуре уменьшаются. Температура появления выхода нейтральных частиц увеличивается, а температура исчезновения выхода уменьшается с ростом Θ . Подобно ведут себя

температурные зависимости выхода нейтральных частиц при $E_e = 46$ eV. Заметим, что при $\Theta > 0.10$ зависимость $q(\Theta)$ спадающая (рис. 2).

На окисле вольфрама в пике $E_e = 34$ eV зависимость выхода нейтральных частиц от температуры аналогична приведенной на рис. 6 при любых покрытиях Sm, и зависимость $q(\Theta)$, как уже отмечалось, спадающая, начиная с самых малых Θ .

Выход нейтральных частиц после адсорбции Eu независимо от степени окисления вольфрама при $E_e = 36$ и 41 eV с ростом T также проходит через максимум, причем температура появления выхода увеличивается с ростом Θ , а температура исчезновения выхода при адсорбции Eu в отличие от температуры исчезновения выхода при адсорбции Sm не зависит от степени покрытия.

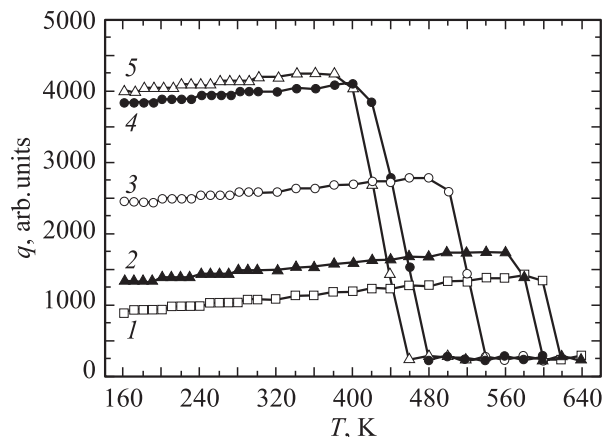


Рис. 7. Выход нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция температуры подложки при энергии электронов $E_e = 42$ eV и степенях покрытия самарием $\Theta = 0.40$ (1), 0.50 (2), 0.70 (3), 0.90 (4) и 1.0 (5).

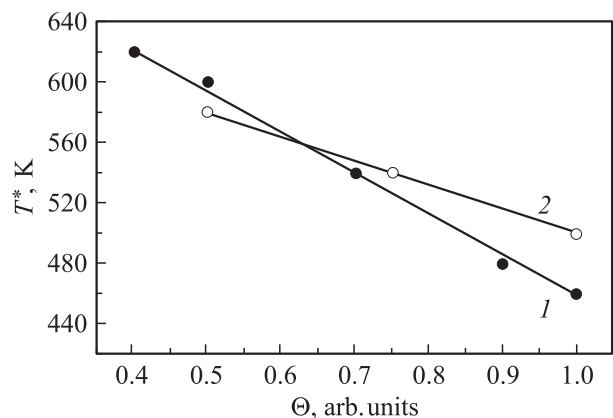


Рис. 8. Температура исчезновения выхода нейтральных частиц при энергии электронов $E_e = 42$ eV как функция степени покрытия самарием Θ при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода (1), и на поверхности окисла вольфрама (2).

Температурные зависимости интенсивности пиков для обоих РЗМ и энергий электронов $E_e = 42, 54$ и 84 eV при любой степени окисления весьма похожи. На рис. 7 приведены графики зависимости сигнала для $E_e = 42$ eV из адсорбированного слоя Sm на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от температуры подложки. При низких T сигнал медленно увеличивается с ростом T , а затем резко падает до нуля, причем температура исчезновения T^* выхода уменьшается линейно с возрастанием покрытия Sm; наклон этой зависимости увеличивается с ростом степени окисления вольфрама (рис. 8). Скорость спада сигнала с ростом T не зависит от концентрации напыленного Sm, хотя интенсивность сигнала примерно линейно растет с увеличением Θ . Однако в случае напыления Eu в аналогичных условиях зависимость $T^*(\Theta)$ хотя и является спадающей с ростом Θ [17], но не линейной функцией.

Во всем температурном интервале измерений выхода ЭСД из адсорбированных слоев РЗМ выход обратим при изменении температуры подложки, т. е. термодесорбцией РЗМ в этом интервале температур можно пренебречь.

3. Обсуждение результатов

В работе [18] показано, что если в качестве детектора ПИ потоков нейтральных частиц при ЭСД использовать вольфрамовую ленту, то невозможно разделить потоки нейтральных атомов РЗМ и молекул их окислов, поскольку скорость диссоциации молекул SmO и EuO на поверхности W больше, чем скорость термодесорбции атомов Sm и Eu. Поэтому у нас возникло предположение, что после возбуждения электронным пучком остовных уровней РЗМ с поверхности слетают нейтральные атомы Sm и Eu, а после возбуждения W — нейтральные молекулы SmO и EuO, которые детектируются как ионы атомов РЗМ. При таком механизме ЭСД нейтральных частиц не требуется объяснять, как возбуждение от вольфрама передается к иону РЗМ через ион кислорода. Эта гипотеза была подтверждена в работе [19], где в качестве детектора ПИ использовалась вольфрамовая лента, покрытая монослоем кислорода. На такой поверхности скорость диссоциации молекул SmO и EuO существенно меньше, чем на вольфраме, и в потоках частиц после ПИ присутствуют ионы как атомов РЗМ, так и молекул их окислов. В результате действительно была обнаружена разница в температурных зависимостях токов ПИ нейтральных частиц при ЭСД из слоя Sm на окисленном вольфраме после возбуждения остовных уровней Sm и W [19].

Особенность выхода ЭСД нейтральных частиц при напылении атомов РЗМ на поверхность окисленного вольфрама, которая требует обсуждения в первую очередь, — резонансный характер выхода нейтральных частиц в зависимости от энергии бомбардирующих электронов. Выход атомов щелочных металлов с окисленного вольфрама имел четкий порог, соответствующий

энергии возбуждения остовного уровня атома подложки или адатома ($2s$ кислорода или $1s$ лития, $5s$ цезия), после чего выход резко возрастал с ростом E_e и проходил через максимум, протяженность которого зависела от места локализации первичного возбуждения и составляла ~ 300 eV при возбуждении уровня $2s$ кислорода или ~ 100 eV при возбуждении остовного уровня адатома [4–7]. При этом зависимость выхода ЭСД атомов щелочных металлов в значительной мере определялась зависимостью от E_e поперечного сечения ионизации соответствующего остовного уровня в атоме газовой фазы и вкладом вторичных электронов.

В отличие от случая щелочных металлов на зависимости выхода ЭСД атомов РЗМ от E_e имеются резонансные пики. Резонансные пики выхода атомов РЗМ связаны с возбуждением остовных уровней атомов РЗМ $5p$ и $5s$, а резонансные пики выхода молекул окислов РЗМ — с возбуждением остовных уровней атомов вольфрама $5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$ и $5s$. Малая ширина этих пиков определяется, по-видимому, малым участком свободной зоны, в которую переходят остовные электроны в процессе возбуждения. Этот сильно локализованный участок зоны проводимости может быть образован пустыми $5d$ -состояниями атомов РЗМ или вольфрама, которые опускаются в поле дырок $5p$ и $5s$ соответствующих атомов, образуя остовный экситон $5p-5d_{ex}$. Возможность образования квазисвязанного состояния адатомов Eu и Sm, хемосорбированных на окисленном вольфраме, согласуется с расчетом и наблюдением спектра рентгеновского поглощения в окисле лантана, показавшими существование сильного резонансного пика в области перехода $2p-5d_{ex}$ [20]. При больших энергиях возбуждения, когда $2p$ -электрон переходит в несвязанное состояние (ионизируется), вероятность поглощения примерно в 50 раз меньше, чем в области образования экситонов. Резонансная фотоэмиссия из РЗМ также описывается как результат возбуждения в дискретное промежуточное состояние, которое распадается с помощью автоионизации [21,22].

ЭСД молекул SmO и EuO происходит, по нашему предположению, в результате разрушения адсорбированной связи между кислородом и вольфрамом при образовании остовных экситонов вольфрама. Резонансное возбуждение остовных уровней W $5p$ и $5s$ согласуется с наблюдением резонансной фотоэмиссии переходных металлов, вызванной распадом промежуточных квазисвязанных состояний [23]. Уменьшение интенсивности пиков выхода при переходе от пика, обусловленного возбуждением уровня W $5p_{3/2}$, к пику, связанному с возбуждением уровня W $5s$, коррелирует с меньшей вероятностью возбуждения электронами более глубоких уровней [24].

Различие температурных и концентрационных зависимостей выхода ЭСД атомов Eu и Sm и молекул EuO и SmO позволяет предположить различие механизмов ЭСД этих частиц.

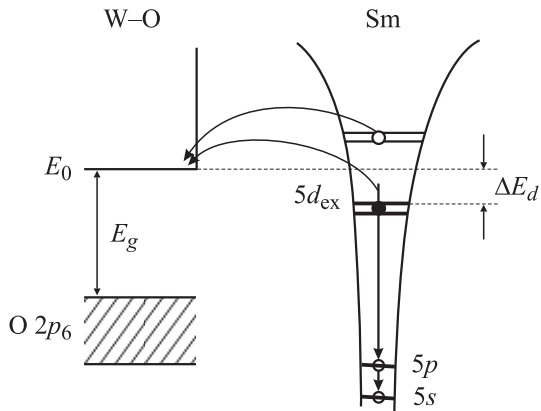


Рис. 9. Схема релаксации возбужденного состояния $5d_{ex}$ адсорбированного иона Sm с дыркой на уровне $5p$. E_0 — уровень дна зоны проводимости окисленного вольфрама, E_g — запрещенная зона окисленного вольфрама, ΔE_d — смещение уровня экситона $5d_{ex}$ относительно дна зоны проводимости окисленного вольфрама.

Мы полагаем, что ЭСД атомов Eu и Sm, которые понижают работу выхода подложки и, следовательно, находятся на поверхности в ионной форме [13], инициируется образованием остовных экситонов в ионах Eu^+ и Sm^+ , состоящих из дырки $5p$ - или $5s$ -уровня РЗМ и электрона в состоянии $5d_{ex}$, которое опускается в поле остовой дырки и может оказаться в запрещенной зоне окисленного вольфрама. После перехода этого электрона в зону проводимости заряд адсорбированного иона увеличивается на единицу, и он под действием сил изображения начинает двигаться к поверхности [25], где происходит его полная нейтрализация с заполнением и остовой дырки, и валентного уровня. Нейтрализация адатома может нарушить электронное состояние ближайшего к нему иона кислорода, уменьшив его заряд. Если релаксация заряда на ионе кислорода происходит быстрее, чем реионизация образованной нейтральной частицы, то возникает расталкивание электронных оболочек с уходом нейтральной частицы от поверхности. Во время ее движения сквозь слой адсорбированных ионов РЗМ возможна резонансная реионизация нейтральной частицы, вероятность которой зависит от плотности адслоя. Если нейтральная частица выживает, то она покидает поверхность. При этом чем больше Θ , тем меньше выход нейтральных атомов (кривая 1 на рис. 3).

Увеличение вероятности реионизации атомов РЗМ с ростом Θ согласуется с результатами экспериментов [26] и расчетов [27] рассеяния ионов Li^+ на грани Al (100), частично покрытой щелочными металлами. Вероятность нейтрализации ионов Li^+ не имеет порога и увеличивается примерно линейно с ростом покрытия щелочного металла и уменьшением кинетической энергии ионов Li^+ . Поскольку кинетическая энергия атомов РЗМ при ЭСД гораздо меньше, чем в работах [26,27], и по аналогии со щелочными металлами [4] не должна

превышать нескольких десятых eV, этот эффект перезарядки должен проявляться уже при очень малых покрытиях, величина которых, согласно результатам, полученным для зависимости $q(\Theta)$ при этом механизме (кривая 1 на рис. 3), меньше $\Theta = 0.05$. Реионизованные атомы остаются на поверхности, так как обладают слишком низкой кинетической энергией, чтобы преодолеть барьер сил зеркального изображения.

При таком механизме ЭСД разные температурные зависимости q (рис. 5,6) и разные зависимости выхода атомов Sm и Eu от Θ (рис. 2 и кривая 1 на рис. 3) определяются положением уровня экситона относительно дна зоны проводимости подложки (рис. 9). Ионизация экситона с образованием двухзарядного иона связана с переходом электрона $5d_{ex}$ в зону проводимости.

Если уровень экситона $5d_{ex}$ расположен выше дна зоны проводимости окисленного вольфрама, электрон может спонтанно переходить в зону проводимости подложки, и двухзарядные ионы РЗМ будут образовываться при любых температурах. По-видимому, такая ситуация возникает при напылении Sm до $\Theta \leq 0.10$ на вольфрам, покрытый монослоем кислорода. В этом случае (рис. 5) выход атомов Sm не имеет температурного порога, а, наоборот, медленно уменьшается с ростом T , по-видимому за счет увеличения занятых состояний в зоне проводимости вблизи уровня Ферми; выход атомов Sm с ростом Θ при низких покрытиях ($\Theta \leq 0.10$) линейно увеличивается (рис. 2).

Если уровень $5d_{ex}$ находится в запрещенной зоне, этот переход требует энергии активации; его вероятность растет с увеличением температуры, и соответственно выход атомов начинается с некоторой пороговой температуры. С ростом Θ уровень $5d_{ex}$ опускается вниз за счет взаимодействия электрона с положительными зарядами соседей, а также вследствие удаления адатома от поверхности за счет латеральных взаимодействий в адсорбированном слое. При этом величина барьера ΔE_d (рис. 9) увеличивается, вероятность перехода электрона $5d_{ex}$ в зону проводимости уменьшается, что приводит вместе с ростом реионизации в адслое десорбирующихся с поверхности нейтральных частиц к спадающей с ростом Θ зависимости $q(\Theta)$ выхода нейтральных атомов.

По-видимому, такая ситуация возникает при ЭСД атомов Eu при любой степени окисления W, начиная с самых малых Θ (кривая 1 на рис. 3), а для атомов Sm — лишь при адсорбции на пленку окисла W при любых Θ , начиная с самых малых, или при адсорбции Sm на монослой кислорода на W, начиная с $\Theta > 0.10$ (рис. 2).

Таким образом, существует корреляция между видом температурной зависимости выхода атомов РЗМ и его концентрационной зависимостью. Если при малых Θ имеется температурный порог для появления выхода атомов РЗМ, то зависимость выхода от степени покрытия $q(\Theta)$ после его появления при малых Θ является почти линейно убывающей с ростом Θ (кривая 1 на рис. 3). Если выход слабо зависит от температуры при низких T , а затем резко спадает, то q с ростом Θ

сначала линейно растет, а затем после прохождения широкого максимума линейно уменьшается (рис. 2). При этом появление спадающей ветви в $q(\Theta)$ совпадает с возникновением порога появления ЭСД атомов РЗМ на температурной зависимости $q(T)$ (рис. 6). Эта корреляция может служить косвенным подтверждением предлагаемой нами модели ЭСД атомов РЗМ с поверхности окисленного вольфрама.

Зависимость выхода атомов РЗМ при ЭСД от последовательности напыления ионов Ba^+ и атомов РЗМ объясняется тем, что осаждение медленных ионов Ba^+ на поверхность W, покрытого монослоем кислорода, с уже хемосорбированными ионами РЗМ приводит к изменению положения ионов Sm^+ и Eu^+ в результате кулоновского взаимодействия с ионами Ba^+ . Возможно, что для Sm на монослое кислорода уровень $5d_{ex}$, находящийся при малых Θ выше дна зоны проводимости подложки, при изменении положения ионов Sm^+ оказывается ниже дна этой зоны, и медленный рост выхода атомов Sm при $\Theta < 0.10$ сменяется его крутым спадом после осаждения ионов Ba^+ даже при очень малых Θ . С другой стороны, напыление нейтральных атомов Sm на поверхность окисленного вольфрама с предварительно хемосорбированными ионами Ba^+ не влияет на положение атомов РЗМ относительно поверхности из-за отсутствия кулоновских взаимодействий в процессе напыления, а следовательно, и на вид концентрационной и температурной зависимостей выхода атомов Sm и Eu при ЭСД.

ЭСД молекул SmO и EuO можно объяснить образованием остоновых экситонов вольфрама, в результате которого происходит возникновение антисвязанного состояния между ионами вольфрама и молекулами окислов РЗМ. С увеличением T возрастает амплитуда колебаний молекул окислов, что способствует небольшому увеличению выхода молекул при $T < 450$ К (рис. 7), так как с ростом T возрастает скорость ухода молекул (в сравнении со временем жизни экситонов).

Увеличение концентрации РЗМ на поверхности приводит к линейному уменьшению температуры исчезновения выхода молекул EuO и SmO с ростом Θ (рис. 8), причем наклон этой прямой по отношению к температурной оси возрастает с увеличением степени окисления вольфрама. Поскольку эта зависимость обратима с изменением T , данный эффект, по-видимому, можно интерпретировать как результат структурного фазового перехода в приповерхностном слое системы вольфрам-кислород-РЗМ.

Грань W (100) подвержена реконструкции в зависимости от температуры [28] и адсорбции кислорода [29]. Возможно, что адсорбция РЗМ при степенях покрытия, больших 0.20, приводит к образованию связи РЗМ с кислородом, а повышение температуры меняет структуру поверхностного слоя.

Концентрационные пороги для ЭСД молекул SmO и EuO ($\Theta^*(SmO) = 0.20$; $\Theta^*(EuO) = 0.07$) связаны, возможно, с образованием областей упорядочения в

приповерхностном слое W-O-РЗМ. Именно с этих областей и происходит „слет“ молекул SmO и EuO при возбуждении остоновых уровней W. При малых T и Θ на поверхности имеются несогласованные с подложкой структуры [29]. С ростом T и Θ появляются области упорядочения, которые способствуют „слету“ молекул SmO и EuO и разрушаются при больших $T \geq T^*$. При этом температура разрушения порядка уменьшается с ростом Θ (рис. 8). Такой же эффект почти линейного уменьшения температуры фазового перехода порядок-беспорядок наблюдался с ростом степени покрытия кобальта на грани Si (111) с помощью микроскопии медленных электронов [30].

Интенсивность взаимодействий между атомами, приводящих к разупорядочению, зависит от степени окисления подложки, что и проявляется в наклоне зависимости температуры T^* исчезновения выхода молекул SmO и EuO при ЭСД от Θ .

Таким образом, зависимость выхода ЭСД из слоев Eu и Sm, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама, от энергии электронов носит резонансный характер, причем пики выхода атомов Eu и Sm связаны с возбуждением остоновых уровней РЗМ, а пики молекул EuO и SmO — с возбуждением остоновых уровней вольфрама. Температурные и концентрационные зависимости выхода атомов РЗМ объясняются положением уровня их экситонов относительно дна зоны проводимости окисленного вольфрама, а температурные и концентрированные зависимости выхода молекул окислов РЗМ являются результатом фазового перехода порядок-беспорядок в адсорбционном слое атомов РЗМ.

Авторы выражают благодарность А.А. Каплянскому и П.А. Родному за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 55 (1994).
- [2] T.E. Madey. Surf. Sci. **299/300**, 824 (1994).
- [3] R.D. Ramsier, J.T. Yates. Surf. Sci. Rep. **12**, 247 (1991).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **38**, 2, 609 (1996).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 113 (1999).
- [6] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. Surf. Sci. **367**, 113 (1996).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **39**, 8, 1491 (1997).
- [8] Г.В. Цыганова, Н.Ю. Пасечник, Н.Н. Смирнова. Высококипящие вещества **2**, 43 (1991).
- [9] P.A. Rodnyi. Rad. Measurements **33**, 605 (2001).
- [10] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [11] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **29**, 6, 1740 (1987).
- [12] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. ФТТ **11**, 3200 (1969).
- [13] В.Н. Агеев, А.Ю. Афанасьева. ФТТ **43**, 4, 739 (2001).

- [14] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. Surf. Sci. **528**, 1–3, 47 (2003).
- [15] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 4, 1481 (2001).
- [16] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567–570.
- [17] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Electr. Spectr. **128**, 223 (2003).
- [18] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 10, 1894 (2001).
- [19] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. Письма в ЖТФ **29**, 24, 1 (2003).
- [20] A. Mori, Y. Kayanuma, A. Kotani. Prog. Theor. Phys. Suppl. **106**, 75 (1991).
- [21] S.L. Molodtsov, Yu. Kucherenko, J.J. Hinarejos, S. Danzenbächer, V.D.P. Servedio, M. Richter, C. Laubschat. Phys. Rev. B **60**, 24, 16 435 (1999).
- [22] W.D. Schneider, C. Laubschat, G. Kalkowski, J. Haase, A. Puschmann. Phys. Rev. B **28**, 4, 2017 (1983).
- [23] L.H. Tjeng, C.T. Chen, J. Ghijsen, P. Rudolf, F. Sette. Phys. Rev. Lett. **67**, 4, 501 (1991).
- [24] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Мир, М. (1989). 564 с.
- [25] P.R. Antoniewicz. Phys. Rev. B **21**, 9, 3811 (1980).
- [26] C.B. Weare, J.A. Yarmoff. Surf. Sci. **348**, 369 (1996).
- [27] D.G. Goryunov, A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Ganyacq. Surf. Sci. **401**, 206 (1996).
- [28] В.П. Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Наука, Новосибирск (1988). 318 с.
- [29] H. Yamazaki, T. Kamisawa, T. Kokubun, T. Haga, S. Kamimizu, K. Sakamoto. Surf. Sci. **477**, 174 (2001).
- [30] R.J. Phaneuf, Y. Hong, S. Horch, P.A. Bennett. Phys. Rev. Lett. **78**, 24, 4605 (1997).