

08,10

Электронно-стимулированная десорбция атомов европия с поверхности монослоя германия, напыленного на вольфрам

© Ю.А. Кузнецов, М.В. Кузьмин, М.Н. Лапушкин [†]

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

[†] E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 9 февраля 2024 г.

Принята к публикации 15 февраля 2024 г.

Исследована адсорбция европия на поверхности монослоя германия, напыленного на вольфрамовую подложку с помощью электронно-стимулированной десорбции. Найдено, что электронно-стимулированная десорбция атомов Eu при покрытиях европия менее 0.3 монослоя вызвана возбуждением состояний Eu 5*p* и Eu 5*s*, а при покрытиях более 0.4 монослоя вызвана возбуждением состояний: W 4*f*, W 5*p* и W 5*s*. Предложена модель электронных переходов, объясняющая процессы, которые протекают при электронно-стимулированной десорбции атомов европия.

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, европий, германий, вольфрам, адсорбция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57482.23

1. Введение

В последнее десятилетие среди редкоземельных металлов (РЗМ) значительное внимание привлекает европий, что связано с возможностью применения этого элемента в качестве добавки (примеси) для направленной модификации и улучшения свойств различных материалов. Так, например, ионы трехвалентного европия (Eu³⁺) использовались в качестве компонента красного люминофора в цветных электронно-лучевых трубках и жидкокристаллических дисплеях [1], а ионы Eu²⁺ — для создания магнитно-интеркалированных соединений силицена и германена [2,3]. Кроме того, важное значение имеют атомные слои европия, которые обуславливают высокую подвижность носителей в производных германена [4]. Наконец, с помощью европия можно синтезировать двумерное (2D) соединение EuC₆ — графит, функционализированный магнитным по своей природе металлом — являющееся ферромагнетиком и обладающее транспортными свойствами, аналогичными графену [5]. Очевидно, что для дальнейшего прогресса в получении новых перспективных материалов на основе европия требуется детальное понимание электронных свойств монокристаллических слоев этого РЗМ, адсорбированных на различных поверхностях, их и стабильности при облучении пучками электронов и фотонов, а также механизмов взаимодействия атомов Eu с чужеродными пленками, такими как, например, монослой германия.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов европия с поверхности вольфрама, покрытого слоем атомов германия. ЭСД нейтральных атомов с различных подложек является информативным „state-of-the-art“ методом исследования особенностей

электронной структуры поверхностных структур [6,7]. Применению этого метода для диагностики пленочных структур на основе европия способствуют относительно низкий потенциал ионизации его атомов (5.67 eV) [8] и небольшая в ряду атомов РЗМ энергия активации десорбции с поверхности W(100) [9], равная 3.0 eV для одиночной адсорбции Eu. В более ранних исследованиях таких систем была обнаружена интересная особенность выхода ЭСД атомов Eu с поверхности окисленного вольфрама, а именно очень резкая зависимость указанной величины от энергии электронов [10,11]. Было также показано, что при покрытиях европия менее 0.3 монослоя ЭСД его атомов связана с возбуждением остовных уровней Eu 5*p* и 5*s*, а при больших покрытиях — с возбуждением остовных уровней W 5*p* и 5*s*. В то же время роль слоя атомов кислорода на поверхности вольфрама в данной системе в настоящее время неясна. Слои атомов германия, напыленные на вольфрамовую подложку, были исследованы в работе [12]. В ней было обнаружено, что ЭСД адсорбированных атомов цезия связана с возбуждением остовных уровней W 5*p* и 5*s* и вторичных электронов, образующихся после возбуждения остовного уровня Ge 3*d*.

Известно, что при комнатной температуре не происходит растворения европия в германии, германия в вольфраме и европия в вольфраме [13]. Поэтому мы полагаем, что не происходит диффузии этих веществ в исследуемой адсорбционной системе.

2. Эксперимент

2.1. Материалы

Мишенью служили текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Ленты при $T = 2000$ К и давлении

$1 \cdot 10^{-9}$ Torr в течение 5 h предварительно прогревались пропусканием переменного тока для вывода на поверхность преимущественно грани (100) [14], после чего они очищались от углерода путем отжига при $T = 1800$ K в кислороде при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Torr в течение 3 h. Очистка ленты завершалась после откачки кислорода десорбцией кислорода при $T = 2200$ K в течение 3 min.

Германий напылялся на ленту из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую помещались кусочки германия. Трубка располагалась параллельно ленте, и в ней имелись отверстия для равномерного напыления германия вдоль ленты.

Европий осаждался на окисленную поверхность мишени при $T = 300$ K 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 [15], а также контролировалась по току поверхностной ионизации европия на мишени, нагретой до температуры $T = 1800$ K. Концентрация европия, соответствующая монослою, была установлена с помощью термодесорбционной и Оже-электронной спектроскопии [15]. Образование монослоя при напылении европия контролировалось по появлению максимума выхода атомов Eu при ЭСД.

Облучение мишени электронами осуществлялось в стационарном режиме. В качестве эмиттера электронов использовалась поликристаллическая вольфрамовая нить диаметром 0.15 mm, расположенная параллельно мишени. Плотность тока облучающих электронов не превышала 10^{-5} A/cm² при энергии электронов 100 eV, поэтому облучение мишени электронами не вызывало ее заметного нагрева.

Ионизация атомов европия осуществлялась с помощью нагретой вольфрамовой ленты при $T = 2000$ K.

2.2. Приготовление образцов

Использован следующий метод создания исследуемых образцов: на чистую вольфрамовую ленту при комнатной температуре напыляли монослой германия, после чего на образец осаждалось необходимое для измерений ЭСД количество атомов европия (оно варьировалось в разных экспериментах). После проведения измерений поверхность вольфрама очищалась и приготавливалась заново.

2.3. Экспериментальная установка

Предлагаемые в настоящей работе исследования проведены в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“, схема эксперимента которого приведена на рис. 1. Давление в установке во время эксперимента было менее $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. Эксперименты проводили при

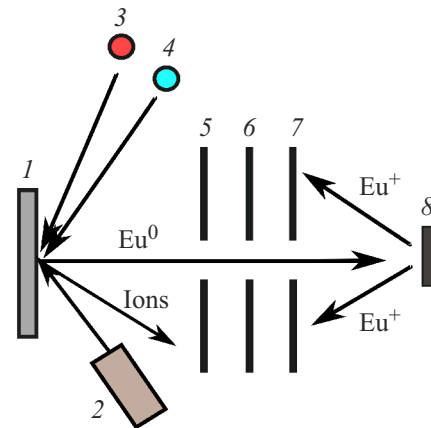


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — W лента, 2 — источник электронов, 3 и 4 — Ge и Eu испарители, 5, 6 — электроды задерживающие ионы, десорбирующиеся при электронном облучении образца, 7 — коллектор ионов, 8 — поверхностная ионизационная W лента.

температуре $T = 300$ K. Вольфрамовую ленту с нанесенным на нее слоями германия и европия облучали пучком электронов с энергией в диапазоне 0–200 eV. Мощность, подводимая электронным пучком, не изменяла температуру ленты. Покрытие германия определялось по зависимости выхода ЭСД атомов Cs из монослойной пленки цезия, напыленной на пленку германия при $T = 300$ K, от времени напыления германия [16]. Максимальный выход ЭСД атомов Cs достигался при образовании монослойной пленки германия. Концентрация осаждаемого европия определялась с помощью термодесорбционной спектроскопии [14], а также контролировалась по току поверхностной ионизации европия на мишени, нагретой до температуры $T = 1800$ K. Концентрация европия, соответствующая монослою, была установлена с помощью термодесорбционной и Оже-электронной спектроскопии [15]. Образование монослоя при напылении европия контролировалось по появлению максимума выхода атомов Eu при ЭСД. Десорбирующиеся атомы европия ионизовались на W ленте термической ионизации (8) при $T = 2000$ K и регистрировались коллекторе (7). Вероятность ионизации атомов европия составляла $9 \cdot 10^{-4}$ ion/atom [16]. За величину выхода ЭСД (q) принято отношение плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока возбуждающих ЭСД электронов. Установка „Спектрометр ЭСД“ позволяла регистрировать выход ЭСД атомов Eu, измерять зависимость этого выхода q от энергии возбуждающих электронов и количества нанесенных на подложку атомов Eu и Ge.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты

На рис. 2 представлены зависимости выхода (q) электронно-стимулированной десорбции атомов европия

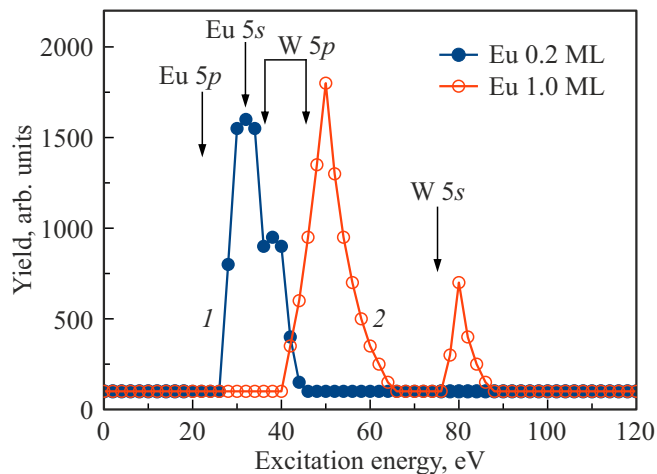


Рис. 2. Выход q атомов Eu при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого монослоем германия и дозе напыления европия 0.2 монослоя (1) и 1.0 монослоем (2), при $T = 300$ К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e . Стрелками показано положение уровней Eu 5p, Eu 5s, W 5p и W 5s.

в зависимости от энергии электронов (E_e), возбуждающих ЭСД, для двух покрытий (θ) европия: 0.2 монослоя (MLs) и 1.0 монослоем. Для покрытия европия 0.2 монослоя начинает регистрироваться ЭСД атомов Eu при $E_e > 26.0$ eV и выход ЭСД резко возрастает с ростом E_e . Наблюдается составной пик, имеющий 2 максимума при энергии возбуждения 31.9 eV и 38.0 eV. При $E_e > 46.0$ eV ЭСД атомов европия не наблюдается. Наблюдаемые пики можно связать с возбуждением состояний Eu 5p (энергия связи $E_b = 22.0$ eV) и Eu 5s ($E_b = 32.0$ eV). Для покрытия европия 1.0 монослоя начинает регистрироваться ЭСД атомов Eu при $E_e = 40.0$ eV и выход ЭСД постепенно увеличивается с ростом E_e . Наблюдается широкий пик с максимумом при энергии возбуждения 50.0 eV. При дальнейшем увеличении энергии происходит спад выхода ЭСД атомов Eu, и в области $66.0 \leq E_e \leq 76.0$ eV ЭСД атомов европия не наблюдается. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения появляется дополнительный, менее интенсивный, пик ЭСД атомов европия при $E_e = 80.0$ eV. Пик при $E_e = 50.0$ eV можно связать с возбуждением состояний близко расположенных дублетов вольфрама: W 4f_{7/2} ($E_b = 31.4$ eV), W 4f_{5/2} ($E_b = 33.6$ eV), W 5p_{3/2} ($E_b = 36.8$ eV) и W 5p_{1/2} ($E_b = 45.3$ eV). Наличие четырех незначительно различающихся по энергии уровней, дающих одновременно вклад в этот пик, хорошо согласуется с наблюдаемой шириной последнего. Как видно на рис. 2, она примерно вдвое больше ширины последнего пика при $E_e = 80.0$ eV. Более узкий пик можно связать с возбуждением W 5s ($E_b = 75.6$ eV). Аналогичные результаты были получены при исследовании ЭСД атомов Eu с окисленного вольфрама [11].

На рис. 3 представлены зависимости выхода электронно-стимулированной десорбции атомов европия с вольфрама, покрытого монослоем германия, при

$T = 300$ К в зависимости от дозы напыленных атомов Eu при различных энергиях бомбардирующих электронов. Указанные энергии соответствуют максимумам выхода ЭСД атомов европия на рис. 2. Видно, что на рис. 3 всю область покрытий европия можно четко разделить на два участка: от 0 до 0.3 и от 0.4 до 1.2 монослоя. Эти участки разделены промежутком, в котором ЭСД атомов европия не наблюдается. В области покрытий, меньше 0.3 MLs, наблюдается ЭСД атомов европия, связанного с возбуждением состояний Eu 5p и Eu 5s.

Отношение выходов ЭСД атомов европия при энергии возбуждения 32 и 38 eV не изменяется с покрытием и равно 0.58, что может свидетельствовать о том, что не происходит ЭСД атомов европия при возбуждении дублета Ge 3d ($E_b = 29.2$ и 29.8 eV). В диапазоне покрытий 0.3–0.4 MLs ЭСД атомов Eu не наблюдается. Это означает, что при покрытии европия, равном 0.3–0.4 ML, происходит фазовый переход на поверхности и образование новой фазы Eu/Ge/W. При покрытиях более 0.4 монослоя на зависимости $q(\theta)$ атомов европия появляются новые пики, соответствующие ЭСД атомов европия при возбуждении W 4f, W 5p и W 5s состояний. Спад выхода ЭСД атомов европия $\theta > 1$ MLs связан с экранирующим эффектом второго формирующего слоя атомов европия. Отношение выходов ЭСД атомов европия при энергии возбуждения 50 и 80 eV не изменяется с покрытием вплоть до 1 MLs и равно 2.5. Это означает появление третьей поверхностной фазы, формирование которой происходит в области от 0.4 до 1.0 монослоя. Дальнейшее увеличение покрытия приводит к увеличению отношения до 4 при покрытии 1.2 MLs. Это может быть связано с тем, что глубина проникновения возбуждающих электронов ЭСД возрастает с ростом кинетической энергии электронов и следовательно уменьшается доля электронов, возбужда-

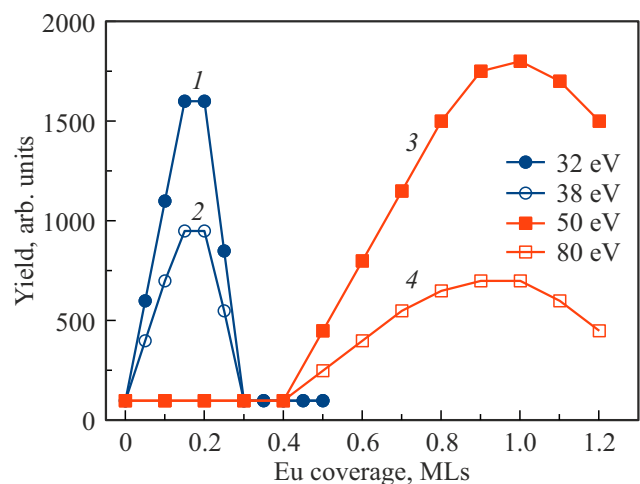


Рис. 3. Выход q атомов Eu при ЭСД с вольфрама, покрытого монослоем германия, при $T = 300$ К в зависимости от дозы напыленных атомов европия для энергии бомбардирующих электронов 32 (1), 38 (2), 50 (3) и 80 eV (4).

ющих ЭСД, в слое вольфрама покрытого двумя слоями европия по сравнению с одним слоем атомов европия. Похожие результаты были получены при исследовании ЭСД атомов Eu с окисленного вольфрама [11].

3.2. Модель

Отметим, что процессы, связанные с возбуждением атомов вольфрама и европия происходят при фиксированном количестве (один монослой) напыленного германия. При малых покрытиях европия ЭСД атомов европия связано с возбуждением атомов европия, а при больших покрытиях европия ЭСД атомов европия связано с возбуждением атомов вольфрама. Мы предлагаем возможную схему электронных переходов при ЭСД атомов европия (см. рис. 4).

Рассмотрим процессы, протекающие при ЭСД атомов европия, на примере возбуждения электронов Eu 5p. Облучение поверхности электронами приводит к возбуждению уровня Eu 5p (1) с образованием дырки на этом уровне. В дальнейшем происходит Оже-процесс в атоме европия с нейтрализацией дырки (2) и возбуждением электрона в вакуум (3), при этом образуется положительный ион Eu. Ион Eu нейтрализуется за счет перехода электрона из валентной зоны адсорбированных атомов германия (4) с увеличением размера атома европия, что приводит к его отталкиванию от поверхности и десорбции. Нейтрализация атома германия происходит за счет перехода электрона из валентной зоны вольфрама. Аналогичный процесс может происходить и при возбуждении Eu 5s состояний.

Рассмотрим процессы, протекающие при ЭСД атомов европия при возбуждении состояний вольфрама, на примере возбуждения электронов W 5p. Облучение поверхности электронами приводит к возбуждению уровня W 5p (5) с образованием дырки на этом уровне. Далее происходит туннелирование электрона с уровня Ge 3d с нейтрализацией дырки на уровне уровня W 5p (6), как это было предложено в [18]. Образованная дырка на уровне Ge 3d нейтрализуется за счет туннелирования электрона с уровня Eu 5p (7) с образованием дырки Eu 5p. Нейтрализация дырки на уровне Eu 5p с последующей десорбцией атома европия происходит по той же схеме, что была описана выше для возбуждения уровня Eu 5p (переходы (2–4)). Отметим, что дырка на уровне W 5p не может быть нейтрализована переходом электрона с уровня Eu 5s из-за запрета на переходы $s-s$ и большого расстояния между атомами европия и вольфрама. Аналогичный процесс может происходить и при возбуждении W 4f состояний и W 5s состояний, уровень которого не представлен на схеме.

Отметим, что все электронные переходы происходят в интерфейсе вольфрам–германий и германий–европий.

Спад выхода ЭСД при покрытиях европия более одного монослоя очевидно связан с тем, что формирование второго слоя европия затрудняет переход (7).

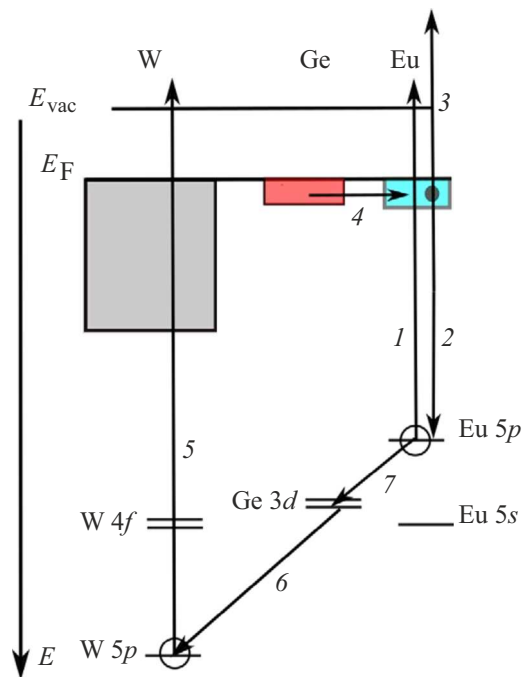


Рис. 4. Схема процессов ЭСД атомов европия с поверхности монослоя Ge на вольфраме с напыленным 2D-слоем европия.

Предполагается, что атомы германия, скорее всего, адсорбируются в ямочных позициях на поверхности вольфрама (100). Однако не образуется сплошной монослойной пленки германия на поверхности вольфрама. На такую возможность указывают результаты работы [15]. Возбуждение состояний европия при малых покрытиях может быть связано с образованием комплексов на поверхности, которые состоят из атомов европия, германия и вольфрама. Такой комплекс может быть образован, например, замещением вакансии в монослое германия атомом европия. По мере увеличения покрытия европия такие комплексы могут закрываться вторым слоем европия, что приводит к падению выхода ЭСД атомов Eu. Если дефект в поверхностном слое атомов германия связан более чем одним атомом, то возможна ситуация, когда дефект заполняется большим количеством атомов европия, то мере увеличения покрытия возрастает роль связи европий–европий с ослаблением связи Eu–Ge в комплексе Eu–Ge–W. Это также приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Eu.

При покрытиях более 0.4 монослоя европия предполагается, что атомы европия также предпочитают адсорбироваться в ямочной позиции над слоем германия при больших покрытиях. Поэтому атомы европия будут адсорбированы в позиции над поверхностным атомом вольфрама. В этом случае при облучении электронами образовавшаяся дырка на уровне W 5p нейтрализуется за счет туннелирования электрона с уровня Eu 5p (7) с образованием дырки Eu 5p и этому процессу не препятствует монослойная пленка атомов германия. В этом

случае по мере увеличения покрытия происходит рост выхода ЭСД атомов европия.

4. Заключение

Исследована электронно-стимулированная десорбция атомов европия на монослойной пленке германия на поверхности W(100). Показано, что при покрытиях европия менее 0.3 монослоя вызвана возбуждением состояний Eu 5*p* и Eu 5*s*, а при покрытиях более 0.4 монослоя вызвана возбуждением состояний: W 4*f*, W 5*p* и W 5*s*. При покрытиях европия в диапазоне от 0.3 до 0.4 монослоя европия ЭСД атомов европия не наблюдается. Предложена модель ЭСД атомов европия, которая связана с возбуждением Eu 5*p* и Eu 5*s* или W 4*f*, W 5*p* и W 5*s* с последующей релаксацией дырки за счет переходов в интерфейсе Eu/Ge и Eu/Ge/W.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Xiang, J. Yang, N. Luo, J. Zhu, S. Huang, Y. Mao. Res. Phys. **13**, 102258 (2019).
- [2] A.M. Tokmachev, D.V. Averyanov, I.A. Karateev, O.E. Parfenov, O.A. Kondratev, A.N. Taldenkov, V.G. Storchak. Adv. Funct. Mater. **27**, 1606603 (2017).
- [3] D.V. Averyanov, I.S. Sokolov, M.S. Platonov, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Gargiani, M. Valvidares, N. Jaouen, O.E. Parfenov, A.N. Taldenkov, I.A. Karateev, A.M. Tokmachev, V.G. Storchak. Nano Res. **13**, 3396 (2020).
- [4] O.E. Parfenov, D.V. Averyanov, A.M. Tokmachev, I.S. Sokolov, I.A. Karateev, A.N. Taldenkov, V.G. Storchak. Adv. Funct. Mater. **30**, 1910643 (2020).
- [5] I.S. Sokolov, D.V. Averyanov, F. Wilhelm, Andrei Rogalev, O.E. Parfenov, A.N. Taldenkov, I.A. Karateev, A.M. Tokmachev, V.G. Storchak. Nano Research **15**, 408 (2022).
- [6] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 1–2, 55 (1994).
- [7] T.E. Madey. Surf. Sci. **299/300**, 824(1994) .
- [8] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL (1992). P. 10–212.
- [9] Б.К. Медведев, Н.И. Ионов, Ю.И. Беляков. ФТТ **15**, 2620 (1973).
- [10] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Vac. Sci. Techn. A **19**, 1481 (2001).
- [11] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 10, 1894 (2001).
- [12] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **48**, 3, 558 (2006).
- [13] Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (1997). Т. 2. С. 1024.
- [14] Э.Ф. Чайковский, Г.М. Пятигорский, Ю.Ф. Деркач. Изв. АН СССР. Сер. физ. **38**, 2, 376 (1974).
- [15] В.Н. Агеев, А.Ю. Афанасьева. ФТТ **43**, 4, 165 (2001).
- [16] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **47**, 9, 1715 (2005).
- [17] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Prog. Surf. Sci. **28**, 3–4, 181 (1988).
- [18] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 731 (2007).

Редактор Ю.Э. Кутаев