

# Температурная зависимость резонансов выхода атомов Eu при электронно-стимулированной десорбции с окисленного вольфрама

© В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов

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

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

(Поступила в Редакцию 22 августа 2001 г.)

Впервые измерена температурная зависимость интенсивности резонансов выхода атомов европия при электронно-стимулированной десорбции с поверхности вольфрама с различной степенью окисления для различных степеней покрытия европием. Измерения выполнены с помощью времяпролетного метода и детектора на основе поверхностной ионизации. Температурные зависимости качественно различаются для резонансов, связанных с ионизацией остовных уровней европия и вольфрама. Зависимость обратима при изменении температуры до начала термодесорбции европия.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17972) и Российской государственной программы „Поверхностные атомные структуры“ (грант № 4.5.99).

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) широко используется для анализа и модификации адсорбируемых слоев. Однако имеется очень мало надежных измерений потоков нейтральных частиц при ЭСД, что препятствует построению детальных моделей этого процесса [1].

Мы измерили выход и энергораспределения атомов щелочных металлов при ЭСД из слоев этих металлов, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [2] и молибдена [3], а также выход и энергораспределения атомов бария [4] и выход атомов европия [5] при ЭСД из слоев, адсорбированных на окисленном вольфраме. Оказалось, что механизм ЭСД нейтральных атомов существенно зависит от структуры их валентных оболочек, и, в частности, зависимость выхода атомов Eu при ЭСД из слоев европия, адсорбированных на окисленном вольфраме, от энергии облучающих электронов имеет резонансный характер, причем энергии электронов, соответствующие резонансным пикам, коррелируют с энергиями возбуждения остовных уровней  $5p$  и  $5s$  европия и  $5p_{3/2}$ ,  $5p_{1/2}$  и  $5s$  вольфрама [6].

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости резонансов выхода атомов Eu при ЭСД с окисленного вольфрама.

## 1. Экспериментальная техника

Экспериментальный прибор и методика приготовления образцов для измерений описаны детально ранее [7]. Измерения проводились в высоковакуумной камере при давлении остаточных газов ниже  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр. В качестве мишени использовались текстурированные вольфрамовые ленты размером  $70 \times 2 \times 0.01$  мм с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Очистка лент от углерода осуществлялась прогревом в атмосфере

кислорода при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр и температуре  $T = 1800$  К в течение 3 h. Чистота лент контролировалась с помощью Оже-электронной спектроскопии. Монослойное покрытие кислорода создавалось путем экспозиции ленты, нагретой до  $T = 1600$  К, в кислороде при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр в течение 300 s. Пленка окисла вольфрама выращивалась на ленте, нагретой до  $T = 1100$  К, при давлении кислорода  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр в течение 600 s [8].

Европий напылялся на ленту при  $T = 300$  К из прямонакального испарителя, изготовленного из танталовой трубки, в которую помещался металлический европий. Трубка имела несколько отверстий для равномерного нанесения европия вдоль ленты. Концентрация напыленного европия определялась методом термодесорбционной спектроскопии и контролировалась по току поверхностной ионизации на нагретой ленте. Монослойное покрытие европия сопоставлялось с максимумом выхода атомов Eu при ЭСД после возбуждения остовных уровней  $5p$  и  $5s$  вольфрама [6]. Монослой (1 ML) европия на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, соответствует концентрации европия  $7.5 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>, а монослой европия на поверхности окисла вольфрама — концентрации европия  $1 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>.

Температура ленты понижалась с помощью пропускания через ее полые крепления газообразного азота, который предварительно охлаждался в змеевике из медной трубки, погруженном в жидкий азот. Изменение интенсивности потока азота позволяло варьировать температуру ленты от 160 до 300 К. Последняя определялась из зависимости электрического сопротивления ленты от температуры, которая находилась путем погружения ленты в охладитель с известной температурой.

Лента нагревалась пропусканием электрического тока. В этом случае ее температура также определялась из зависимости электрического сопротивления от температуры, которая вычислялась путем линейной экстраполяции зависимости из пирометрической области температур к комнатной.

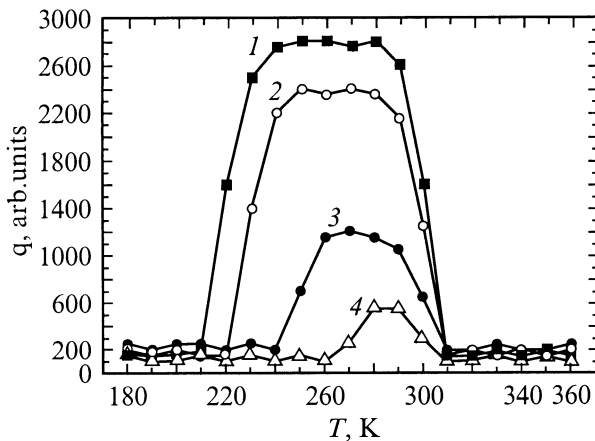
Облучение ленты электронами осуществлялось в стационарном режиме при плотности тока электронов  $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  в диапазоне энергий электронов  $E_e = 0-300 \text{ eV}$ , что не вызывало заметного нагрева ленты. Ионизация десорбирующихся атомов Eu производилась в детекторе на основе поверхностной ионизации, в котором эмиттером ионов служила вольфрамовая лента, нагретая до  $T = 2000 \text{ K}$ . Ток ионов измерялся в режиме счета отдельных частиц.

## 2. Результаты

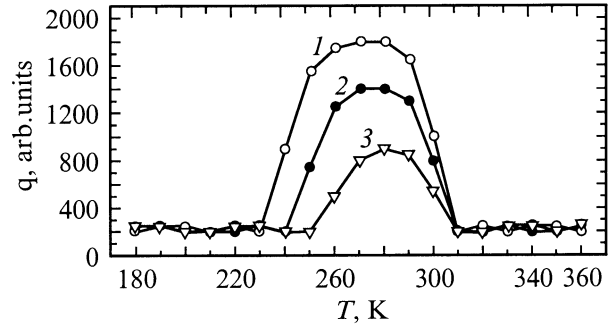
Температурные зависимости выхода атомов Eu при ЭСД с окисленной поверхности вольфрама, покрытой адсорбированной пленкой европия, существенно определяются энергией облучающих поверхность электронов  $E_e$ , степенью покрытия поверхности европием  $\Theta$  и степенью окисления поверхности вольфрама.

На рис. 1 приведены графики зависимостей выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытой монослоем кислорода, от температуры подложки для четырех покрытий европия при энергии облучающих электронов  $E_e = 32 \text{ eV}$ .

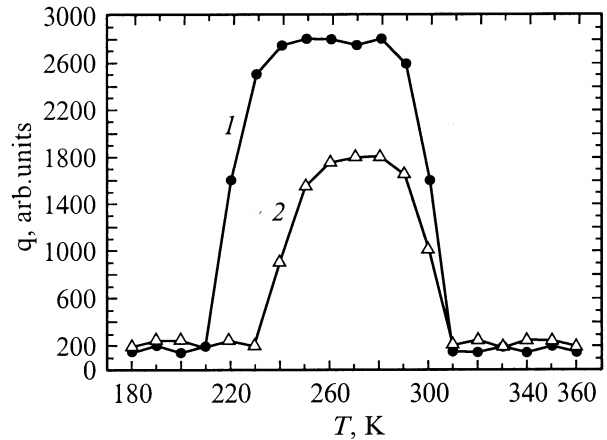
Видно, что выход  $q$  с ростом температуры подложки проходит через пологий максимум, который с увеличением покрытия европия уменьшается и смещается в область больших температур. Температура порога появления выхода атомов Eu с увеличением  $\Theta$  возрастает, а температура исчезновения ЭСД атомов Eu практически не зависит от покрытия европия.



**Рис. 1.** Зависимости выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 32 \text{ eV}$  от температуры подложки для различных степеней покрытия европием  $\Theta$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода.  $\Theta$ : 1 — 0.05, 2 — 0.07, 3 — 0.18, 4 — 0.25.



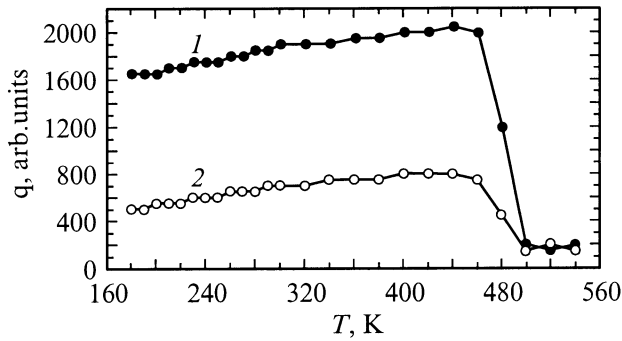
**Рис. 2.** Зависимости выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 32 \text{ eV}$  от температуры подложки для различных степеней покрытия европием  $\Theta$  вольфрама, покрытого окисной пленкой.  $\Theta$ : 1 — 0.05, 2 — 0.15, 3 — 0.25.



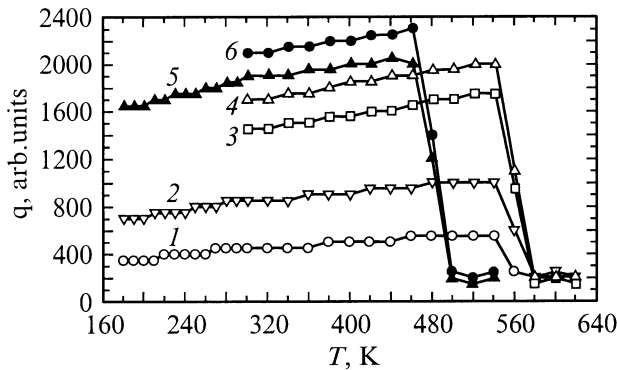
**Рис. 3.** Зависимости выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 32 \text{ eV}$  от температуры подложки для степени покрытия европием  $\Theta = 0.05$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода (1) и окисной пленкой (2).

На рис. 2 представлены аналогичные графики для ЭСД атомов Eu с поверхности окисла вольфрама, на которую нанесены различные покрытия европия. Эти кривые похожи на температурную зависимость выхода атомов Eu с поверхности вольфрама, покрытой монослоем кислорода. Однако при низких покрытиях европия выход атомов Eu появляется при заметно более высоких температурах. Этот эффект иллюстрируют графики на рис. 3, полученные при  $\Theta = 0.05$  и энергии облучающих электронов  $E_e = 32 \text{ eV}$  для поверхности вольфрама, покрытой монослоем кислорода (кривая 1) и пленкой окисла вольфрама (кривая 2). Эти графики также свидетельствуют о том, что температура исчезновения ЭСД атомов Eu при  $E_e = 32 \text{ eV}$  не зависит от степени окисления вольфрама.

На рис. 4 изображены зависимости выхода молекул EuO при ЭСД из слоя европия, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытой монослоем кислорода, для  $\Theta = 0.70$  и  $E_e = 50$  и  $80 \text{ eV}$  от температуры подложки. Выход молекул EuO медленно увеличивается с ростом температуры в интервале  $T = 180-460 \text{ K}$ , а



**Рис. 4.** Зависимости выхода  $q$  молекул EuO при ЭСД для энергий электронов  $E_e = 50$  (1) и  $80$  eV (2) от температуры подложки для степени покрытия европием  $\Theta = 0.70$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода.



**Рис. 5.** Зависимости выхода  $q$  молекул EuO при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 50$  eV от температуры подложки для различных степеней покрытия европием  $\Theta$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода.  $\Theta$ : 1 — 0.18, 2 — 0.35, 3 — 0.53, 4 — 0.63, 5 — 0.70, 6 — 0.85.

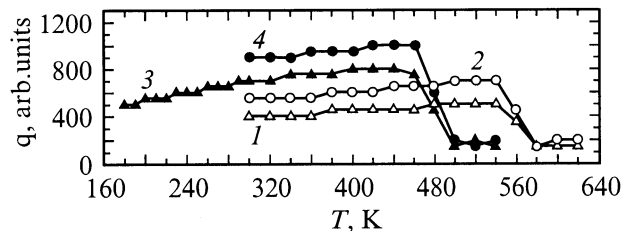
затем резко падает до нуля при  $T = 500$  K, причем температура исчезновения ЭСД не зависит от энергии бомбардирующих электронов.

На рис. 5 представлены аналогичные кривые для ЭСД молекул EuO из адсорбированного слоя европия на поверхности вольфрама, покрытой монослоем кислорода, при энергии электронов  $E_e = 50$  eV для нескольких степеней покрытия европием. Форма кривых подобна форме зависимостей, приведенных на рис. 4. Однако температура спада выхода молекул EuO скачкообразно изменяется с ростом степени  $\Theta$  покрытия европием. При  $\Theta > 0.60$  температура исчезновения выхода молекул EuO составляет  $500$  K, а при  $\Theta < 0.60$  она возрастает до  $580$  K. Следует отметить, что при температурах ниже температуры спада выхода молекул EuO выход растет почти линейно с ростом покрытия европия, что согласуется с зависимостями на рис. 3 в [9]. При энергии электронов  $E_e = 80$  eV температура исчезновения выхода молекул EuO также уменьшается скачком от  $570$  до  $500$  K в области покрытий европия от  $0.60$  до  $0.70$  (рис. 6). Температура исчезновения ЭСД

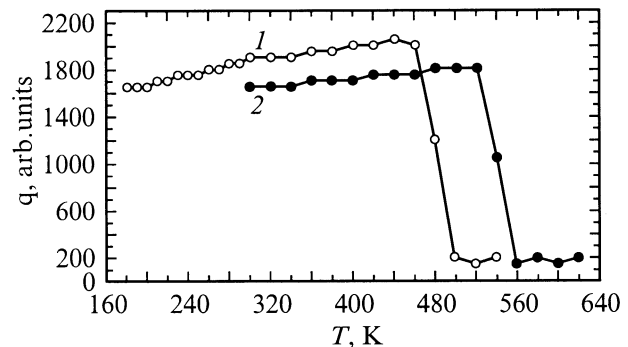
молекул EuO возрастает от  $500$  до  $560$  K при переходе от вольфрама, покрытого монослоем кислорода, к окисной пленке вольфрама при степени покрытия европием  $\Theta = 0.70$  и энергии электронов  $E_e = 50$  eV (рис. 7). Кроме того, при ЭСД с окисной пленки вольфрама температура исчезновения выхода молекул EuO плавно уменьшается с ростом покрытия европия до монослоя.

Особенно следует отметить, что все зависимости выхода атомов Eu и молекул EuO при ЭСД обратимы при изменении температуры в диапазоне регистрации этих частиц, т.е. термодесорбцией европия в этом интервале температур можно пренебречь.

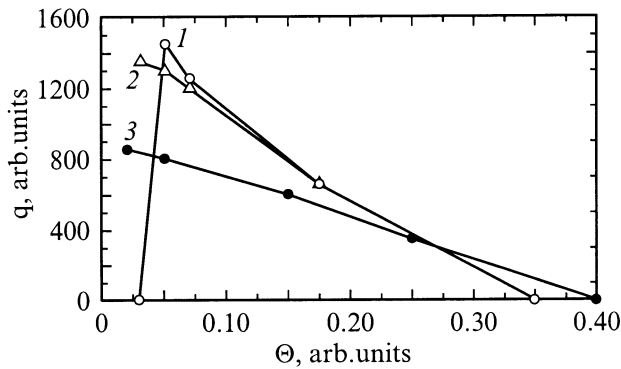
На рис. 8 показаны графики зависимостей выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД для  $E_e = 32$  eV от степени покрытия европием вольфрамовой ленты с монослоем кислорода (кривая 1), монослоем кислорода и  $0.05$  монослоя бария (кривая 2) и окисной пленкой (кривая 3) при  $T = 300$  K. Видно, что для ленты, покрытой монослоем кислорода, выход  $q$  атомов Eu становится заметным только после нанесения  $0.03$  ML европия, достигает максимума при  $0.05$  ML европия, а затем уменьшается с ростом степени покрытия европием и при  $\Theta > 0.35$  исчезает. Для ленты, покрытой пленкой окисла или монослоем кислорода с  $0.05$  ML бария, не замечено порога появления  $q$  в зависимости от концентрации нанесенного европия, а максимум выхода наблюдается при  $\Theta = 0.03$ . Выход



**Рис. 6.** Зависимости выхода  $q$  молекул EuO при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 80$  eV от температуры подложки для различных степеней покрытия европием  $\Theta$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода.  $\Theta$ : 1 — 0.53, 2 — 0.63, 3 — 0.70, 4 — 0.85.



**Рис. 7.** Зависимости выхода  $q$  молекул EuO при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 50$  eV от температуры подложки для степени покрытия европием  $\Theta = 0.70$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода (1) и окисной пленкой (2).



**Рис. 8.** Зависимости выхода  $q$  атомов Eu при ЭСД для энергии электронов  $E_e = 32$  eV и температуры  $T = 300$  K от степени покрытия европием  $\Theta$  вольфрама, покрытого монослоем кислорода (1), вольфрама, покрытого монослоем кислорода и напыленным после адсорбции европия покрытием  $0.05$  ML  $Ba^+$  (2), и вольфрама, покрытого окисной пленкой (3).

атомов Eu для ленты, покрытой монослоем кислорода с  $0.05$  ML бария, с ростом  $\Theta$  уменьшается практически так же, как и для ленты с монослоем кислорода, а для ленты, покрытой окисной пленкой, выход  $q$  с ростом  $\Theta$  уменьшается более медленно и исчезает при  $\Theta = 0.40$ .

### 3. Обсуждение результатов

Европий, адсорбированный на поверхности окисленного вольфрама, понижает работу выхода поверхности и, следовательно, находится частично в ионной форме [10]. С помощью методов Оже-электронной спектроскопии и термодесорбционной спектроскопии установлено, что европий однородно распределен по поверхности окисленного вольфрама при покрытиях меньше монослойного, а при покрытиях больше монослойного даже при  $T = 300$  K образует трехмерные островки [11]. По-видимому, температурная зависимость выхода атомов Eu из слоя европия, адсорбированного на окисленном вольфраме, может быть интерпретирована в рамках ранее предложенной нами модели [5,9]. Согласно этой модели, возбуждение остовных уровней  $5p$  и  $5s$  европия сопровождается образованием остовных экситонов, которые частично распадаются с образованием ионов  $Eu^{2+}$ . Эти ионы начинают двигаться к поверхности в результате увеличения потенциала изображения и уменьшения сил отталкивания, вызванных соприкосновением электронных оболочек ионов европия и кислорода [12]. Нейтрализация ионов  $Eu^{+2}$  происходит за счет электронов зоны проводимости, если энергия ионизованных уровней при движении ионов к поверхности становится ниже уровня Ферми подложки [13]. Плотность электронов в зоне проводимости возрастает с повышением температуры в результате перехода электронов с донорных уровней, возникающих при адсорбции европия, и соответственно возрастает вероятность нейтрализации ионов европия. Оценка энергии активации этого процесса дает

величину  $\sim 0.8$  eV, что значительно меньше ширины запрещенной зоны окисла  $WO_3$ , которая составляет величину около  $3.0$  eV [14]. Вероятность нейтрализации ионов  $Eu^{+2}$  уменьшается при переходе от подложки, покрытой монослоем кислорода, к подложке, покрытой пленкой окисла, что может быть связано с увеличением потенциального барьера для электронов, туннелирующих от подложки к ионам  $Eu^{+2}$ . В пользу этого вывода свидетельствует возрастание температуры появления ЭСД атомов Eu с подложки, покрытой окисной пленкой, по сравнению с наблюдавшейся для подложки, покрытой монослоем кислорода, при одинаковых покрытиях европия.

С ростом температуры подложки увеличивается скорость рекомбинации дырки и электрона экситона [15], что приводит к уменьшению потока ионов  $Eu^{+2}$  к поверхности и соответственно потока отраженных от поверхности атомов Eu. Следует отметить, что температура исчезновения выхода атомов Eu, связанных с возбуждением остовных уровней европия, не зависит от концентрации напыленного европия и степени окисления подложки. По-видимому, она определяется только свойствами самого остовного экситона европия.

При прохождении через пленку адсорбированных ионов европия атомы Eu испытывают резонансную перезарядку, вероятность которой возрастает с уменьшением расстояния между атомами Eu и адсорбированными ионами  $Eu^+$ . Соответственно выход атомов Eu уменьшается с ростом степени покрытия поверхности европием.

Выход нейтральных частиц при энергиях электронов, соответствующих возбуждению остовных уровней вольфрама, может быть интерпретирован как десорбция молекул EuO. По крайней мере, методом поверхностной ионизации их десорбцию невозможно отличить от десорбции атомов Eu [9]. Кроме того, трудно понять, как возбуждения остовного уровня вольфрама передается через кислород, чтобы вызывать десорбцию атомов Eu. По-видимому, образование локализованного остовного экситона вольфрама приводит к разрушению связи между вольфрамом и кислородом и способствует десорбции молекул EuO. Выход молекул EuO увеличивается медленнее, чем линейно с ростом температуры подложки до  $T \sim 460$  K, что, видимо, вызвано возрастанием с  $T$  амплитуды колебаний ионов вольфрама, обеспечивающих дополнительное отталкивание молекул EuO [16]. При  $T > 470$  K остовный экситон вольфрама начинает разрушаться, что приводит к резкому уменьшению выхода атомов Eu. Температура разрушения экситона зависит от природы экситона, так и от природы окружающей матрицы [15], поэтому неудивительно, что уменьшение выхода атомов Eu и молекул EuO происходит при разных температурах (рис. 1 и 4).

По-видимому, скачкообразное уменьшение температуры исчезновения выхода молекул EuO при ЭСД с монослойной пленки кислорода с ростом покрытия европия от  $0.60$  до  $0.70$  и плавное уменьшение этой температуры с ростом покрытия европия на окисной пленке вольфрама объясняются различием латеральных взаимодействий

между адсорбированными частицами европия на указанных поверхностях. Такой вывод подтверждается различием концентраций европия соответствующих заполнению монослоя на этих поверхностях.

Наличие концентрационного порога появления ЭСД атомов Eu с поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода (рис. 8), позволяет предположить, что на этой поверхности существует ограниченное число мест, на которые может адсорбироваться европий до  $\Theta < 0.03$  и с которых выход атомов Eu при ЭСД пренебрежимо мал. Адсорбция ионов  $Va^+$  вытесняет европий с этих мест, и концентрационный порог появления ЭСД атомов Eu пропадает. На поверхности вольфрама, покрытого пленкой окисла, места с низким выходом атомов Eu отсутствуют. Возможно, эти места связаны с прямым контактом атомов Eu с атомами вольфрама, где релаксация электронных возбуждений ионов  $Eu^+$  происходит быстрее, чем перемещение их к поверхности.

Таким образом, в данной работе впервые измерена температурная зависимость выхода ЭСД из адслоя европия на поверхности окисленного вольфрама. Эта зависимость обратима по температуре. Выход атомов Eu и молекул  $EuO$  с ростом температуры проходит через максимум и исчезает при 310 и 500 К соответственно, что связано с различной термической устойчивостью остовных экситонов европия и вольфрама.

## Список литературы

- [1] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 1–2, 55 (1994).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **38**, 2, 609 (1996).
- [3] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 113 (1999).
- [4] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina. Surf. Sci. **367**, 113 (1996).
- [5] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. Письма в ЖТФ **26**, 13, 86 (2000).
- [6] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. J. Vac. Sci. Technol. **A19**, 4, 1481 (2001).
- [7] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **29**, 6, 1740 (1987).
- [8] В.Н. Агеев, Н.И. Ионоу. ФТТ **11**, 3200 (1969).
- [9] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **43**, 10, 1894 (2001).
- [10] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **27**, 7, 68 (2001).
- [11] В.Н. Агеев, А.Ю. Афанасьева. ФТТ **43**, 4, 739 (2001).
- [12] P.R. Antoniewicz. Phys. Rev. **B21**, 9, 3811 (1980).
- [13] A.G. Borisov, J.P. Ganyacq. Surf. Sci. **445**, 430 (2000).
- [14] C.G. Granqvist. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Elsevier, Amsterdam (1995). 650 с.
- [15] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). С. 183.
- [16] В.Ф. Кулешов, Ю.А. Кухаренко, С.А. Фридрихов, В.И. Запоржченко, В.И. Раховский, А.Г. Наумовец, А.Е. Городецкий. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. Наука, М. (1985). С. 211.