

# 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  $\text{Eu}^0$  при низких энергиях облучающих электронов  $E_e$  ( $\sim 30$  eV) и особенности зависимости выхода атомов  $\text{Eu}^0$  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  $\text{Eu}$  или выброс выбитого электрона в вакуум) лишь первый ведет к десорбции  $\text{Eu}^0$ . Определен концентрационный порог выхода атомов  $\text{Eu}^0$ .

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  $\text{Eu}$  от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$  имеет ярко выраженный резонансный характер. Для объяснения выявленных особенностей в [5] была построена энергетическая схема адсорбционной системы  $\text{Eu}$ -O/W для малых и больших степеней покрытия  $\Theta$  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  $\text{Eu}$  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  $\text{Eu}^0$  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  $\text{Eu}$  на его внешний квазиуровень, положение которого зависит от  $\Theta$ . 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

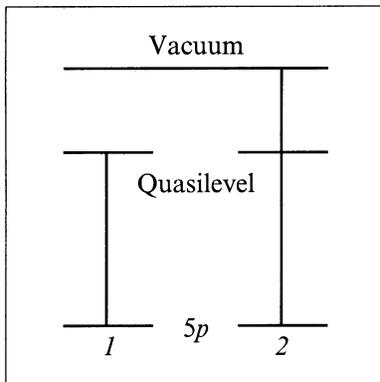
$$E_2(\Theta) = [\varepsilon(\Theta) - G]n(\Theta), \quad W_2 = -Gn(\Theta) - \varepsilon(5p). \quad (4)$$

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  $\varphi$  — 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  $\delta E$  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.

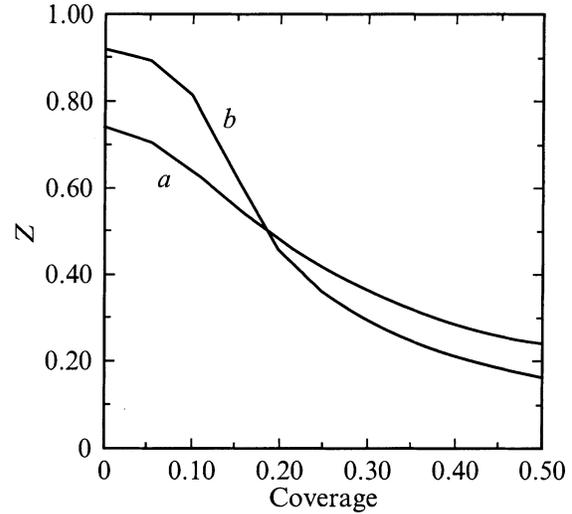
Для дальнейшего анализа рассмотрим величину, представляющую собой разность энергий возбужденных состояний 1 и 2,

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

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  $\Theta$  в равновесном состоянии.  $\Gamma = 1$  (a) и  $0.25 \text{ eV}$  (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  $\Delta W$  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  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня,  $\xi$  — константа диполь-дипольного взаимодействия адатомов,  $Z$  — заряд адатома,  $N_{\text{ML}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  — концентрация адатомов европия в монослое,  $2\lambda$  — плечо поверхностного диполя,  $A \approx 10$  — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адслоя [11],  $\varepsilon_0$  — энергия  $6s$ -квазиуровня при нулевом покрытии. Рассчитанная по формулам (6) зависимость  $Z(\Theta)$  представлена на рис. 2. Величину  $\lambda$  мы принимали равной сумме радиусов кислорода и европия, составляющих соответственно  $0.74$  и  $2.04 \text{ \AA}$  [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  $\Theta$ , 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  $U$ 

$G, \text{eV}$	$U, \text{eV}$	
	$\Gamma = 1 \text{ eV}$	$\Gamma = 0.25 \text{ eV}$
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  $\Delta W$  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  $\Theta_{\text{th}} < 0.05$ , где  $\Delta W$  становится отрицательной и начинается ЭСД атомов Eu. Именно такой концентрационный порог ( $\Theta_{\text{th}} \sim 0.03$ ) 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].

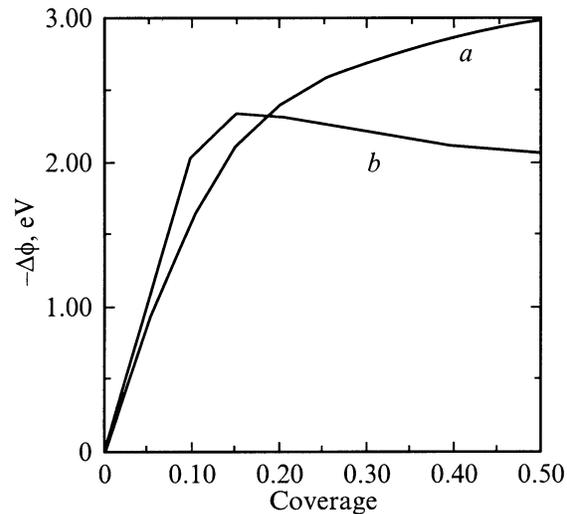


Рис. 3. Зависимость изменения работы выхода  $-\Delta\varphi$  от степени покрытия  $\Theta$  в равновесном состоянии.  $\Gamma = 1$  (a) и  $0.25 \text{ eV}$  (b).

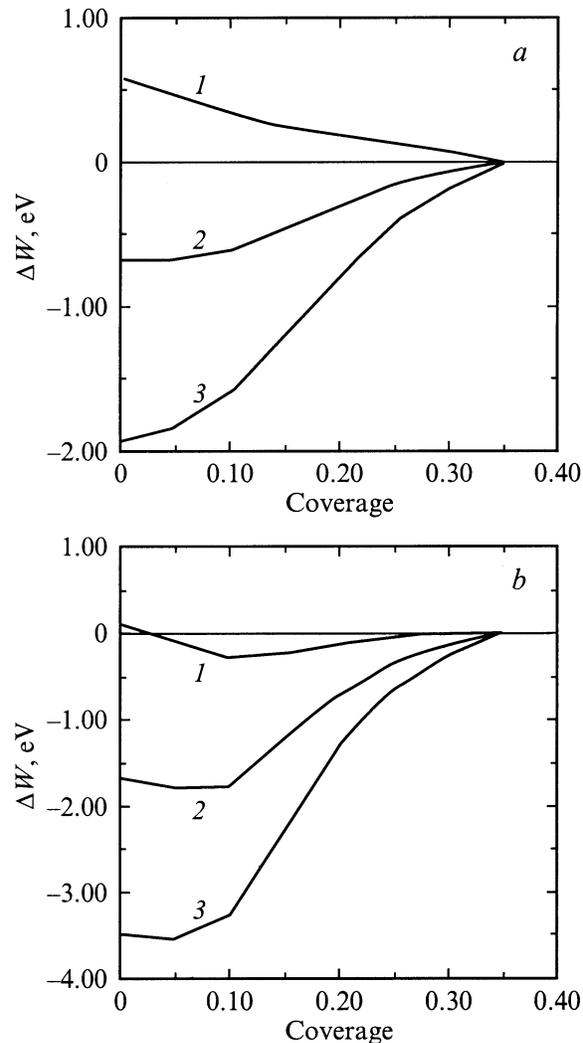


Рис. 4. Зависимость разности энергий возбужденных состояний  $\Delta W$  от степени покрытия  $\Theta$ .  $\Gamma = 1$  (a) и  $0.25 \text{ eV}$  (b);  $G = 1$  (1),  $2$  (2) и  $3 \text{ eV}$  (3).

Сопутствующее ЭСД атомов европия возбуждение плазмонной подсистемы позволяет объяснять аномальную ширину ( $\sim 10$  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.