

Выход атомов самария при электронно-стимулированной десорбции с поверхности окисленного вольфрама

© 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 23 сентября 2002 г.)

Выход атомов самария (Sm) измерен при электронно-стимулированной десорбции из слоев Sm, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов, покрытия поверхности самарием, 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 эВ, что может быть связано с возбуждением уровней Sm $5p$ и $5s$. Выход атомов Sm является сложной функцией покрытия самария и температуры подложки. Пики атомов Sm видны только в диапазоне покрытий Sm от 0 до 0.2 монослоя (ML), в котором выход атомов проходит с ростом покрытия через максимум. Форма температурной зависимости выхода зависит от покрытия Sm. При низких покрытиях Sm (< 0.07 ML) выход медленно уменьшается с ростом температуры до 270 К, а затем резко падает до нуля при температурах выше 360 К. При более высоких покрытиях выход атомов Sm с ростом температуры проходит через максимум, и дополнительные пики появляются при энергиях электронов 42, 54 и 84 эВ, которые могут быть связаны с возбуждением уровней вольфрама $5p$ и $5s$. Очень вероятно, что эти пики связаны с десорбцией молекул SmO, выход которых достигает максимума при покрытии Sm около 1 ML.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы „Поверхностные атомные структуры“.

Облучение поверхности твердого тела электронами может приводить к десорбции заряженных и нейтральных частиц. Если десорбция возникает в результате прямого перехода потенциальной энергии электронно-возбуждения адсорбционной связи в кинетическую энергию десорбирующихся частиц, это явление принято называть электронно-стимулированной десорбцией (ЭСД) [1]. ЭСД широко используется для анализа и модификации адсорбируемых слоев [2]. К настоящему времени получено много информации об ЭСД положительных и отрицательных ионов [3]. Однако число надежных измерений потоков нейтральных частиц весьма ограничено, что препятствует построению детальных моделей этого явления.

Наиболее обширные сведения об ЭСД нейтральных частиц получены для атомов щелочных металлов. Выход и энергораспределения атомов щелочных металлов измерены при ЭСД из слоев, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама [4], молибдена [5] и окисла кремния [6]. Имеются также данные о выходе и энергораспределениях атомов бария [7] и выходе атомов европия (Eu) [8] при ЭСД с окисленного вольфрама. Эти измерения показали, что механизм ЭСД для нейтральных частиц в очень большой степени зависит от электронной структуры адсорбированных атомов и электронной структуры подложки. В частности, выход атомов бария и щелочных металлов монотонно изменяется с увеличением энергии электронов [4,7], а выход атомов Eu с окисленного вольфрама имеет резонансный характер [8,9].

Редкоземельные металлы (РЗМ) находят широкое применение в электронике, электротехнике, нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, а также в космической технике для производства постоянных магнитов, конструкционной и ВТСП-керамики [10]. Кроме того, РЗМ представляют большой интерес и с научной точки зрения: число $4f$ -электронов плавно меняется вдоль РЗМ-ряда, что позволяет выяснить влияние этого фактора на характеристики ЭСД атомов РЗМ. Мы изучили выход атомов Eu из слоев Eu, адсорбированных на окисленном вольфраме [8,9]. В настоящей работе сообщается об измерениях выхода атомов Sm из слоев Sm, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама. Эти данные сравниваются с соответствующими данными, полученными ранее для атомов Eu. Sm обладает относительно низким потенциалом ионизации (5.63 эВ) [11] и энергией активации термодесорбции с вольфрама среди РЗМ [12], поэтому поток атомов Sm относительно легко может быть зарегистрирован с помощью детектора на основе поверхностной ионизации.

1. Экспериментальная техника

Экспериментальная установка и процедуры, использованные для приготовления образцов, детально описаны ранее [13]. Поэтому здесь ограничимся только описанием основных частей экспериментальной установки и тех усовершенствований, которые были сделаны в процессе ее эксплуатации. Измерения выполнены

в прогреваемой камере из нержавеющей стали при давлении остаточных газов ниже $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Образцами служили текстурированные вольфрамовые ленты размером $70 \times 2 \times 0.01$ mm с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Образцы очищались от углерода прокаливанием в атмосфере кислорода [$p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр] при температуре $T = 1800$ К в течение 3 часов. Содержание примесей в образце контролировалось с помощью оже-электронной спектроскопии и термодесорбционной спектроскопии. Монослой кислорода на поверхности образца создавался путем экспозиции образца при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-6}$ Торр и температуре образца $T = 1600$ К в течение 300 s, а слой окисла выращивался при том же самом давлении кислорода и $T = 1100$ К в течение 600 s [14].

Самарий осаждался на поверхность окисленного вольфрама при $T = 300$ К из прямонакального испарителя, сделанного из танталовой трубки с помещенным в нее металлическим самарием. В трубке было сделано несколько отверстий, чтобы обеспечить равномерное распределение скорости осаждения самария вдоль образца. Концентрация осажденного самария определялась с помощью термодесорбционной спектроскопии [15] и контролировалась по максимуму выхода самария при ЭСД. Этот максимум, связанный с возбуждением основных уровней вольфрама $5p$ и $5s$, соответствует покрытию самария в один монослой. Измеренная концентрация адсорбированного самария, соответствующая монослою кислорода на поверхности грани W(100), покрытого монослоем кислорода, равна $8.7 \cdot 10^{14}$ atom/cm², а на поверхности грани W(100), покрытой окислом, — $1 \cdot 10^{15}$ atom/cm² [15].

Образец мог охлаждаться путем пропускания через полые токоподводы газообразного азота, предварительно охлажденного в медной трубке, погруженной в жидкий азот. Температура образца изменялась в диапазоне от 160 до 300 К путем изменения скорости пропускания потока охлажденного азота. Температура образца в низкотемпературной области определялась из температурной зависимости электрического сопротивления образца, помещенного в термостат с известной температурой. Образец мог нагреваться до $T = 2500$ К пропусканием электрического тока. Температура в области высоких температур определялась с помощью оптического микропиromетра, а в области между 300 К и пирометрическими температурами — из линейной экстраполяции температурной зависимости тока накала к комнатной температуре.

В качестве эмиттера электронов служила поликристаллическая вольфрамовая нить диаметром 100 μm , расположенная параллельно образцу. Энергия электронов включает поправку на работу выхода эмиттера [16]. Плотность эмиссионного тока не превышала $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² в диапазоне энергий электронов от 0 до 300 eV и не вызывала заметного разогрева образца при электронной бомбардировке. Для регистрации потока атомов Sm использовался детектор на основе поверхностной ионизации, содержащий текстурированную

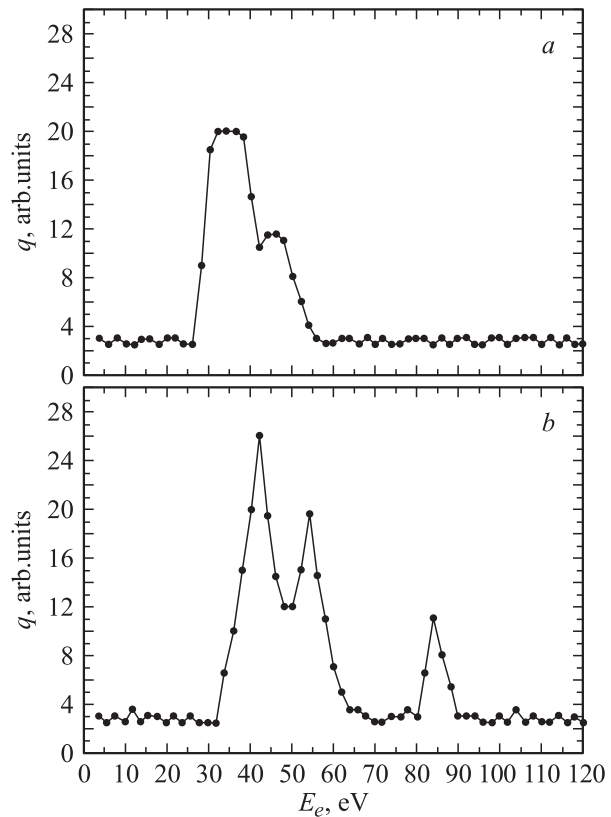


Рис. 1. Выход Sm при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К как функция энергии бомбардирующих электронов для степени покрытия самария Θ : *a* — 0.10, *b* — 0.70.

вольфрамовую ленту, нагретую до $T = 2000$ К. Ионный сигнал усиливался электронным умножителем, а отношение сигнал–шум улучшалось с помощью синхронного детектирования.

2. Результаты

На рис. 1 представлены графики зависимостей выхода q атомов Sm из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от энергии бомбардирующих электронов E_e для двух покрытий самария: $\Theta = 0.10$ и 0.70 . Видно, что выход атомов Sm от энергии электронов имеет резонансный характер. Порог появления ЭСД атомов Sm близок к энергии электронов $E_e = 26$ eV (рис. 1, *a*) и проходит через максимум при $E_e = 34$ eV. Еще одна особенность видна на спадающей стороне этого пика при $E_e = 46$ eV. Положение этих особенностей коррелирует с энергиями ионизации основных уровней Sm $5p$ и $5s$ [17]. Когда покрытие Sm увеличивается, интенсивность пиков при 34 и 46 eV уменьшается без изменения формы пиков, и появляются дополнительные пики при энергиях электронов 42, 54 и 84 eV (рис. 1, *b*), которые могут быть связаны с ионизацией основных уровней W $5p$ и $5s$ [17].

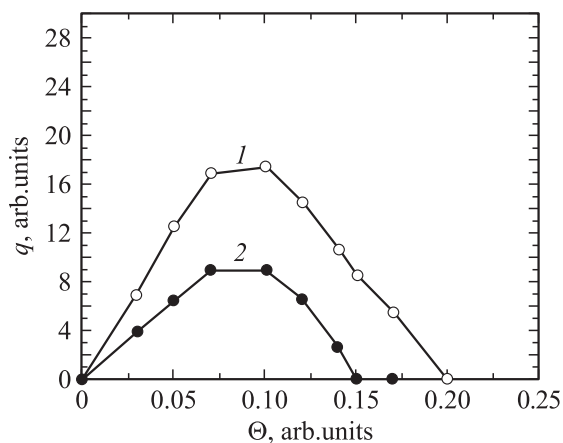


Рис. 2. Выход атомов Sm при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для энергий электронов 34 (1) и 46 eV (2) как функция степени покрытия самария Θ .

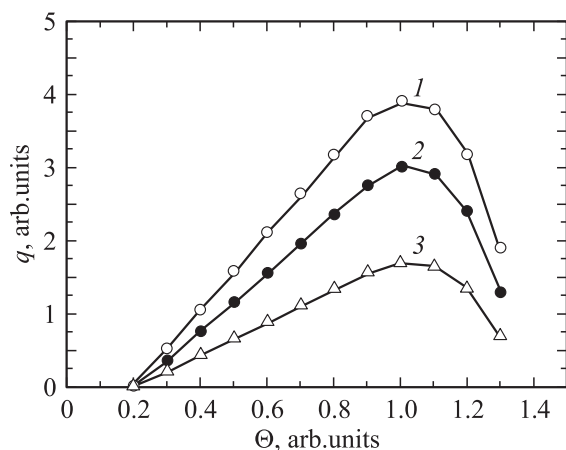


Рис. 3. Выход молекул SmO при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, при $T = 300$ К для энергий электронов 42 (1), 54 (2) и 84 eV (3) как функция степени покрытия самария Θ .

Рис. 2 изображает зависимости интенсивности пиков от степени покрытия самарием Θ поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. При низких покрытиях интенсивности пиков при $E_e = 34$ и 46 eV растут практически линейно с ростом покрытия, а затем проходят через максимум примерно при одной и той же величине $\Theta = 0.08$. Интенсивность пика при 46 eV во всем диапазоне покрытий ниже, чем интенсивность пика при 34 eV, причем пик при 46 eV исчезает уже при покрытии $\Theta = 0.15$, а пик при 34 eV — лишь при покрытии $\Theta > 0.20$. Пики, соответствующие ионизации остовных уровней вольфрама (42, 54 и 84 eV), появляются при покрытии Sm около 0.2 ML. Их интенсивность почти линейно возрастает с ростом покрытия, а затем проходит через максимум при покрытии $\Theta = 1$ (рис. 3). Интенсивность этих пиков уменьшается с ростом энергии возбуждения при фиксированном покрытии Sm.

При ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности окисла вольфрама, резонансный характер выхода атомов Sm от энергии облучающих электронов сохраняется, однако зависимость интенсивности выхода атомов Sm от степени покрытия Θ качественно изменяется (рис. 4). Выход атомов Sm резко возрастает при очень низких покрытиях Sm ($\Theta < 0.025$), а затем почти линейно уменьшается с ростом степени покрытия Θ . Такой характер зависимости $q(\Theta)$ напоминает зависимость выхода атомов Eu для пиков, связанных с возбуждением остовных уровней Eu при ЭСД из слоя Eu, адсорбированного на вольфраме, покрытом монослоем кислорода [8.9].

Интенсивность пиков атомов Sm при $E_e = 34$ и 46 eV уменьшается с увеличением степени окисления вольфрама, а интенсивность пиков, связанных с возбуждением остовных уровней вольфрама (42, 54 и 84 eV), почти не зависит от степени окисления подложки.

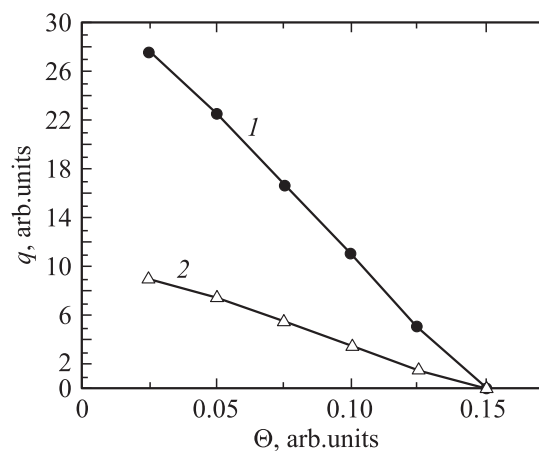


Рис. 4. Выход атомов Sm при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на окисле вольфрама, при $T = 300$ К для энергий электронов 34 (1) и 46 eV (2) как функция степени покрытия самария Θ .

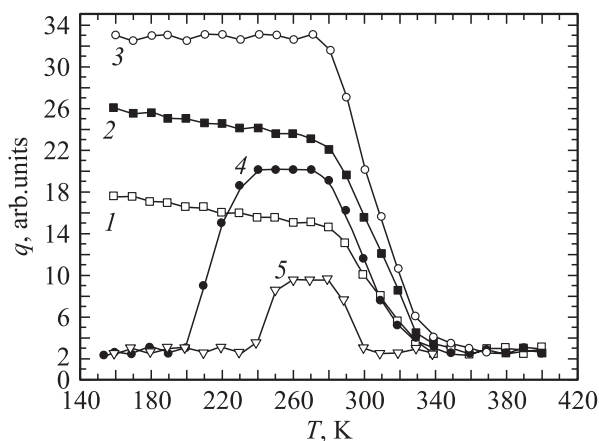


Рис. 5. Выход атомов Sm при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция температуры подложки при энергии электронов $E_e = 34$ eV и степенях покрытия самария Θ : 1 — 0.03, 2 — 0.05, 3 — 0.10, 4 — 0.15 и 5 — 0.20.

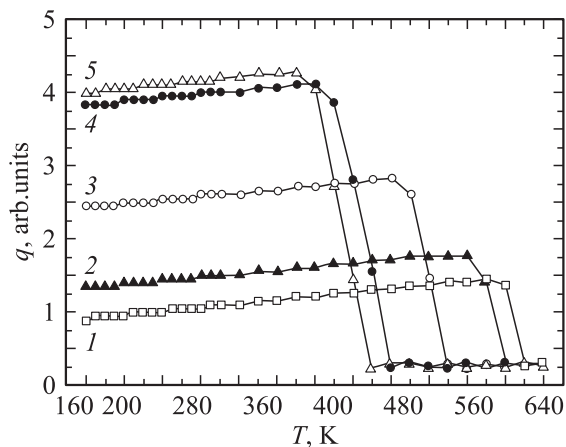


Рис. 6. Выход молекул SmO при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, как функция температуры подложки при энергии электронов $E_e = 42$ eV и степенях покрытия самерия Θ : 1 — 0.40, 2 — 0.50, 3 — 0.70, 4 — 0.90 и 5 — 1.0.

Выход атомов Sm при ЭСД является сложной функцией температуры подложки и степени покрытия подложки самерием. Рис. 5 демонстрирует графики зависимости выхода атомов Sm при ЭСД из слоя Sm, адсорбированного на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, от температуры подложки при энергии электронов $E_e = 34$ eV. Видно, что при $\Theta < 0.10$ выход слегка уменьшается с ростом температуры в диапазоне от 160 до 280 K, а затем быстро падает до нуля при $T > 350$ K. Когда покрытие Sm увеличивается от 0.03 до 0.10, выход плавно увеличивается с ростом покрытия при фиксированной температуре вплоть до $T < 350$ K. При степени покрытия $\Theta > 0.10$ выход атомов Sm с ростом T проходит через пологий максимум, который с ростом покрытия смещается в область высоких температур. Причем его интенсивность и протяженность по температуре уменьшаются. Температурный порог появления ЭСД атомов Sm увеличивается, а температура исчезновения выхода уменьшается с ростом степени покрытия Sm. Аналогичная температурная зависимость наблюдается и для выхода атомов Sm при энергии возбуждения $E_e = 46$ eV. В отличие от случая Sm, выход атомов Eu, связанный с возбуждением остоновых уровней европия, с ростом температуры всегда проходит через максимум при всех покрытиях окисленного вольфрама европием $\Theta \leq 0.25$. При этом температура появления выхода атомов Eu так же, как и температура появления выхода атомов Sm, увеличивается с ростом Θ , тогда как температура исчезновения выхода атомов Eu в противоположность температуре исчезновения выхода атомов Sm не зависит от покрытия [18].

Температурная зависимость выхода атомов Sm при ЭСД для $E_e = 42$ eV и различных степеней покрытия Sm поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода, показана на рис. 6. При низких T выход очень медленно растет с ростом T , а затем резко падает до нуля,

причем температура спада выхода уменьшается с ростом покрытия Sm. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других пиков выхода Sm (54 и 84 eV), связанных с возбуждением остоновых уровней вольфрама. Во всем температурном диапазоне измерений выход обратим с изменением температуры подложки, т. е. термодесорбцией самария можно пренебречь.

Как показывают оценки, скорость диссоциации молекул SmO так же, как молекул EuO, на нагретой вольфрамовой ленте детектора больше, чем скорость термодесорбции атомов Sm и Eu соответственно, поэтому с помощью детектора на основе поверхностной ионизации невозможно отличить десорбцию молекул SmO и атомов Sm [19].

Следовательно, с высокой степенью достоверности можно полагать, что после возбуждения остоновых уровней вольфрама имеет место десорбция молекул SmO.

3. Обсуждение результатов

Монослой Sm, адсорбированный на вольфраме при $T = 300$ K, понижает работу выхода [20]. К сожалению, нам пока неизвестны измерения работы выхода при адсорбции Sm на окисленном вольфраме, поэтому мы полагаем (по аналогии со щелочными и щелочноземельными металлами), что Sm адсорбируется на окисленном вольфраме в ионной форме и распределен вдоль поверхности случайным образом при покрытиях меньше монослойного, а при покрытиях больше монослойного образует кластеры. Подобная ситуация реализуется при адсорбции Eu на окисленном вольфраме [9].

Порог появления ЭСД атомов Sm с поверхности окисленного вольфрама составляет ~ 26 eV, что очень близко к энергии ионизации уровня кислорода $2s$, которая равна ~ 23 eV [17]. Однако мы полагаем, что основной канал возбуждения адсорбционной связи для ЭСД атомов щелочных металлов, связанный с возбуждением уровня $2s$ O [4,5], не реализуется в случае ЭСД атомов Sm так же, как при ЭСД атомов Eu [8,9]. Действительно, выход атомов щелочных металлов монотонно возрастает с увеличением энергии электронов на 20–30 eV выше порога, остается практически постоянным вплоть до 100–200 eV и затем медленно падает. С другой стороны, выход атомов Sm и Eu имеет резонансный характер, причем положение пиков хорошо коррелирует с энергиями остоновых уровней Sm и Eu $5p$ и $5s$. Кроме того, наличие двух валентных электронов в Sm и Eu не приводит к заметному увеличению размеров этих атомов после нейтрализации соответствующих ионов, что было важно для реализации ЭСД атомов щелочных металлов [4,5]. Поэтому мы полагаем, что в случае РЗМ действует другой механизм ЭСД, и порог появления атомов Sm связан с возбуждением $5p$ -электрона Sm в состояние $5d$, которое опускается в поле $5p$ -дырки ниже уровня Ферми, образуя остоновый экситон.

Действительно, в ряде работ [21–23] показано, что лишь образование остоного локализованного экситона (возбуждение остоного электрона в локальное связанное состояние), а не ионизация остоного электрона с переходом в зону проводимости и выше приводит к появлению сильного резонансного пика в спектре поглощения. Это относится также к спектрам поглощения F -центров в ионных кристаллах: резонансное поглощение в области F -полосы несравненно интенсивнее перехода в сплошной спектр. Причины такого большого различия пока неясны [24]. Однако расчет спектра поглощения окисла лантана в области перехода $2p \rightarrow 5d$ показал, что действительно поглощение имеет ярко выраженный резонансный пик вблизи энергии образования экситона $2p-5d_{ex}$ [23]. $5d_{ex}$ -состояние является локализованным и опущено ниже уровня Ферми в поле $2p$ -дырки. При больших энергиях возбуждения, когда $2p$ -электрон переходит в несвязанное состояние ($6sp$), вероятность поглощения в ~ 50 раз меньше, чем в области экситонного поглощения. Ширина рассчитанного и наблюдаемого резонансного пика составляет 10–15 eV и связана с конечным временем жизни этого состояния, распадающегося при переходе $5d_{ex}$ электрона в зону проводимости или в $5p$ -состояние.

Eu и Sm, хемосорбированные на W, покрытом монослоем кислорода, имеют по отношению к электронной структуре некоторую аналогию с соединением La_2O_3 . Они образуют пустые $5d$ - и $4f$ -состояния выше уровня Ферми, которые могут опускаться в поле $5d$ -дырки в зону валентных электронов, показывая квазиатомное поведение с интенсивными резонансами при переходах $5p \rightarrow 5d$ [21]. То, что у Eu и Sm в отличие от La кроме пустых $4f^0$ имеются еще и занятые $4f^n$ -состояния, не играет существенной роли, так как они находятся где-то на уровне валентной зоны или ниже, сильно локализованы и при образовании $5p$ -дырки не изменяются, будучи расположены ближе к ядру, чем $5p$ - и $5d$ -электроны (радиусы $4f$ -электрона $\sim 0.3 \text{ \AA}$, $5p$ -электрона $\sim 0.75 \text{ \AA}$ и $5d$ -электрона $\sim 1.0 \text{ \AA}$) [25].

Поэтому резонансные пики 34 и 46 eV на зависимости выхода ЭСД атомов Sm мы связываем с возбуждением $5p$ - и $5s$ -состояний Sm в $5d_{ex}$ -состояние, опущенное полем дырки ниже уровня Ферми на величину ΔE_d , и с его распадом в зону проводимости. В результате мы получим адсорбированный двухзарядный ион с остоной дыркой.

Результат получается тот же, что при прямой ионизации остоного уровня, но вероятность двухступенчатого процесса может оказаться гораздо выше, если вероятность B перехода в зону проводимости больше, чем вероятность A рекомбинации дырки $5d_{ex} \rightarrow 5p$ (рис. 7). Оценка отношения этих величин для разрешенного перехода A дает $B/A \approx 1.5 \cdot 10^3 \exp(-\Delta E_d/kT)$ [24]. Из нее следует, что $B/A \geq 1$ при $\Delta E_d \leq 7.3kT$.

Величина ΔE_d зависит также от локального окружения адатома, т.е. от покрытия, а возможно, и от T . Ион Sm^{2+} , возникший в результате двухступенчатого

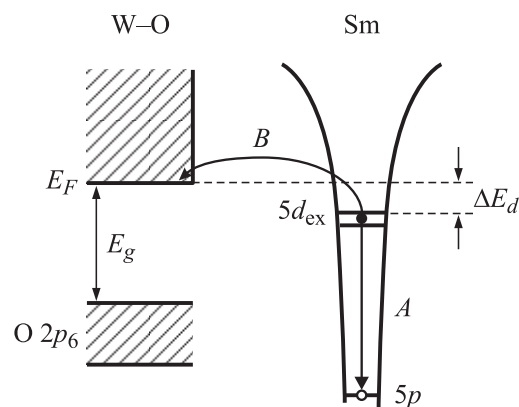


Рис. 7. Схема релаксации возбужденного состояния $5d_{ex}$ адатома Sm с дыркой на уровне $5p$. E_F — уровень Ферми, E_g — запрещенная зона окисленного вольфрама.

процесса, движется к поверхности за счет сил изображения из-за увеличения заряда и уменьшения отталкивания между внешними оболочками иона Sm^{2+} и атомов подложки [26]. Возбуждение электронов менее глубоких уровней не приводит к ЭСД атомов Sm, так как время жизни этих возбуждений мало по сравнению со временем перемещения атомов.

После нейтрализации, которая происходит при одновременном заполнении $5p$ -дырки и валентной оболочки, атомы Sm отражаются от поверхности и проходят через адсорбированный слой Sm. Уменьшение выхода атомов Sm при малых покрытиях с ростом Θ (рис. 2) может быть объяснено резонансной реионизацией атомов Sm при прохождении через адслой ионов Sm, а также понижением ΔE_d уровня $5d_{ex}$ по отношению к уровню Ферми в поле положительных ионов адатомов. Рост $\Delta E_d(\Theta)$ уменьшает вероятность распада экситона в зону проводимости и, следовательно, вероятность образования иона Sm^{2+} . Рост резонансной реионизации с ростом Θ согласуется с результатами экспериментов [27] и расчетов [28] по рассеянию ионов Li^+ с энергией 1.2 keV на грани Al(100), частично покрытой щелочными металлами. Вероятность нейтрализации ионов Li^+ не имеет порога и увеличивается приблизительно линейно с ростом покрытия щелочного металла. Упомянутые выше результаты получены для ионов Li^+ с энергией 1.2 keV, а кинетическая энергия атомов Sm, если для оценки использовать данные для атомов щелочных металлов [4], не должна превышать нескольких десятых eV. Поскольку вероятность перезарядки ионов Li^+ почти линейно возрастает с уменьшением кинетической энергии [29], неудивительно, что выход очень медленных атомов Sm достигает максимальной величины при покрытии меньше 0.1. Из сравнения рис. 2 и 4 следует, что нейтрализация ионов Sm^{2+} происходит значительно эффективнее на поверхности окисла вольфрама, чем на поверхности вольфрама, покрытого монослоем кислорода. С другой стороны, нейтрализация ионов Eu^{2+} практически не

зависит от степени окисления поверхности вольфрама [19]. Учитывая, что Sm и Eu являются соседями в Периодической таблице, такое качественное отличие в нейтрализации указывает, что она весьма чувствительна к деталям взаимодействия ион–поверхность.

Все указанное выше относится не только к механизму образования пика выхода атомов Sm при $E_e = 34$ eV, но также к пику при $E_e = 46$ eV, связанному с возбуждением уровня Sm $5s$. Более низкая интенсивность пика при 46 eV по сравнению с пиком при 34 eV, по-видимому, объясняется меньшей вероятностью возбуждения электронами более глубоких уровней, расположенных в одной оболочке с данным главным квантовым числом [30], а также тем, что дипольный переход $s-d$ запрещен, а состояние $6p$ сильно делокализовано.

Таким образом, выход ЭСД атомов Sm (или Eu) в этом канале ЭСД пропорционален, кроме величины покрытия Θ , вероятности образования остонового экситона $Q_{ex}(E_e)$, вероятности $B(\Theta, T)$ перехода $5d_{ex}$ в зону проводимости, вероятности заполнения дырки межатомным переходом $w_{5p}(\Theta, T)$, вероятности нейтрализации $w_n(\Theta, T)$ за счет перехода электрона подложки на валентный уровень адатома и вероятности реионизации $w_r(\Theta)$ при прохождении образованного нейтрального атома через слой адсорбированных ионов Sm⁺

$$q(E_e, \Theta, T) = Q_{ex}(E_e)B(\Theta, T)w_{5p}(\Theta, T)w_n(\Theta, T)w_r(\Theta)\Theta.$$

Видно, что эта величина является очень сложной функцией покрытия и температуры, поскольку они влияют на расстояние между адатомами и подложкой, на заполнение зоны проводимости, на взаимное положение уровней $5d_{ex}$, $6sp$, $5p$ адатома и уровня Ферми. В частности, повышение температуры увеличивает заселенность зоны проводимости, что уменьшает вероятность $B(\Theta, T)$ перехода в нее экситонного электрона $5d_{ex}$, но рост амплитуды колебаний может увеличивать ту же величину $B(\Theta, T)$ за счет уменьшения ΔE_d .

Температурная зависимость выхода атомов Sm может быть связана с положением уровня экситона относительно дна зоны проводимости подложки (рис. 7). При низких покрытиях Sm ($\Theta < 0.1$) уровень экситона находится выше дна зоны проводимости, и переход электрона экситона в подложку не требует энергии активации, т. е. экситон распадается с образованием иона Sm²⁺. При больших покрытиях ($\Theta > 0.1$) в результате латеральных взаимодействий адсорбированные ионы Sm находятся дальше от поверхности, и уровень экситона оказывается ниже дна зоны проводимости, и соответственно переход электрона от экситона в подложку требует энергии активации. Для адсорбированных ионов Eu уровень экситона независимо от степени окисления подложки и степени покрытия поверхности европием находится ниже дна зоны проводимости, и распад экситона с образованием иона Eu²⁺ может происходить только при повышенных температурах. Поэтому для Eu характерна зависимость $q(T)$ типа кривых 4 и 5 на рис. 5.

Удаление иона Sm²⁺ от поверхности вызывает понижение валентного уровня иона ниже потолка валентной зоны, что приводит к нейтрализации удаляющихся ионов. При $T > 280$ К экситон может либо распасться путем электронно-дырочной рекомбинации, либо время его локализации уменьшается, и соответственно выход адатомов Sm уменьшается до нуля. Температура исчезновения выхода атомов Sm слегка уменьшается с ростом покрытия поверхности, по-видимому, вследствие увеличения сечения реионизации при прохождении атомов Sm через адсорбированную пленку ионов Sm с ростом покрытия и температуры.

Как уже отмечалось, резонансные пики при $E_e = 42$, 54 и 84 eV хорошо коррелируют с возбуждением остоновых уровней вольфрама $5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ и $5s$ [17] и могут быть приписаны ЭСД молекул SmO в результате разрушения адсорбционной связи между кислородом и вольфрамом при образовании остоновых экситонов W. Уменьшение интенсивности пиков при переходе от пика, связанного с возбуждением уровня W $5p_{3/2}$, к пику, связанному с возбуждением уровня W $5p_{1/2}$, коррелирует с меньшей вероятностью возбуждения электронами более глубокого уровня [30].

Наличие одинакового критического покрытия $\Theta = 0.20$ (рис. 3) для ЭСД молекул SmO независимо от энергии возбуждения остоновых уровней W, по-видимому, определяется перестройкой структуры адсорбированного слоя с ростом покрытия, которая обеспечивает детектирование молекул SmO в узком телесном угле, определяемом поверхностно-ионизационным детектором. Уменьшение выхода молекул SmO после максимума при степени покрытия $\Theta = 1$ можно приписать образованию островков Sm, которое уменьшает время жизни отталкиваемых возбужденных состояний.

С ростом температуры выход молекул SmO плавно возрастает, по-видимому, из-за увеличения вибрационных амплитуд молекул (рис. 6). Резкий спад выхода молекул SmO объясняется разрушением экситонов, причем скорость разрушения экситонов вольфрама не зависит от температуры в интервале $T = 280-460$ К (рис. 6), хотя температура исчезновения выхода молекул SmO почти линейно уменьшается с ростом степени покрытия поверхности самарием. По-видимому, разрушение экситонов происходит за счет туннельных процессов, вероятность которых определяется степенью покрытия поверхности самарием.

Таким образом, в настоящей работе показано, что выход Sm при ЭСД из слоев Sm, адсорбированных на поверхности окисленного вольфрама, имеет резонансный характер как функция энергии бомбардирующих электронов. Выход атомов Sm связан с возбуждением остоновых уровней Sm $5p$ и $5s$, резонансное возбуждение которых объясняется наличием высокой плотности свободных $5d$ -состояний в поле остоновой дырки. Образование атомов Sm происходит в результате реверсивного движения и определяется реионизацией атомов при прохождении через адсорбированный слой ионов Sm.

Температурная зависимость выхода атомов Sm объясняется положением уровня экситона Sm относительно дна зоны проводимости, которое зависит от концентрации адсорбированного самария. Резонансный выход молекул SmO связан с образованием остовных экситонов после возбуждения уровней $5p$ и $5s$ вольфрама, причем время жизни экситонов зависит как от температуры, так и от концентрации адсорбированного самария.

Авторы выражают признательность за полезные советы и обсуждение работы И.П. Ипатовой, О.В. Константинову и Р.А. Сурису.

Список литературы

- [1] V.N. Ageev. *Progr. Surf. Sci.* **47**, 55 (1994).
- [2] T.E. Madey. *Surf. Sci.* **299/300**, 824 (1994).
- [3] Proceedings of the Eighth International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions DIET-8. San Alfonso, USA (1999) / Ed. by T.E. Madey, F.M. Zimmerman, R.A. Bartynski. *Surf. Sci.* **451**, (2000); Proceedings of the Seventh International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions DIET-7. Ambleside, England (1997) / Ed. by E.M. Williams, R.E. Palmer. *Surf. Sci.* **390** (1997).
- [4] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **39**, 8, 1491 (1997).
- [5] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov. *Phys. Low-Dim. Structr.* **1/2**, 113 (1999).
- [6] B.V. Yakshinskiy, T.E. Madey. *Nature* **400**, 643 (1999).
- [7] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **36**, 5, 1444 (1994).
- [8] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *Письма в ЖТФ* **26**, 13, 86 (2000).
- [9] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *J. Vac. Sci. Technol.* **A19**, 4, 1481 (2001).
- [10] Г.В. Цыганова, Н.Ю. Пасечник, Н.Н. Смирнова. *Высоко-чистые вещества* **2**, 43 (1991).
- [11] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Corp., Boca Ration, FL (1992). P. 10–12.
- [12] В.К. Медведев. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, Л. (1974).
- [13] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **29**, 6, 1740 (1987).
- [14] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов. *ФТТ* **11**, 11, 3200 (1969).
- [15] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *ФТТ*, в печати.
- [16] M.L. Knotek. *Spr. Ser. Chem. Phys.* **24**, 139 (1983).
- [17] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Мир, М. (1987). С. 567.
- [18] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **44**, 6, 1121 (2002).
- [19] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **43**, 10, 1894 (2001).
- [20] М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **20**, 2593 (1978); A. Lohani, V. Bhattacharyya. *J. Electr. Spectr. Related Phen.* **122**, 79 (2002).
- [21] F.P. Netzer, G. Strasser, G. Rosina, J.A.D. Matthew. *J. Phys.* **F15**, 753 (1985).
- [22] D.H. Tracy. *Proc. Roy. Soc.* **A357**, 485 (1977).
- [23] A. Mori, Y. Kayanuma, A. Kotani. *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **106**, 75 (1991).
- [24] Н. Мотт, Р. Герни. *Электронные процессы в ионных кристаллах*. ИИЛ, М. (1950). 304 с.
- [25] J.T. Waber, D.T. Grower. *J. Chem. Phys.* **42**, 4116 (1965).
- [26] P.R. Antoniewicz. *Phys. Rev.* **B21**, 9, 3811 (1980).
- [27] C.B. Weare, J.A. Yarmoff. *Surf. Sci.* **348**, 369 (1996).
- [28] D.G. Goryunov, A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Ganyacq. *Surf. Sci.* **401**, 206 (1996).
- [29] A.G. Borisov, J.P. Ganyacq. *Surf. Sci.* **445**, 430 (2000).
- [30] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, М. (1989). 564 с.