

## PROBLEM WARTOŚCIOWOŚCI Eu W POMIARACH REZONANSOWEJ FOTOEMISJI DLA ULTRACIENKICH WARSTW EuF<sub>3</sub>

J. Szade<sup>1</sup>, W. Burian<sup>1</sup>, M. Zangrando<sup>2</sup>, F. Bondino<sup>2</sup>, E. Magnano<sup>2</sup>, S. Widuch<sup>1,3</sup> i Z. Celiński<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*A Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland,*

<sup>2</sup>*Laboratorio TASC INFN-CNR, S.S. 14 Km 163.5 in Area Science Park, 34012 Basovizza (Trieste) - ITALY*

<sup>3</sup>*Centre for Magnetism and Magnetic Nanostructures, University of Colorado at Colorado Springs, 1420 Austin Bluffs Pkwy, Colorado Springs, CO 80918, USA*

**Streszczenie:** Metody spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (XAS) i rezonansowej fotoemisji (RESPE) zostały zastosowane do zbadania problemu wartościowości Eu w ultra-cienkich warstwach związku EuF<sub>3</sub>. Dla warstw o grubości 3 i 8 Å nie stwierdzono powierzchniowej zmiany wartościowości natomiast zaobserwowano nowe zjawisko rezonansowo indukowanych stanów dwuwartościowego Eu. Rezonansowe wzmocnienie natężenia fotoemisji zaobserwowano również dla stanów Eu 5*p* i 5*s*, gdzie struktura multipletów jest skutkiem oddziaływania wymiennego z elektronami Eu 4*f*.

### **Problem of Eu valence in studies of resonance photoemission for ultra-thin EuF<sub>3</sub> films.**

**Abstract:** X-ray absorption spectroscopy (XAS) and resonant photoelectron spectroscopy (RESPE) were used to study the problem of mixed valence of Eu in ultra-thin EuF<sub>3</sub> layers. For thin layers with thickness 3 and 8 Å no surface valence transition was detected whereas new effect of resonance induced divalent Eu states was found. The enhanced photoemission from Eu 5*p* and 5*s* states was observed where the structure of multiplets is the result of exchange interaction with the Eu 4*f* electrons.

### **1. Wstęp**

Fotoemisja rezonansowa jest często używanym narzędziem do wyznaczania wartościowości pierwiastków takich jak Eu, który w zależności od różnych parametrów wykazuje wartościowość +2 lub +3. W przypadku Eu te dwa możliwe stany walencyjne są związane z różną konfiguracją powłoki 4*f*. Dla stanu dwuwartościowego, takiego jak w metalicznym Eu i większości związków metalicznych, powłoka 4*f* jest obsadzona siedmioma elektronami a stan podstawowy jest stanem typu S ze względu na zerowy orbitalny moment pędu i maksymalny moment spinowy równy 7/2. Stan trójwartościowy jest otrzymywany na skutek transferu jednego z elektronów 4*f* do ligandów lub pasma przewodnictwa, gdyż występuje on również w - stosunkowo niewielkiej - grupie związków metalicznych. W rezultacie działania reguł Hunda wypadkowy moment pędu powłoki wynosi wtedy  $J=0$  ( $L=3$ ,  $S=3$ ). Oznacza to brak momentu magnetycznego w stanie podstawowym. Zmiana wartościowości Eu wiąże się więc ze zdecydowaną zmianą własności magnetycznych.

Dodatkowo w związkach Eu wykazujących zasadniczo stan trójwartościowy takich jak EuF<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy Eu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> występuje zjawisko powierzchniowej zmiany wartościowości [1-3]. Na powierzchni tych materiałów o różnej formie krystalicznej, a także amorficznych, stwierdzono występowanie stanów dwuwartościowych europu. Efektu tego nie zaobserwowano tylko dla ultra-cienkich warstw EuF<sub>3</sub> otrzymanych metodą MBE (epitaksji z wiązek molekularnych) [3]. Dla tych próbek o grubości do 2 nm nie występuje po-

wierzchniowa zmiana wartościowości, nawet gdy EuF<sub>3</sub> jest przykryte warstwą ok. 1 nm Au.

Wartościowość Eu można określić badając własności magnetyczne, a także stosując różne metody spektroskopowe. Należą do nich zwłaszcza spektroskopia fotoelektronów i absorpcyjna spektroskopia rentgenowska.

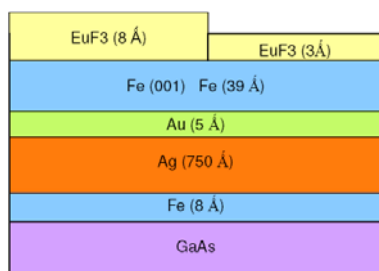
Widma fotoelektronów ze stanów rdzeniowych jak i z pasma walencyjnego znacznie się różnią dla dwu możliwych stanów Eu. Przesunięcie linii fotoemisyjnych Eu 3*d* i 4*d*, które można przypisać atomom Eu o konfiguracji stanu podstawowego 4*f*<sup>6</sup> i 4*f*<sup>7</sup> jest duże i sięga 9 eV [3]. W paśmie walencyjnym fotoemisja ze powłoki Eu 4*f* prowadzi do szerokiego multipletu dla stanu Eu<sup>3+</sup> (w obszarze energii wiązania 8-12 eV), podczas gdy stan końcowy dla konfiguracji z jednym elektronem więcej stanowi wąski multiplet (o szerokości ok. 1 eV) obserwowany przy energiach wiązania 1-2,5 eV [4].

Podczas badania związków Eu można korzystać z rezonansowego wzmocnienia fotoemisji będącego wynikiem bardzo dużego przekroju czynnego na absorpcję fotonów o energii bliskiej krawędzi Eu 3*d* (ok. 1120 eV) oraz 4*d* (ok. 140 eV). Różnice w widmach absorpcyjnych dla dwu możliwych konfiguracji Eu 4*f* są również użyteczne przy określeniu wartościowości Eu.

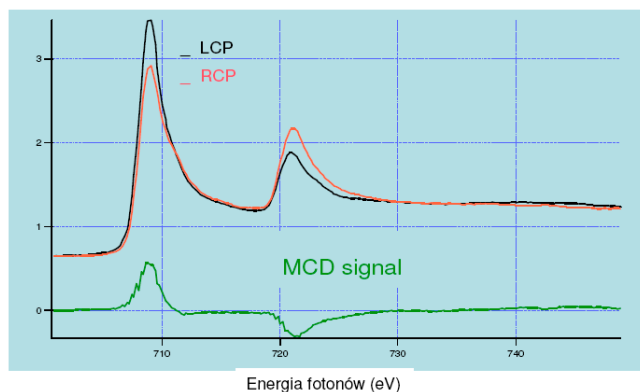
W tej pracy przedstawiono przykładowe zastosowanie fotoemisji rezonansowej i absorpcji promieniowania rentgenowskiego w analizie stanu walencyjnego europu.

## 2. Warunki eksperymentalne

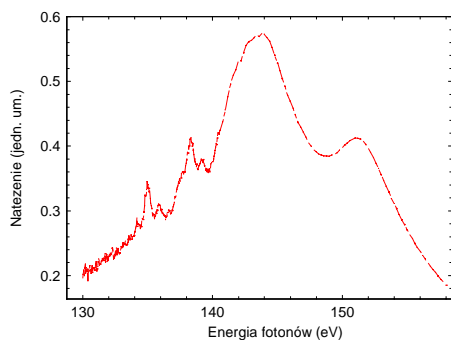
Próbki badane w niniejszej pracy stanowiły układ wielowarstwowy otrzymany metodą MBE. Rysunek 1 pokazuje schematyczny przekrój próbki zakończony epitaksjalną warstwą  $\text{EuF}_3$  o grubości ok. 3 Å lub w drugiej części, ale na tym samym podłożu, 8 Å. Warstwa ta jest osadzona na warstwie  $\text{Fe}(100)$  o grubości kilku nm. Pozwoliło to na wykorzystanie efektu silnego pola magnetycznego pochodzącego od namagnesowanej warstwy  $\text{Fe}$  w obszarze słabego paramagnetycznego materiału jakim jest  $\text{EuF}_3$  i zbadanie ewentualnych efektów dichroizmu magnetycznego. Dodatkowo część próbki została przykryta warstwą  $\text{Au}$  o grubości ok. 1 nm.



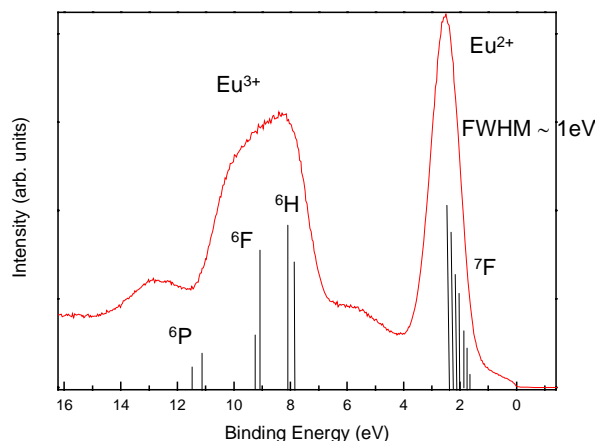
**Rys.1.** Schematyczna sekwencja warstw w próbce otrzymanej metodą MBE.



**Rys. 2.** Dichroizm magnetyczny w absorpcji promieniowania rentgenowskiego dla namagnesowanej warstwy zawierającej  $\text{Fe}$ . Energia fotonów odpowiada krawędzi  $\text{Fe } L_{2,3}$ . "Sygnał MCD" jest zdefiniowany jako różnica krzywych uzyskanych przez pomiar całkowitego prądu fotoelektronów. LCP i RCP oznaczają lewo- i prawoskrętnie spolaryzowane kołowo promieniowanie.



**Rys. 3.** Krzywa absorpcji promieniowania rentgenowskiego z warstwy  $\text{EuF}_3/\text{Fe}$  w zakresie rezonansu  $\text{Eu } 4d-4f$ , otrzymana metodą pomiaru całkowitego prądu fotoelektronów (XAS TEY).



**Rys. 4.** Widmo pasma walencyjnego dla warstwy  $\text{EuF}_3$  otrzymane dla energii fotonów 140 eV. Poszczególne terminy oznaczają możliwe stany końcowe fotoemisji dla konfiguracji powłoki  $\text{Eu } 4f$  z pięcioma lub sześcioma elektronami.

Badania fotoemisji i absorpcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono na wiązce BACH (synchrotron ELETTRA w Trieście). Używano promieniowania spolaryzowanego kołowo, a geometria eksperymentu fotoemisyjnego miała na celu uzyskanie możliwie dużego efektu dichroizmu magnetycznego. Widma absorpcyjne zostały uzyskane w trybie TEY (Total Electron Yield) poprzez pomiar całkowitego prądu fotoelektronów z próbki.

## 3. Wyniki i dyskusja

Widmo absorpcyjne na krawędzi  $\text{Fe } L_{2,3} (2p)$  wykazało zgodny z oczekiwaniem dichroizm magnetyczny (Rys. 2), będący efektem oddziaływania spolaryzowanego promieniowania z namagnesowanym obszarem  $\text{Fe}$ . Wektor namagnesowania leżał w płaszczyźnie warstwy  $\text{Fe}$ .

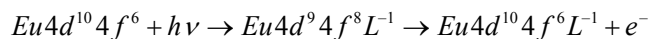
Rysunek 3 pokazuje widmo absorpcji w zakresie odpowiadającym krawędzi absorpcji  $\text{Eu } 4d$ . Pomiar przeprowadzono dla dwu kierunków polaryzacji kołowej, nie stwierdzono jednak wyraźnego efektu dichroizmu dla widm absorpcyjnych na krawędziach  $\text{Eu}$ . Efekt taki stwierdzono wcześniej dla ferromagnetycznego  $\text{Gd}$  w widmie absorpcyjnym i fotoemisji [5]. Widmo XAS dla  $\text{EuF}_3$  charakteryzuje się silnym maksimum dla energii fotonów ok. 144 eV z drugim, słabszym maksimum widocznym w energii 151 eV oraz tzw. pre-pikami w niższych energiach. Porównanie widma absorpcyjnego z danymi literaturowymi wskazuje na zasadniczy wkład trójwartościowego  $\text{Eu}$ , chociaż kształt krzywej może być wynikiem udziału również stanów  $\text{Eu}^{2+}$ .

Rysunek 4 przedstawia zestawienie widm fotoemisyjnych dla energii fotonów w zakresie 130 – 155 eV oraz w szerokim zakresie energii wiązania do 60 eV. Widoczne jest rezonansowe wzmocnienie wszystkich stanów elektronowych pochodzących z  $\text{Eu}$ . Oprócz głównego multipletu  $4f$  widoczny jest wyraźny rezonans w zakresie energii wiązania ok. 2 eV. Można go przypisać dwuwartościowemu stanowi

Eu 4*f* a, ściśle rzecz biorąc, stanowi końcowemu o konfiguracji 4*f*<sup>6</sup> (<sup>7</sup>F - multiplet składający się z blisko siebie leżących stanów końcowych tej konfiguracji). Rysunek 5 pokazuje widmo pasma walencyjnego dla energii fotonów 140 eV, gdzie oznaczono główne linie multipletów stanu końcowego dla konfiguracji stanu końcowego z pięcioma i sześcioma elektronami na poziomie 4*f*. Oznaczenie składowych multipletów zaczerpnięto z obliczeń dla innych związków Eu [5]. W widmie widać też pewien wkład od stanów Fe położonych w pobliżu poziomu Fermiego oraz w okolicy 5 eV.

Jak widać na Rysunku 6 maksima fotoemisji rezonansowej Eu 4*f* dla stanów dwu i trójwartościowych są przesunięte o ok. 3 eV w skali energii fotonów, czyli znacznie mniej niż wynosi przesunięcie chemiczne linii fotoemisyjnych stanów rdzeniowych.

Trzeba podkreślić, że linia z maksimum dla energii wiązania 2,5 eV oznacza stan pojawiający się dla tej próbki tylko dla energii fotonów odpowiadającej rezonansowi 4*d*-4*f* oraz w znacznie mniejszym stopniu dla energii wyższych, lecz nie przekraczających 1000 eV. Dla energii ok. 1100 eV i wyższych (1487 eV), włączając rezonans 3*d*-4*f*, stany Eu<sup>2+</sup> nie są widoczne. Oznacza to, że dla EuF<sub>3</sub> stan podstawowy jest stanem o konfiguracji 4*f*<sup>6</sup> czyli trójwartościowym, zgodnie z wynikami XPS dla warstw MBE, natomiast rezonans 4*d*-4*f* indukuje stany dwuwartościowe. Są to więc jedynie stany wirtualne związane ze stanem wzbudzonym atomów Eu. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga uwzględnienia transferu elektronu z liganda do atomu Eu. Transfer ten okazuje się być wystarczająco efektywny tylko dla wzbudzenia rezonansowego 4*d*-4*f*. Reakcja opisująca zjawisko może być przedstawiona jako:

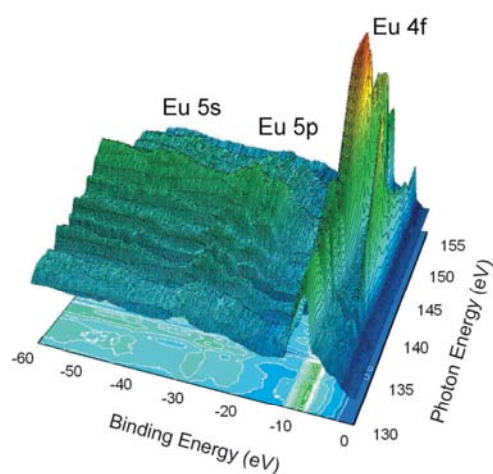


Na podstawie obliczeń struktury elektronowej [8] można przypuszczać, że podobnie jak w niektórych tlenkach metali przejściowych, w wyniku powstania foto-dziury następuje wirtualne obsadzenie stanu 4*f* o większościowym kierunku spinu, który w stanie podstawowym leży tuż nad poziomem Fermiego. Efekt ten nie występuje dla rezonansu 3*d*-4*f* prawdopodobnie ze względu na silne ekranowanie foto-dziury obecnej na głębszym poziomie elektronowym.

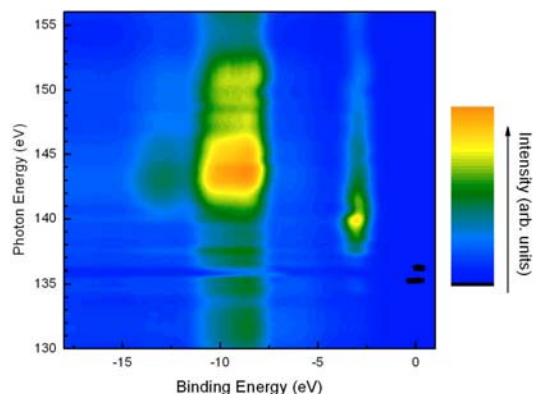
Analiza widm rezonansowych widocznych na Rysunku 4 i 6 pokazuje, że efekt wzmocnienia fotoemisji występuje również dla głębszych poziomów Eu – 5*p* i 5*s*. Jest to wynik silnego kulombowskiego oddziaływania pomiędzy tymi powłokami a wzbudzoną powłoką 4*f*. Podobny efekt był opisany dla innych ziem rzadkich, np. dla Gd i jego związków [9].

Poziomy rdzeniowe Eu w EuF<sub>3</sub> okazują się być rozszczepione wymiennie, mimo niemagnetycznego stanu podstawowego powłoki 4*f*. Jest to wynikiem oddziaływania wymiennego elektronu z powłoki rdzeniowej i spinu powłoki 4*f*. Oddziaływanie prowadzące do zerowego całkowitego momentu pędu tej powłoki (reguła Hunda) nie redukuje czysto spinowego oddziaływania wewnątrzatomowego. Ostatnie obliczenia struktury elektronowej wykazały, że obserwowane rozszczepienie poziomu Eu 5*s* jest obecne również dla EuF<sub>3</sub> z Eu w czystym trójwartościowym stanie i że jest to w znacznym stopniu efekt stanu podstawowego [10]. Rozsz-

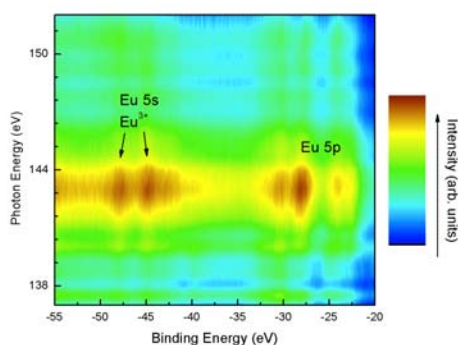
czepienie to jest dobrze widoczne dla widm rezonansowych (Rys. 7) w obszarze energii wiązania 35-50 eV. Pojawienie się stanów Eu<sup>2+</sup> w pobliżu poziomu Fermiego skutkuje powstaniem drugiego dubletu 5*s* przesuniętego w stronę niższych energii wiązania. Dla energii fotonów ok. 140 eV widoczne są dwa dublety rozszczepione wymiennie o ok. 3,5 eV dla stanu dwuwartościowego i ok. 3 eV dla stanu trójwartościowego. Różnica rozszczepienia wynika z różnej wartości spinu dla tych stanów - 7/2 i 3. Widmo stanów Eu 5*s* potwierdza występowanie rozszczepienia wymiennego zarówno dla konfiguracji Eu<sup>3+</sup> jak i Eu<sup>2+</sup>. Oznacza to, że wirtualny stan dwuwartościowy ujawnia się również w poziomach rdzeniowych, gdzie oddziaływanie wymienne prowadzi do ich rozszczepienia.



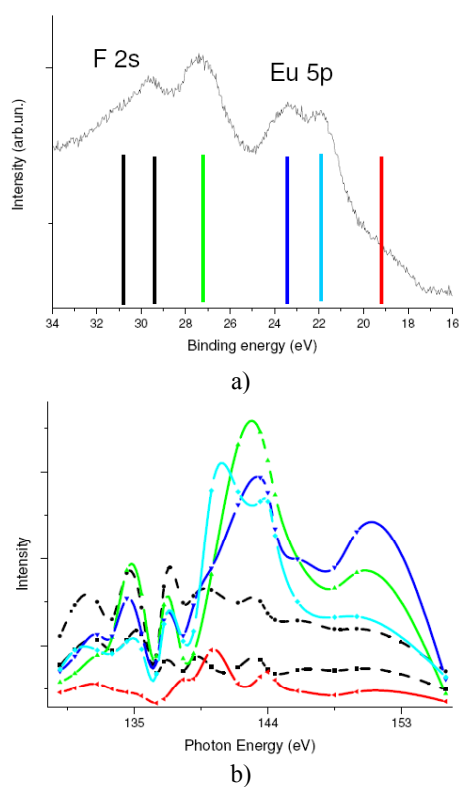
**Rys. 5.** Zbiór widm fotoelektronów dla warstwy EuF<sub>3</sub>/Fe otrzymany dla energii fotonów w zakresie rezonansu Eu 4*d*-4*f*.



**Rys. 6.** Mapa natężenia fotoemisji dla warstwy EuF<sub>3</sub>/Fe otrzymana dla energii fotonów w zakresie rezonansu Eu 4*d*-4*f*. Rejon fotoemisji z poziomu Eu 4*f*.



**Rys. 7.** Mapa natężenia fotoemisji dla warstwy  $\text{EuF}_3/\text{Fe}$  otrzymana dla energii fotonów w zakresie rezonansu  $\text{Eu } 4d-4f$ . Rejon fotoemisji z poziomów  $\text{Eu } 5p$  i  $5s$ .



**Rys. 8.** (a) Widmo fotoelektronów z obszaru mutlipletu  $\text{Eu } 5p$  i poziomu  $\text{F } 2s$  uzyskane dla energii fotonów 140 eV. Linie pionowe pokazują główne składowe widma. (b) Profil typu Fano uzyskany z natężeń poszczególnych składowych widma w zależności od energii fotonów.

Podobny efekt jest też widoczny dla mutlipletu  $5p$  przedstawionego na Rys. 8. W widmie można wyróżnić kilka linii, które zostały dopasowane w widmach otrzymanych dla poszczególnych energii fotonów. Linie widoczne w zakresie energii wiązania 22-24 eV można powiązać z rozszczepionym wymiennie stanem  $5p_{3/2}$  dla trójwartościowej konfiguracji  $\text{Eu}$ , linia w ok. 27 eV pochodzi ze stanu  $5p_{1/2}$  natomiast linia o najniższej energii wiązania – ok. 19 eV może być przypisana rozszczepionemu wymiennie składnikowi dla

stanu  $\text{Eu}^{2+}$ . Pozostałe składowe widma dla tego wirtualnego stanu europu pokrywają się z mutlipletem dla  $\text{Eu}^{3+}$ .

Oprócz składowych mutlipletu oznaczonych pionowymi liniami na rysunku widoczna jest linia  $\text{F } 2s$ , której natężenie nie podlegało istotnej zmianie intensywności w trakcie zmiany energii fotonów (Rys. 8b). Zależność natężenia od energii fotonów została otrzymana dla linii dopasowanych przy użyciu programu Simpeak. W trakcie rezonansowego wzbudzenia następuje zmiana natężenia składowych mutlipletu  $\text{Eu } 5p$  w sposób zbliżony w charakterze do zmiany natężenia linii  $\text{Eu } 4f$ . Pod względem kształtu odpowiada ono z grubsza krzywej absorpcyjnej dla wzbudzenia  $\text{Eu } 4d-4f$  (Rys. 4). Widoczne są jednak wyraźne różnice w przebiegu zależności scałkowanego natężenia poszczególnych składowych. Najistotniejsza różnica dotyczy linii o najniższej energii wiązania – ok. 19 eV, która może być przypisana rozszczepionemu wymiennie składnikowi dla stanu  $\text{Eu}^{2+}$ . Przebieg zależności od energii fotonów posiada maksimum dla energii 140 eV, ale nie jest identyczny z tym uzyskanym dla linii  $\text{Eu}^{2+} 4f$ . Przesunięcie maksimum rezonansowego zachowania natężeń dla linii pochodzących z mutlipletu  $\text{Eu}^{3+}$  może być podobnej natury jak to obserwowane wcześniej dla  $\text{Gd}$  i jego związków [9,11], gdzie zależne od kierunku spinu oddziaływanie wzbudzonej powłoki  $4f^*$  prowadzi do zależnej od energii fotonów struktury mutlipletów.

#### 4. Wnioski

Rezonansowa fotoemisja, w zakresie wzbudzenia  $\text{Eu } 4d-4f$ , z ultra-cienkiej warstwy  $\text{EuF}_3$ , w którym to związku europu  $\text{Eu}$  jest trójwartościowy w stanie podstawowym, wykazuje obecność wirtualnego stanu  $\text{Eu}^{2+}$  przejawiającego się przez linie z powłoki  $4f$  a także powłok  $5p$  i  $5s$ . Obecność stanu dwuwartościowego  $\text{Eu}$  w widmach rezonansowych można wyjaśnić poprzez transfer elektronu z liganda spowodowany potencjałem słabo ekranowanej foto-dziury. Rezonansowe zachowanie fotoemisji ze stanów  $5s$  i  $5p$  wynika z ich silnego i zależnego od kierunku spinu oddziaływania kulombowskiego z powłoką  $4f$ . Nasze wyniki pokazują, że fotoemisja rezonansowa nie może być bezpośrednim wskaźnikiem wartościowości  $\text{Eu}$  w jego związkach.

#### Literatura

- [1] E.-J. Cho, S.-J. Oh, *Phys. Rev. B* **59** (1999) R15613.
- [2] R. Vercaemst, D. Poelman, L. Fiermans, R.L. Van Meirhaeghe, W.H. Laflere, F. Cardon, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **74** (1995) 45.
- [3] W. Burian, J. Szade, T.O’Keevan, Z. Celinski, *phys. stat. sol. (b)* **241** (2003) R15.
- [4] J. Szade, W. Burian, Z. Celinski, T. O’Keevan, M. Zangrando, F. Bondino, E. Magnano, *Surf. Sci.* **580** (2005) 163.
- [5] K. Starke, E. Navas, E. Arhenholz, Z. Hu, L. Baumgarten, G. van der Laan, C.-T.Chen, G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 2672.
- [7] W.D. Schneider, *Landolt-Börnstein*, vol. 23/A (1989), str. 368.
- [8] J. Deniszczyk, W. Burian, P. Maślankiewicz, J. Szade, *J Alloys and Comp.*, przyjęte do druku.
- [9] J. Szade, G. Skorek, M. Neumann, B. Schneider, F. Fangmeyer, M. Matteucci, G. Paolucci, A. Goldoni, *Surf. Sci.* **497** (2002) 29.
- [10] W. Burian, J. Szade, J. Deniszczyk, T. O’Keevan, Z. Celinski, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 113110.
- [11] J.A. Scarfe, A.R. Law, H.P. Hughes, J.A.C. Bland, G.M. Roe, A.P. Walker, *phys. stat. sol. (b)* **171** (1992) 377.