

BADANIA FOTOEMISJI REZONANSOWEJ WARSTW (Eu,Gd)Te/Te

V. Osinniy^{1*}, B.A. Orłowski¹, P. Dziawa¹, B.J. Kowalski¹, M. Pietrzyk¹, B. Taliashvili¹,
S. Mickevicius², T. Story¹ i R.L. Johnson³

¹*Institute of Physics, PAS, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*

²*Semiconductor Physics Institute, A. Gostauto 11, 2600 Vilnius, Lithuania*

³*Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg, Germany*

Streszczenie: Podstawienie jonu Gd^{3+} w miejsce Eu^{2+} w antyferromagnetycznym kryształce półprzewodnika EuTe powoduje zmianę charakteru przewodnictwa z izolacyjnego na elektronowe typu n, co prowadzi do powstania nowych właściwości magnetycznych tych materiałów. Wzajemne oddziaływanie jonów Eu poprzez swobodne elektrony (mechanizm RKKY) jest źródłem ferromagnetyzmu w kryształach (Eu,Gd)Te. W procesie otrzymywania warstw (Eu,Gd)Te kluczowym zadaniem jest zabezpieczenie warstw przed utlenianiem, które prowadzi do zmiany walencyjności jonów Eu z Eu^{2+} na Eu^{3+} . W wyniku utleniania, koncentracja swobodnych elektronów gwałtownie spada i materiał ten powraca do stanu antyferromagnetycznego. Dla ochrony otrzymanych warstw przed działaniem powietrza atmosferycznego naparowywano na nie amorficzny tellur jako warstwę zabezpieczającą. W prezentowanej pracy badany był wpływ obróbki termicznej na strukturę elektronową tak otrzymywanych i zabezpieczanych warstw. Przeprowadzono proces odparowania ochronnej warstwy Te poprzez wygrzewanie jej w komorze preparacyjnej w warunkach bardzo wysokiej próżni, w temperaturze 320°C, w czasie powyżej 40 h. Po tym procesie zaobserwowano poprawę jakości krystalicznej warstwy (Eu,Gd)Te.

Badania struktury elektronowej warstw (Eu,Gd)Te prowadzono metodą spektroskopii fotoemisyjnej. Przeprowadzone zostały badania widm fotoemisji rezonansowej typu Fano dla przejścia Eu 4d-4f. Określono wartości energii rezonansowej oraz antyrezonansowej tych przejść dla jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} . Po procesie wygrzewania otrzymano warstwy (Eu,Gd)Te, w których jony Eu występują w stanie ładunkowym Eu^{2+} , a koncentracja jonów Eu^{3+} jest zaniedbywalna.

Resonant photoemission studies of (Eu,Gd)Te/Te thin layers.

Abstract: Substituting Eu^{2+} by Gd^{3+} ions in antiferromagnetic EuTe semiconductor crystal we can control electrical and magnetic properties of this material. Since Gd^{3+} ions are donors in (Eu,Gd)Te the electrical conductivity becomes metallic. The free electron concentration is enough high so the Eu ions ferromagnetically interact via free electrons (RKKY mechanism). The protection of (Eu,Gd)Te layers from oxidation is the key task because of the change of the Eu ion's charge state from +2 to +3. As a result of oxidation the free electron concentration dramatically decreases and the oxidized (Eu,Gd)Te material returns to the antiferromagnetic state. As a protecting layer we propose to use the amorphous tellurium. The thermal treatment conditions are investigated in this work. It is observed that the acceptable way to evaporate the protecting Te layer and improve the crystal quality of (Eu,Gd)Te layer is the annealing in UHV chamber at 320°C during long time (above 40 h).

We carried out the photoemission spectroscopy measurements for study of the valence band electronic structure of (Eu,Gd)Te layers. Based on the Fano-type resonance photoemission spectra of Eu 4d-4f transition the resonance and antiresonance energies were determined for Eu^{2+} and Eu^{3+} ions. We defined that Eu ions are in +2 charge state in as-grown (Eu,Gd)Te layer and amount of Eu^{3+} ions is negligibly low.

*e-mail: osinn@ifpan.edu.pl, fax: +48-22-843-09-26

1. Wstęp

1.1. Spektroskopia fotoemisyjna jako metoda badania struktury elektronowej

Efekt fotoelektryczny po raz pierwszy został zaobserwowany przez Hertza w 1887 roku. Interpretację tego zjawiska podał Einstein zakładając kwantowanie światła. Foton o częstotliwości ν niesie ze sobą kwant energii $h\nu$. Jeżeli próbka umieszczona jest w próżni i pada na nią monochromatyczne

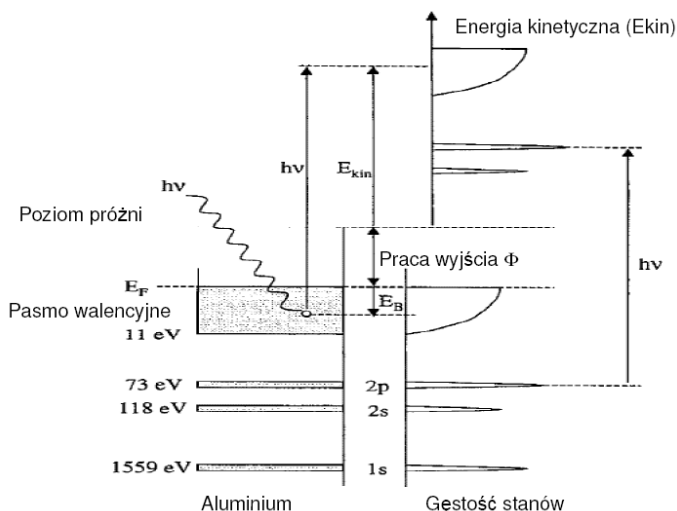
światło z energią wystarczającą do wzbudzenia elektronów z poziomów związanych, fotony są absorbowane przez elektrony. Emisja wzbudzonych fotonami elektronów (fotoelektronów) do próżni daje informację o strukturze elektronowej poziomów, z których one pochodzą. Dodatkowo, taką informację można rozszerzyć badając zależności rozkładu fotoelektronów od ich energii kinetycznej, kąta fotoemisji oraz polaryzacji spinowej. Jak pokazano na Rys. 1, energia kinetyczna fotoelektronów mierzona jest względem referen-

cyjnego poziomu (poziomu Fermiego, E_F) i opisywana fundamentalną relacją (prawo zachowania energii):

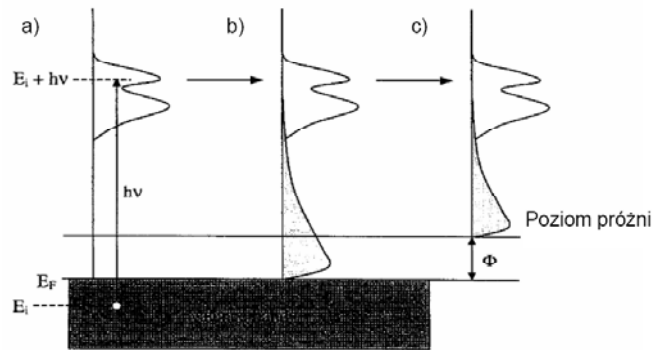
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{B,\text{Fermi}} - \Phi,$$

gdzie E_{kin} jest energią kinetyczną fotoelektronów, $E_{B,\text{Fermi}}$ jest energią wiązania elektronu na poziomie (mierzonym względem poziomu Fermiego), z którego elektron został wyrzucony, natomiast Φ jest pracą wyjścia elektronu z badanego materiału (energia potrzebna do pokonania potencjału na powierzchni próbki). Aby otrzymać swobodny fotoelektron konieczne jest spełnienie warunku: $h\nu \geq (E_{B,\text{Fermi}} + \Phi)$. Jeżeli fotoelektron znajdzie się powyżej poziomu próżni, to może on wydostać się z kryształu z energią kinetyczną równą energii fotonu pomniejszoną o pracę wyjścia oraz energię wiązania.

Fotoelektrony o największej energii kinetycznej odpowiadają elektronom wyrzucenym z poziomów najbliższych poziomowi Fermiego, a fotoelektrony o najmniejszej energii kinetycznej odpowiadają głębszym, obsadzonym poziomom rdzeniowym. Jeżeli energia padających fotonów jest stała to widma energetyczne wiązań elektronów w paśmie walencyjnym i na głębokich powłokach rdzeniowych mogą być wyznaczone jako widma energii kinetycznej fotoelektronów, zwane krzywymi rozkładu energetycznego (*EDC – Energy Distribution Curve*). Na podstawie takiego pomiaru może być wyznaczona struktura elektronowa tylko zapełnionych poziomów (położonych poniżej energii Fermiego). Na Rys. 1 pokazano, jak struktura gęstości stanów w ciele stałym jest odzwierciedlana w mierzonych krzywych EDC. Dzięki tego typu zależności spektroskopia fotoemisyjna jest metodą pozwalającą wyznaczać rozkład energetyczny oraz energie wiązania elektronów w ciele stałym.



Rys. 1. Relacja między poziomami energetycznymi i widmem fotoemisyjnym otrzymanym dla fotonów o energii $h\nu$.



Rys. 2. Trzykrokowy model fotoemisji.

- a) Poniżej poziomu Fermiego wszystkie stany są obsadzone. Elektron z poziomu E_i pochłania kwant światła $h\nu$ i przenosi się do stanu nieobsadzonego o energii $E_i+h\nu$. Na jego miejscu w pasmie walencyjnym zostaje stan nieobsadzony (biała luka).
- b) Podczas transportu do powierzchni kryształu wzbudzony elektron oddziałuje z pozostałymi. Dlatego w widmie pasmowym pojawia się podpasmo elektronów wtórnych (szare podpasmo).
- c) Z kryształu mogą uciec elektrony z energią powyżej poziomu próżni. Dlatego widma fotoemisyjne, obserwowane eksperymentalnie, składają się z widma fotoemisyjnego badanego kryształu oraz części widma wtórnych elektronów.

W celu wyjaśnienia zjawiska fotoemisji cały proces dzielimy na trzy kolejne etapy (model trzystopniowy [1-4]): 1) optyczne wzbudzenie elektronów przez padające światło, 2) przenoszenie wzbudzonych elektronów do powierzchni próbki i 3) ucieczka elektronów z powierzchni do próżni. Schemat tego procesu jest pokazany na Rys. 2 [5]. Rozkład wzbudzonych światłem elektronów zmienia się, gdy zbliżają się one do powierzchni i następnie gdy uciekają do próżni.

W pierwszym kroku fotowzbudzenie jest wynikiem oddziaływania elektronów z fotonem. Wzbudzony elektron przechodzi ze stanu obsadzonego do stanu nieobsadzonego, staje się zdelocalizowanym i może przenosić się po próbce. Energia fotonu jest rzędu 100 eV, co oznacza, że pęd fotonu jest zanedbywalnie mały w porównaniu z pędem elektronu. Z prawa zachowania energii i pędu $E_f(k_f) - E_i(k_i) = h\nu$ i $k_f - k_i = k_{\text{photon}}$ wynika, że $k_f \sim k_i$, co oznacza, że wektor falowy elektronu praktycznie się nie zmienia, tzn. zachodzi proste przejście optyczne.

W następnym kroku fotoelektron musi dotrzeć do powierzchni. Jednak nie wszystkie elektrony mogą ją osiągnąć. Wzbudzony fotoelektron może być rozproszony w wyniku oddziaływania z innym elektronem, plazmonem albo fononem, na skutek czego może stracić część swojej energii oraz zmienić swój pęd. Jedną z konsekwencji takich rozprożeń jest pojawienie się tła od nieelastycznie rozproszonych elektronów. Takie tło dominuje w obszarze niskich energii kinetycznych i jest związane głównie z rozpraszaniem elektronów na elektronach. Jeżeli wzbudzony elektron ulegnie wielokrotnemu rozproszeniu, to może stracić tyle energii, że nie będzie w stanie uciec z próbki. Funkcja opisująca zależność drogi swobodnej elektronu od jego energii jest dobrze wyznaczona i słabo zależna od rodzaju materiału [6]. Roz-

praszanie powoduje poszerzenie maksimum obserwowanej struktury oraz zmianę intensywności maksimum jednak nie wpływa na charakter widma struktury elektronowej, który tworzą nierozproszone elektrony. Funkcja opisująca transport elektronu jest funkcją ciągłą i zależną od drogi swobodnej elektronu oraz od współczynnika fotoabsorpcji.

Ostatni krok w procesie fotoemisji jest związany z ucieczką fotoelektronu z powierzchni kryształu do poziomu próżni. Żeby elektron opuścił kryształ musi mieć wystarczającą energię kinetyczną (składowa prędkości normalna do próbki), żeby pokonać barierę potencjalną: $E_F + \Phi$. Uważa się, że wszystkie elektrony, które mają energie kinetyczne $E \geq E_F + \Phi$ i wektory prędkości, znajdujące się w stożku o kącie θ do prostopadłej do powierzchni, $\cos\theta = [(E_F + \Phi)/E]^{1/2}$, wydostaną się z kryształu. Warto zwrócić uwagę na fakt, że zależności opisujące transport elektronu oraz jego ucieczkę z kryształu są funkcjami ciągłymi i słabo zależnymi od energii, stąd nie mogą w sposób istotny wpływać na kształt widm fotoemisyjnych [7]. Z tego wynika, że widmo fotoemisyjne jest związane wyłącznie z procesem optycznej ekscytacji elektronów.

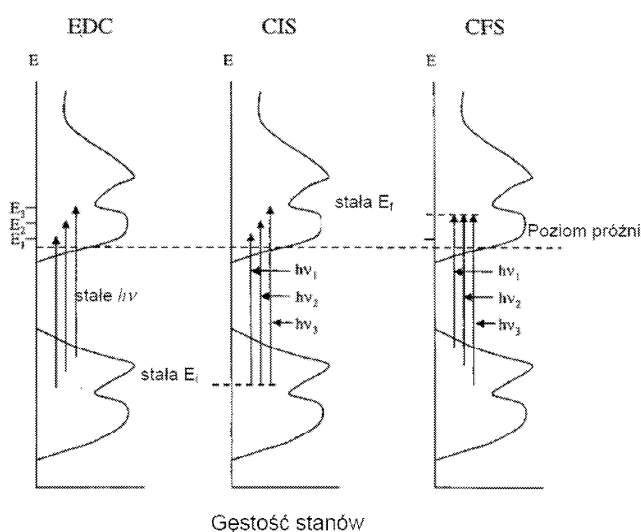
Istnieje kilka rodzajów technik pomiarowych fotoemisji (Rys. 3). W pierwszej z nich, EDC, w której badany jest rozkład energii kinetycznej fotoelektronów przy stałej energii fotonów, otrzymujemy zależność intensywności fotoemisji od energii kinetycznej elektronu (Rys. 3a). W technice CFS (*Constant Final State*) energia kinetyczna elektronu jest stała, a skanowana jest zależność intensywności fotoemisji od energii fotonów. Innymi słowy, odbywa się skanowanie tylko gęstości stanów początkowych modulowanej elementem macierzy dipolowej przejść optycznych (Rys. 3c). W trzeciej technice, CIS (*Constant Initial State*) zmieniane są energia fotonu i energia kinetyczna tak, żeby wartość $E_{kin} - h\nu$ była stała. Gdy energia fotonu wzrasta, energia stanu końcowego zwiększa się o taką samą wartość, co oznacza, że energia początkowych stanów zostaje bez zmian. Badana jest gęstość stanów końcowych również modulowana elementami macierzy dipolowej (Rys. 3b).

Fotoemisja rezonansowa daje dodatkowe możliwości dla zrozumienia struktury elektronowej ciał stałych. Główną cechą fotoemisji rezonansowej jest to, że przekrój czynny fotojonizacji zależy od energii fotonu, co oznacza silne wzmocnienie intensywności fotoemisji dla określonej energii fotonu (energia rezonansowa) [8]. Najsilniej taki efekt występuje w materiałach z udziałem metali przejściowych oraz ziem rzadkich.

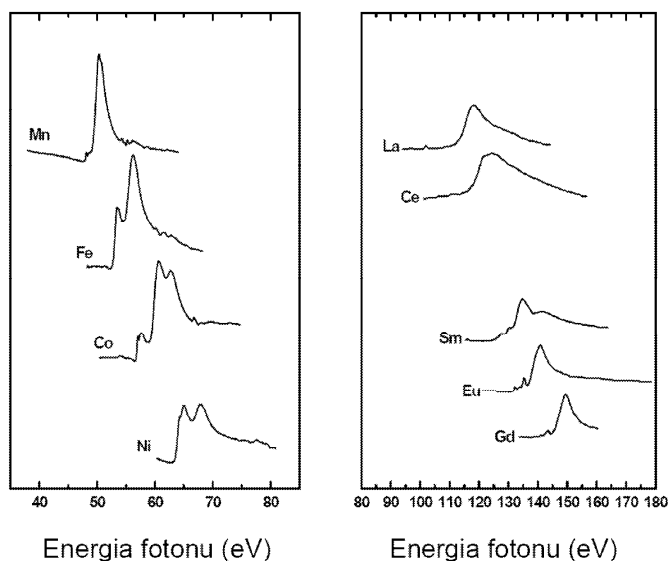
Rezonansowy wzrost intensywności fotoemisji zachodzi dla energii fotonów na tyle dużej, aby wzbudzić elektrony z głębszych obsadzonych poziomów do wyższych, niezajętych. Jak widać na Rys. 4, dla jonów metali przejściowych oraz ziem rzadkich krzywa absorpcji ma maksima przy energiach odpowiadających głębokim poziomom rdzeniowym. Oznacza to, że efekty rezonansowe spodziewane są tylko dla określonych energii fotonów. Rys. 4 pokazuje, że energia maksimum absorpcji wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomowej. Dla metali przejściowych energia rezonansowa znajduje się w obszarze 50-70 eV, a dla ziem rzadkich pomiędzy 110-150 eV. Dodatkowym warunkiem wystąpienia rezonansu jest to, że wyższe poziomy tworzą stany rozciągłe na tle pasma walencyjnego. W wyniku kwantowej

interferencji stanów rozciągniętych ze stanami dyskretnymi obserwowany jest na krzywej fotoemisji antysymetryczny rezonans (rezonans Fano). Takimi stanami dla metali przejściowych są stany $3d$ oraz $3p$ (przejście $3p \rightarrow 3d$), natomiast dla ziem rzadkich $4f$ oraz $4d$ ($4d \rightarrow 4f$). Proces rezonansowej fotoemisji można podzielić na dwa etapy. W pierwszym z nich, dla fotonu o energii odpowiadającej różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi jonu, elektron jest wzbudzany do wyższego, niezajętego poziomu. W następnym, zaabsorbowany foton powoduje fotoemisję takiego elektronu ze wzbudzonego stanu (Super-Coster-Kronig decay). Drugi proces jest procesem zwykłej fotoemisji elektronów z takiego samego poziomu dla atomu niewzbudzonego. Początkowy i końcowy stan obydwu procesów jest ten sam, dlatego intensywność fotoemisji elektronów wzrasta. Zależność profilu fotoemisji od energii fotonu jest opisywana w ramach formalizmu interferencji Fano [9]. Dokładne wzory dla takich procesów w przypadku jonu Eu są podane w dalszej części niniejszej pracy.

Dla badań fotoemisji rezonansowej wymagane jest promieniowanie o silnym natężeniu oraz określonej energii odpowiadającej obszarowi danej krawędzi absorpcji. Dlatego najlepszym rozwiązaniem jest wykorzystywanie promieniowania synchrotronowego. Promieniowanie to jest generowane przez elektrony z relatywistycznymi prędkościami, poruszającymi się po torze kołowym wyznaczonym przez pierścienią akumulacyjną. Strumień elektronów w pierścieniu akumulacyjnym synchrotronu ma podtrzymywaną energię w zakresie około kilku GeV, co daje możliwość otrzymania intensywnego, silnie skupionego i spolaryzowanego światła w szerokim obszarze od podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego [10-12].



Rys. 3. Procesy wzbudzenia dla trzech rodzajów pomiarów fotoemisji.



Rys. 4. Widma absorpcji metali przejściowych 3d oraz ziem rzadkich La - Gd.

1.2. Chalkogenidki ziem rzadkich

Magnetyczny półprzewodnik EuTe należy do klasy chalkogenidków ziem rzadkich [13], w których sprzężenie antyferromagnetyczne pomiędzy najbliższymi sąsiadami odgrywa dominującą rolę. Podstawienie części jonów Eu przez Gd zmienia charakter przewodnictwa z izolacyjnego na metaliczny typu n. Głównym mechanizmem sprzężenia ferromagnetycznego jest oddziaływanie RKKY (sprzężenie jonów magnetycznych przez nośniki ładunku z pasma przewodnictwa). Uzyskane w ten sposób warstwy (Eu,Gd)Te mogą być stosowane w urządzeniach spintronicznych [14-17]. Niestety powierzchniowo oraz objętościowo warstwy (Eu,Gd)Te ulegają utlenieniu. Prowadzi to do przejścia jonu Eu ze stanu ładunkowego Eu^{2+} do stanu Eu^{3+} , co całkowicie modyfikuje elektryczne i magnetyczne właściwości (Eu,Gd)Te – materiał ten staje się izolatorem i antyferromagnetykiem. Ważne jest zatem, aby mieć pewność, że większość jonów Eu pozostaje w stanie ładunkowym Eu^{2+} . W celu uniknięcia utlenienia warstw (Eu,Gd)Te, zaproponowaliśmy ochronę warstwy (Eu,Gd)Te przez warstwę Te lub PbTe. Dla naszych badań bardziej korzystne jest użycie warstwy telluru, ponieważ może on być łatwo usunięty poprzez podgrzanie próbki do odpowiedniej temperatury.

Dla określenia struktury elektronowej jonów magnetycznych w warstwach (Eu,Gd)Te, zabezpieczonych warstwą telluru stosowaliśmy spektroskopię fotoemisyjną. Bazując na tych danych, sprawdziliśmy zmiany struktury elektronowej warstw Te/(Eu,Gd)Te w trakcie serii procedur wygrzewania w ultra wysokiej próżni.

2. Materiał oraz warunki eksperymentalne

Badane próbki warstw (Eu,Gd)Te na podłożu BaF_2 (111) zabezpieczone amorficzną warstwą telluru otrzymano w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk metodą epitaksji

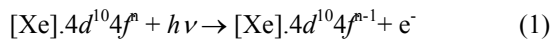
z wiązek molekularnych (MBE – *molecular beam epitaxy*), przy użyciu komórek efuzyjnych zawierających Eu, Gd oraz Te_2 . Na świeżo łupane podłoże BaF_2 wygrzane w temperaturze ok. 500°C w ultrawysokiej próżni, naniesiono warstwę buforową EuTe o grubości 50 nm, w celu obniżenia naprężenia w warstwie (Eu,Gd)Te (struktura soli kuchennej ze stałą sieci $a_0=6.60$ [Å]) [18]. Typowe grubości warstw (Eu,Gd)Te wynoszą od 200 do 300 nm. Z pomiarów fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF – *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) otrzymano wartość koncentracji jonów Gd poniżej 1 at%. Po wygrzewaniu, powierzchnie (Eu,Gd)Te zabezpieczono warstwą amorficznego telluru (około 100 nm) naporowaną *in-situ* w tym samym urządzeniu.

Badania fotoemisyjne zostały przeprowadzone za pomocą promieniowania synchrotronowego, przy użyciu przestrajalnego próżniowego ultrafioletowego spektrometru fotoelektronowego na stanowisku E1 (FLIPPER II) w HASYLAB (Hamburg). Szczególną cechą tego stanowiska jest możliwość bombardowania powierzchni warstw jonami Ar^+ (czyszczenie powierzchni *in-situ*) w warunkach ultrawysokiej próżni (UHV, $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) oraz możliwość wygrzewania badanych próbek. Rozdzielczość energetyczna wynosiła 250 meV dla prezentowanych danych. Wszystkie widma były normalizowane w stosunku do natężenia strumienia fotonów przy odpowiedniej energii i zostało od nich odjęte tło rozproszonych elektronów wtórnych. Dodatkowo wszystkie widma zostały przeskalowane z uwzględnieniem poziomu Fermiego. Energie fotonów dobrano w przedziale pomiędzy 120 eV i 160 eV, w którym zawiera się obszar rezonansu Fano $4d-4f$ dla obydwóch typów jonów Eu^{2+} oraz Eu^{3+} . Rozkład krzywych energii był zapisywany od wierzchołka pasma walencyjnego w dół aż do powłoki rdzeniowej $4d$ telluru (ok. 41 eV). Jednym z celów badań było określenie odpowiednich warunków wygrzewania warstw (Eu,Gd)Te, w wyniku których zabezpieczająca warstwa telluru odparowuje i równocześnie poprawia się struktura krystaliczna (Eu,Gd)Te. Badane próbki były wygrzewane dwoma sposobami: 1) w różnych temperaturach pomiędzy 240°C i 350°C przez 3 h; oraz 2) w $T=320^\circ\text{C}$ w różnych przedziałach czasowych: 21 h, następnie dodatkowe 10 h oraz powtórnie 10 h. Widmo fotoemisji było mierzone po każdym procesie wygrzewania w celu porównania jego wpływu na intensywność oraz szerokość maksimów pochodzących od jonów Eu^{2+} oraz Eu^{3+} . W wyniku zastosowania pierwszego wariantu wygrzewania (1), możemy potwierdzić duży wkład zarówno jonów Eu^{2+} , jak i Eu^{3+} . Dla wyższych temperatur wygrzewania stosunek koncentracji $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ obniża się, jednak wkład od jonów Eu^{3+} pozostaje nadal znaczny. Ponadto maksima odpowiadające Te $4d$ są szerokie, a ich rozszczepienie nie jest widoczne, co wskazuje na to, że struktura kryształu (Eu,Gd)Te nie ulega poprawie. Po zastosowaniu drugiego wariantu wygrzewania, profil krzywej EDC uległ poprawie (Rys.5c). Maksima Eu^{2+} stają się bardziej intensywne oraz mniej rozmyte. Stosunek koncentracji $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ zmniejsza się aż do wartości zaniedbywalnej. Także maksimum $4d$ telluru staje się węższy oraz rozszczepienie spin-orbita ($4d_{5/2}$ i $4d_{3/2}$) wyraźnie się ujawnia. W trakcie wygrzewania intensywność tych maksimów wzrasta, co wskazuje na poprawienie struktury krystalicznej warstwy (Eu,Gd)Te.

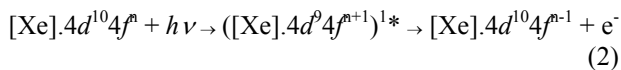
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Rezonans Fano

Badania rezonansowe stanowią skuteczną metodę obserwacji wkładu elektronów metali przejściowych typu $3d$ oraz ziem rzadkich $4f$, $5p$ do gęstości stanów pasma walencyjnego. Dodatkowo elektrony $4f$ ziem rzadkich są wzbudzone selektywnie oraz lokalnie, gdy energia fotonu jest strojona do przejścia pomiędzy stanami Eu $3d-4f$. Relaksacja wzbudzonych jonów prowadzi do emisji dodatkowego elektronu. Mają tutaj miejsce dwa procesy przejścia fotoemisyjnego w kryształach (Eu,Gd)Te. Zwykła fotoemisja z poziomu $4f$ dla Eu wyraża się wzorem:



Dodatkowy efekt fotoemisji kanałowej (*super-Coster-Kroniga decay channel*), gdy elektrony są emitowane z jonów Eu opisuje się następująco:



Podobny wzór opisuje fotoemisję z poziomu $5p$ europu. Wskutek interferencji kwantowej pomiędzy rezonansową oraz klasyczną fotoemisją kanałową, zaobserwowano rezonansowe natężenie fotoemisji opisywane przez kształt profilu Fano [9]. Minimum tej krzywej odnosi się do antyrezonansowego kanału fotoemisyjnego, gdzie interferencja przejść (1) oraz (2) prowadzi do obniżenia emisji elektronów $4f$ oraz $5p$. Ze względu na niewielką zawartość jonów Gd w warstwach (Eu,Gd)Te, nie możemy zbadać fotoemisji rezonansowej typu Fano dla elektronów poziomów rdzeniowych gadolinu. Możliwe było jedynie zbadanie bardzo głębokiej powłoki rdzenia $3d$ Gd w warstwie (Eu,Gd)Te [19].

Energie rezonansowe oraz antyrezonansowe typu Fano są „wrażliwe” na stan ładunkowy jonów ziem rzadkich. Multiplet $4f$ dwuwartościowego jonu europu jest obserwowany blisko maksimum pasma walencyjnego, podczas gdy struktura multipletu odpowiadająca trójwartościowemu jonowi europu znajduje się pomiędzy 5-11 eV poniżej poziomu Fermiego. Na Rys. 5 przedstawiono widmo fotoemisji warstwy (Eu,Gd)Te wygrzewanej we względnie niskiej temperaturze 240°C. Po tym procesie ochronna warstwa telluru wciąż pozostaje na powierzchni warstwy (Eu,Gd)Te. Główny stan ładunkowy Eu^{3+} wskazuje na to, że na granicy jonów Eu z amorficznym tellurem tworzy się większy niż binarny kompleks Eu-Te. W tym przypadku intensywność maksimum Eu^{3+} jest większa niż Eu^{2+} . Energia wiązania Eu^{3+} struktury $4f$ wynosi około 7.5 eV. Struktura Eu $5p$ pokazuje dwa maksima w 21.8 eV oraz 27.5 eV. Na Rys.5b przedstawione są widma fotoemisji cienkiej warstwy (Eu,Gd)Te wygrzewanej w wyższej temperaturze 350°C. W porównaniu do widm fotoemisji z Rys. 5b, maksima jonów Eu^{2+} stają się mocniejsze. Oznacza to, że wystarczająco duża część warstwy telluru została odparowana. Rysunek 5c przedstawia widma fotoemisji cienkiej warstwy (Eu,Gd)Te wygrzewanej w temperaturze 320°C przez su-

maryczny okres 41 h. Wkład Eu^{2+} jest dominujący, natomiast intensywność fotoemisji z jonów Eu^{3+} słabnie, co oznacza, że nastąpiła desorpcja prawie całego przykrycia tellurowego. Dwa maksima odpowiadające powłokom $3p$ są ulokowane dla 19.6 i 22.5 eV, poniżej wierzchołka pasma walencyjnego.

Linie Fano dla jonów Eu^{2+} oraz Eu^{3+} przedstawione na Rys. 6 mogą być opisane jako:

$$I(h\nu) = I_0(\varepsilon + q)^2 / (I + \varepsilon^2) \quad (3)$$

gdzie: $\varepsilon = (E_R - h\nu) / (\Gamma/2)$, Γ opisuje spektralną szerokość dyskretnego stanu autojonizacyjnego, q jest parametrem asymetrii zjawiska Fano, I_0 jest intensywnością fotoemisji nie-rezonansowej. W oparciu o wyniki eksperymentu, określiliśmy energię rezonansową oraz antyrezonansową, równą odpowiednio 146 eV oraz 139 eV dla jonów Eu^{3+} oraz 141 eV i 137 eV dla jonów Eu^{2+} .

3.2. Ewolucja widm fotoemisyjnych podczas obróbki termicznej

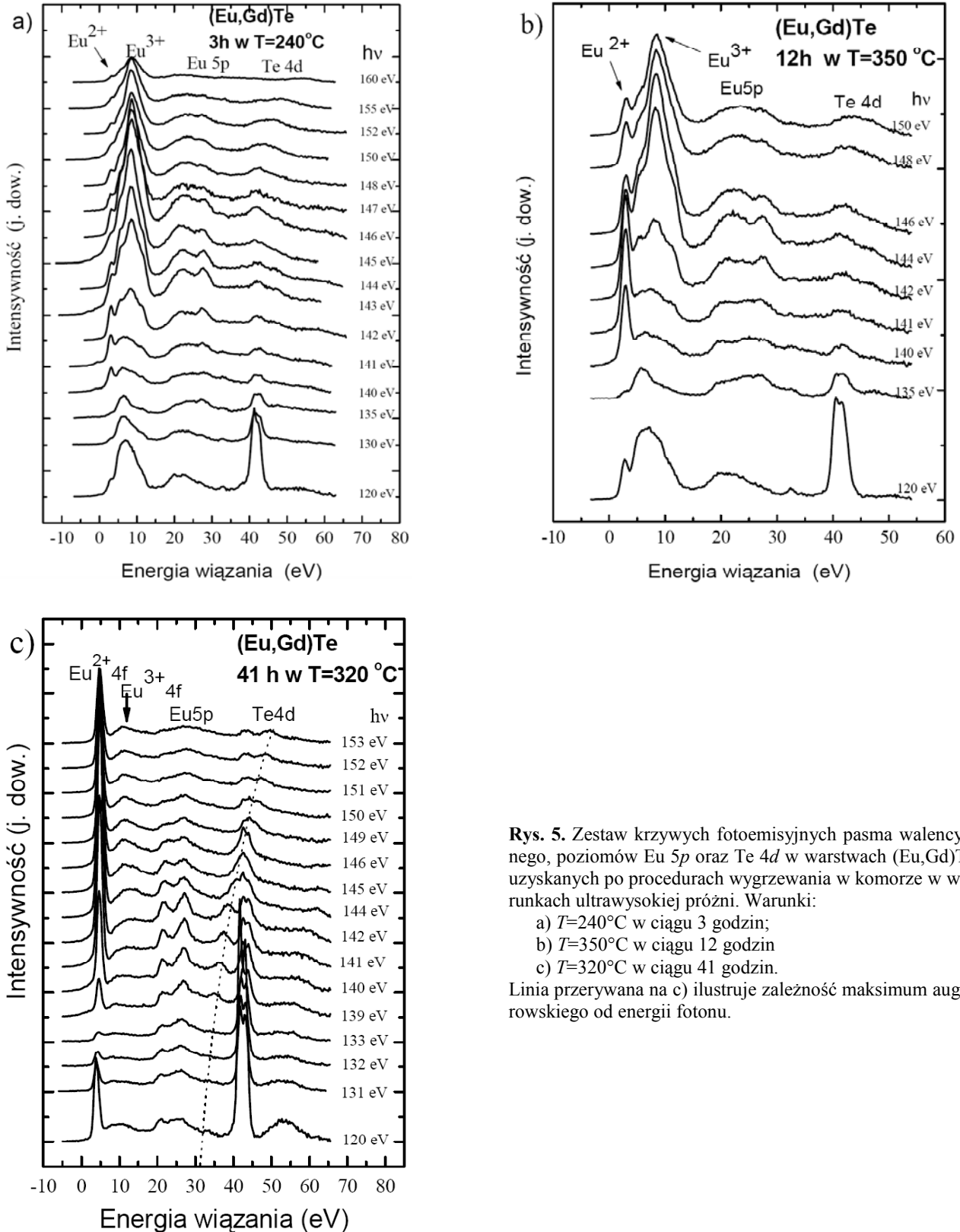
Krzywe EDC energii rezonansowej Eu^{2+} (141 eV) są przedstawione na Rys. 7 w kolejności, która umożliwia porównanie wpływu obróbki termicznej na kształt widma fotoemisyjnego warstw (Eu,Gd)Te. Rys.7a przedstawia wyniki krótkotrwałego wygrzewania w różnych temperaturach. Kształt wszystkich krzywych jest określony obecnością jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} . Stosunek $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ pozostaje wystarczająco duży. Dla zakresu energii pomiędzy 18 eV i 32 eV, maksima Eu^{2+} i Eu^{3+} przekrywają się, co utrudnia określenie ich położenia. Podpowłoki $4d$ telluru nie są rozszczepione, co wskazuje na obecność amorficznego telluru oraz powstającego przy jego nadmiarze związku Eu_2Te_3 . W porównaniu do pierwszego typu obróbki termicznej, drugi wariant pozostał taki sam ($T=320^\circ\text{C}$), lecz czas wygrzewania został przedłużony. Wyniki tego procesu są przedstawione na Rys. 7b. Przy wierzchołku pasma walencyjnego fotoemisja z powłoki $4f$ europu jest dominująca. Stosunek koncentracji $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ zostaje zminimalizowany. W zakresie energii 18-32 eV dobrze rozseparowany spin-orbitalny dublet $5p$ Eu zanika. Maksima powłoki $4d$ Te są także rozseparowane, co związane jest z odparowaniem całej zabezpieczającej warstwy tellurowej. Dobrze rozseparowane dublety Eu $3d$ oraz Te $4d$ na krzywych fotoemisyjnych wskazują na poprawienie struktury krystalicznej warstw po drugim etapie wygrzewania. Dominujący wkład Eu^{2+} potwierdza nasze poprzednie obserwacje fotoemisji uzyskane dla warstw (Eu,Gd)Te bombardowanych jonami Ar^+ przeprowadzone przy użyciu fotonów wysokoenergetycznych [8]. Stan ładunkowy jonów Eu w warstwie (Eu,Gd)Te po wzroście w komorze MBE odpowiada jonowi Eu^{2+} . Maksimum dla energii 36 eV związany jest z fotoemisją Augera. Wskazuje na to przesunięcie tego maksimum w stronę wyższych energii wiązania dla krzywych odpowiadających wyższej energii fotonu (Rys.5c).

¹ stan wzbudzony

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy pokazano, że dominującym stanem ładunkowym jonów Eu w otrzymanych metodą MBE warstwach (Eu,Gd)Te, zabezpieczonych warstwą telluru, jest Eu^{2+} . Stosunek koncentracji $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ silnie zależy od wa-

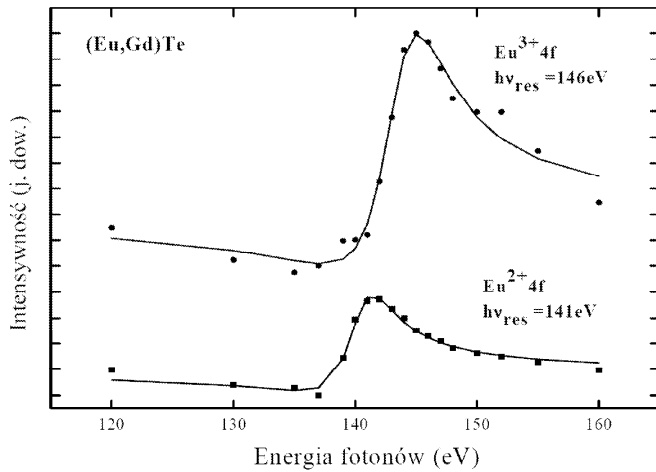
runków wygrzewania. Najlepszą drogą do polepszenia jakości kryształu (Eu,Gd)Te z jednoczesnym odparowaniem warstwy ochronnej telluru jest wygrzewanie w temperaturze $T=320^\circ\text{C}$ przez okres powyżej 40 h.



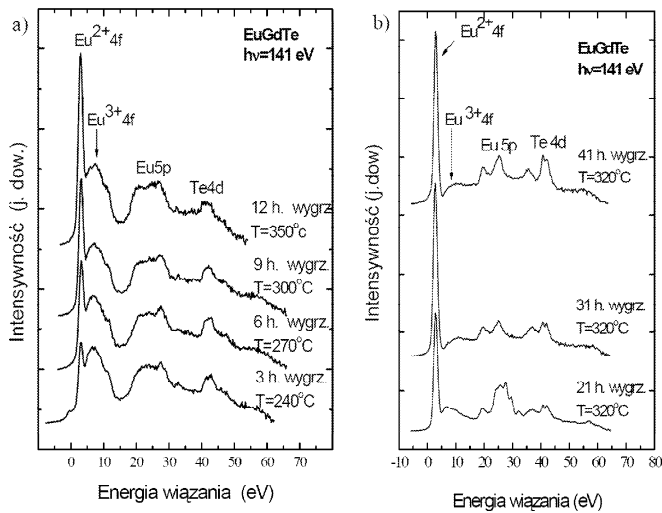
Rys. 5. Zestaw krzywych fotoemisyjnych pasma walencyjnego, poziomów Eu 5p oraz Te 4d w warstwach (Eu,Gd)Te uzyskanych po procedurach wygrzewania w komorze w warunkach ultrawysokiej próżni. Warunki:

- a) $T=240^\circ\text{C}$ w ciągu 3 godzin;
- b) $T=350^\circ\text{C}$ w ciągu 12 godzin
- c) $T=320^\circ\text{C}$ w ciągu 41 godzin.

Linia przerywana na c) ilustruje zależność maksimum augerowskiego od energii fotonu.



Rys. 6. Linie rezonansu Fano dla jonów Eu^{2+} oraz Eu^{3+} w warstwach (Eu,Gd)Te. Energie rezonansowa i antyrezonansowa dla jonów Eu^{3+} są wyższe w porównaniu z odpowiednimi energiami dla jonów Eu^{2+} .



Rys. 7. Porównanie krzywych fotoemisyjnych dla warstw (Eu,Gd)Te zebranych przy energii rezonansowej jonów Eu^{2+} dla różnych warunków wygrzewania.

Literatura

- [1] C.N. Berglund, W.E. Spicer, *Phys. Rev. A* **136** (1964) 1030.
- [2] S. Huefner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, New York 1996).
- [3] D.W. Lynch, C.G. Olson, *Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors* (Cambridge University Press, Cambridge 1999).
- [4] E.W. Hummer, W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.* **49** (1982) 533.
- [5] W.E. Spicer, w: *Optical Properties of Solids: New Developments*, B.O. Seraphin (Ed.), (North-Holland, New York 1976).
- [6] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1** (1979) 2.
- [7] M. Cardona, L. Ley, w: *Photoemission in Solids I*, M. Cardona, L. Ley (Eds.), (Springer-Verlag, Berlin 1978).
- [8] J.W. Allen, w: *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science*, R.L. Bachrach (Ed.), (Plenum Press, New York 1992).
- [9] U. Fano, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1866.
- [10] C. Kunz, w: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis (Eds.), (John Wiley & Sons, Chichester 1978).
- [11] *Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, C. Kunz (Ed.), (Springer-Verlag, Berlin 1979).
- [12] *Synchrotron Radiation Research*, H. Winick, S. Doniach, (Eds.), (Plenum Press, New York 1980).
- [13] A. Mauger, C. Godart, *Phys. Rep.* **141** (1986) 51.
- [14] *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, D.D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth (Eds.), (Springer, Berlin 2002).
- [15] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Modern Phys.* **76** (2004) 323.
- [16] G.A. Prinz, *Science* **282** (1998) 1660.
- [17] T. Dietl, *Physica E* **10** (2001) 120.
- [18] P. Dziawa, B. Taliashvili, W. Domukhowski, E. Lusakowska, M. Arciszewska, I. Demchenko, W. Dobrowolski, K. Dybko, O.M. Fedorych, A.J. Nadolny, V. Osinniy, A. Petrouchyk, T. Story, *Acta Phys. Polon. A* **106** (2005) 215.
- [19] B.A. Orlowski, S. Mickevicius, V. Osinniy, A.J. Nadolny, B. Taliashvili, P. Dziawa, T. Story, R. Medicherla, W. Drube, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **238** (2005) 346.