

УДК 621.315.592

Електронно-адсорбційні характеристики плівок гольмію, адсорбованих на грані (1010) кристала ренію

Л.П.Задорожний, С.І.Степановський, З.В.Стасюк

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра загальної фізики Україна, 79005, Львів, вул.Драгоманова,50. (03220) 794-784, Stasyuk @wups.lviv.ua.

В роботі методом контактної різниці потенціалів досліджено зміни роботи виходу Φ і теплоти адсорбції q атомів гольмію, адсорбованих на поверхні (1010) кристала ренію в широкому діапазоні концентрацій n адсорбату і температур T підкладки. Показано, що електронно-адсорбційні властивості плівок гольмію на поверхні Re(1010) суттєво відрізняються від властивостей адсорбційних систем Ho-W(112) та Ho-Mo(112), незважаючи на практично ідентичну геометричну будову поверхонь Re(1010), W(112) та Mo(112). Результати експерименту пояснено на основі уявлень про роль обмінної взаємодії у формуванні загальної енергії зв'язку адатома з поверхнею та про існування частково заповнених поверхневих електронних станів, які в значній мірі визначають характеристики обмінної взаємодії.

Ключові слова: адсорбція, обмінна взаємодія, робота виходу, енергія зв'язку, гольмій, реній.

Стаття поступила до редакції 15.04.2000; прийнята до друку 26.06.2000.

І. Вступ

Дослідження адсорбції рідкісноземельних елементів РЗЕ на борознистих в атомному масштабі гранях W(112) [1-5], Mo(112) [6,7] та Re(1010) [8] виявили суттєвий вплив хімічної природи адсорбату та підкладки на характер адсорбційного зв'язку та міжатомної взаємодії, незважаючи на практичну ідентичність геометричної будови цих поверхонь (відмінність розмірів їх поверхневих комірок менша за 1%). Зокрема, структури, які реалізуються на цих поверхнях в адплівках одного і того ж елемента в значній мірі відрізняються між собою. При адсорбції всіх вивчених до даного часу РЗЕ на грані W(112) [1-5] формується стехіометрична ланцюжкова структура $p(1 \times 7)$, яка на думку авторів [9] обумовлена існуванням непрямої взаємодії адатомів через електронну систему

підкладки. Характерною для адсорбції на цій поверхні всіх РЗЕ є також структура $c(2 \times 2)$. На поверхнях Mo(112) та Re(1010) структура $p(1 \times 7)$ в адплівках РЗЕ не виявлена. Крім цього, при покриттях ($\theta=0,5$ адплівки La на гранях W(112) [1] та Mo(112) [6] мають структуру $c(2 \times 2)$, в той час як при цьому ж покритті на Re(1010) формується структура $p(1 \times 2)$ [8]. Відмінність поверхневих структур адплівок РЗЕ на гранях ідентичної геометричної будови, але різної природи в [8] пояснено різним внеском d -подібних поверхневих електронних станів у взаємодію адатомів на цих гранях.

Не менш значним є вплив хімічної природи підкладки і електронної структури адсорбату на електронно-адсорбційні

характеристики плівок РЗЕ, адсорбованих на гранях W(112), Mo(112), Ta(112) і Re(1010). Так, мінімум роботи виходу адсорбованої плівки на гранях W(112) і Mo(112) для всіх РЗЕ відповідає стехіометричній концентрації структури $c(2 \times 2)$ плівки даного РЗЕ [1-5]. В той же час мінімум роботи виходу адсистеми La-Re(1010) [8] реалізується після завершення формування моношарового покриття адсорбату. Відмінними для одних і тих же РЗЕ на різних гранях є також значення теплот адсорбції q_0 при покриттях, близьких до нульового. У випадку La - це 6.0 еВ, 5.8 еВ, 5.6 еВ і 5.5 еВ на W(112) [1], Mo(112) [6], Ta(112) [10] і Re(1010) [8] відповідно. З іншого боку, значення теплоти адсорбції адатомів різних РЗЕ на грані W(112) відрізняються між собою більш ніж на 1 еВ (наприклад, 6.0 еВ для La [1] і 4.5 еВ для Sm [4], що може бути зумовлене відмінностями структури електронних оболонок атомів РЗЕ у вільному стані. Зокрема, найбільші значення мають ті елементи, електронна оболонка яких у вільному стані містить 5d-електрон. На думку авторів [11] відмінності для різних РЗЕ можна пояснити зміною валентного стану атомів РЗЕ при адсорбції на поверхні металів.

Очевидно, що для розуміння складного характеру залежності електронно-адсорбційних властивостей металоплівкових систем від хімічної природи підкладки та електронної структури адсорбату потрібні додаткові експериментальні дослідження, зокрема вивчення адсорбції РЗЕ на грані Re(1010), яка до даного часу мало досліджена. З цією метою в даній роботі ми вивчали електронно-адсорбційні властивості плівок гольмію, адсорбованих на грані Re(1010).

II. Експеримент

Дослідження проводились у відпаяному скляному приладі. Тиск залишкових газів в приладі оцінювали за допомогою польового електронного мікроскопа (в процесі вимірювань цей тиск $\sim 10^{-9}$ Па). Підкладкою була пластина, вирізана з монокристала

ренію паралельно площині (1010) з точністю 5 кутових хвилин розмірами $10 \times 5 \times 0.5$ мм. Очищення зразка проводили шляхом довготривалого витримування його при температурі 1800-2000 К в атмосфері кисню при тиску 10^{-6} та у граничному вакуумі. Кристал прогрівали прямим пропусканням струму (до 1500 К) та бомбардувати електронами, які емітувалися розжареною спіраллю, розміщеною з тильного боку кристала (до 2000 К і вище). Конструкція приладу дозволяла охолоджувати зразок до температури рідкого азоту. Температуру кристалу визначали за допомогою термопари WRe5-WRe20. Джерелом No була розміщена у танталовому тиглі і розплавлена у вакуумі крапля цього металу. Ретельне знегажування і тренування джерела No дозволило отримувати стабільні потоки атомів No на поверхню зразка. Похибка відтворюваності густини потоку атомів No була не більша за 1%. Концентрацію адатомів No визначали з відомої залежності $\Phi(n)$ для системи No-W(112). Для цього на шляху потоку No в експериментальному приладі було поміщено кристал вольфраму з поверхнею (112). Реперною точкою для визначення потоку атомів No був час досягнення мінімуму роботи виходу системи No-W(112), що відповідає концентрації адсорбату $n=4.1 \cdot 10^{14}$ ат/см². Кисень отримували шляхом прогріву оксиду міді, який розміщували у попередньо знегаженій нікелевій трубочці з отворами. Вимірювання роботи виходу досліджуваної поверхні проводили методом контактної різниці потенціалів за зсувом прямолінійної ділянки вольтамперної характеристики струму електронного прожектора у гальмівному електричному полі зразка. Точність визначення роботи виходу становила 0.01 еВ. Роботу виходу чистої грані Re(1010) приймали рівною 5.05 еВ [12]. Теплоту адсорбції вивчали методом ізобар адсорбції.

III. Результати експерименту та їх обговорення

На рис.1 наведені концентраційні залежності роботи виходу Φ і теплоти

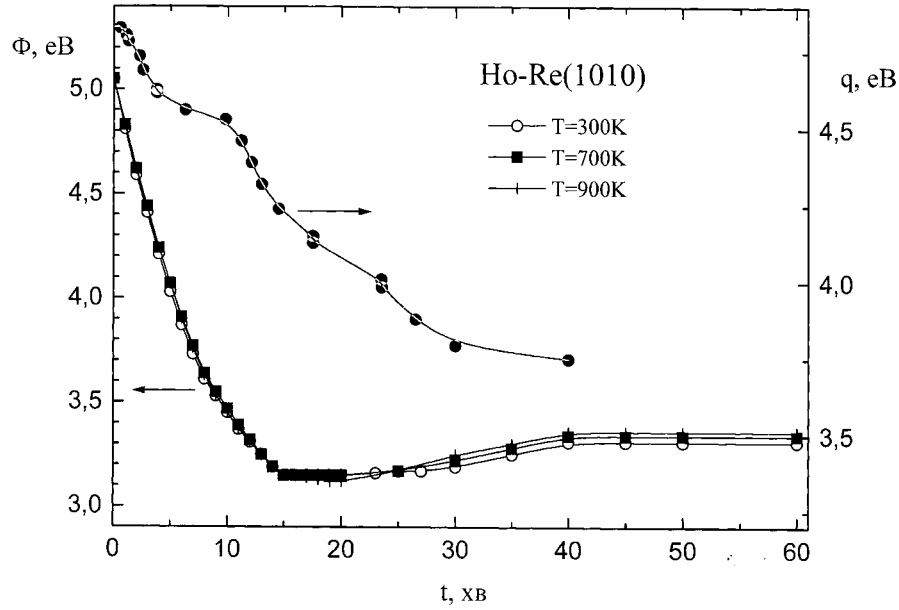


Рис 1. Залежність роботи виходу Φ при різних температурах підкладки і теплоти адсорбції q адсорбційної системи Ho-Re(1010) від концентрації адатомів гольмію.

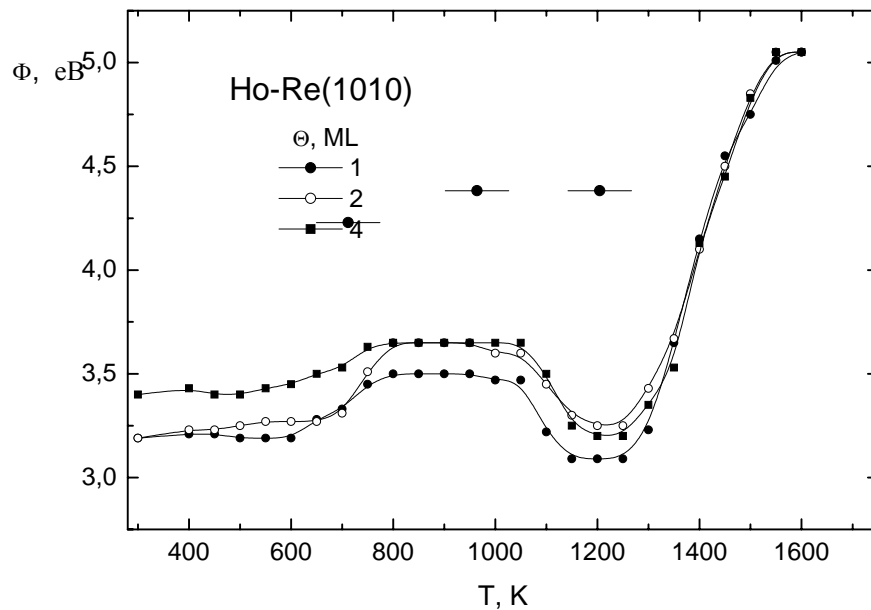


Рис. 2. Ізотерми десорбції плівок гольмію, адсорбованих на грані Re(1010). Параметр θ - початковий ступінь покриття адатомів Ho при кімнатній температурі. При кожній вказаній температурі кристал прогрівався протягом 4 хвилин.

адсорбції q адсистеми Ho-Re(1010). Криві отримували при різних температурах підкладки від 77 K і аж до 1300 K, тобто до температур, при яких починається десорбція гольмію з поверхні Re(1010). Як видно з рисунка, криві, що відповідають різним

температурам підкладки, практично не відрізняються. Це свідчить про відсутність реконструкції поверхні Re(1010) чи утворення поверхневого сплаву при адсорбції Ho. Підтверджують це також результати досліджень термічної десорбції

адплівок гольмію, наведені на рис.2. Мінімум роботи виходу адсистеми Ho-Re(1010) реалізується після завершення формування моношару адсорбату. При дальшому зростанні концентрації адсорбату робота виходу трохи зростає і досягає постійного значення, близького до роботи виходу масивного гольмію. Подібний хід кривої $\Phi(n)$ спостерігався для адсистеми La-Re(1010) [8]. Слід зауважити, що в першій частині кривої $\Phi(n)$ чітко виражені три прямолінійні ділянки. Точки зміни нахилу прямих знаходяться при ступенях покриття Ho $\theta=0.25$, $\theta=0.33$ і $\theta=0.5$. Саме при таких покриттях в пліках La на цій грані спостерігалися структури $p(1 \times 4)$, $p(1 \times 3)$ і $p(1 \times 2)$ відповідно [8]. Можна припустити, що і в адсистемі Ho-Re(1010) формуються такі ж структури. Альтернативою до структури $p(1 \times 2)$ може бути структура $c(2 \times 2)$, оскільки обидві вони формуються при однаковому покритті $\theta=0.5$.

Більш складний вигляд має крива залежності $q(n)$. Спостерігається кореляція між змінами теплоти адсорбції і точками зміни нахилу прямолінійних ділянок кривої $\Phi(n)$. При малих покриттях Ho q досить різко зменшується, в області покриття $0.15 < \theta < 0.35$ q змінюється незначно і наступний різкий спад q відбувається при покриттях $\theta > 0.5$. У другому шарі теплота адсорбції близька до теплоти сублимації масивного Ho.

Отримані нами результати свідчать про те, що електронно адсорбційні характеристики адсистеми Ho-Re(1010) суттєво відрізняються від аналогічних характеристик як адсистеми Ho-W(112) [3,5] з одного боку, так і La-Re(1010) [8] з іншого. Так, початкова теплота адсорбції q_0 адатомів

Ho на грані Re(1010) становить 4.8 еВ, тоді як для La - 5.5 еВ. Подібна різниця значень q_0 для Ho і La спостерігалась і на грані W(112) [3]. Пояснювали це наявністю в електронній структурі атома La у вільному стані електрона на 5d-оболонці і його відсутністю у Ho. Таке пояснення, мабуть, справедливе і у випадку грані Re(1010) і, отже, має універсальний характер. Різкий спад q_0 адатомів Ho при малих покриттях (для лантану такий спад відсутній) зумовлений, мабуть, сильним диполь-дипольним відштовхуванням адатомів Ho, оскільки початковий дипольний момент μ адатомів Ho досить значний (2.2 Дб) в порівнянні з La (1.3 Дб) [8], а притягальна непряма взаємодія через напрямлені поверхневі електронні стани d-зони підкладки сильніша для La в силу особливостей його електронної структури. З іншого боку, початкова теплота адсорбції q_0 адатомів Ho на гранях Re(1010) і W(112) [3] також відрізняється на 0.4 еВ і є більшою у випадку W(112). Подібна різниця q спостерігається і для La [1,8]. Початкові дипольні моменти μ адатомів Ho на гранях W(112) и Re(1010) відрізняються незначно, а, отже, і іонна складова енергії зв'язку адатомів Ho на цих поверхнях не повинна суттєво відрізнятися. А це означає, що відмінності q_0 адатомів Ho на гранях Re(1010) і W(112) зумовлені різним вкладом обмінної складової у загальну енергію зв'язку адатома з поверхнею. Зменшення відносного вкладу обмінної складової енергії зв'язку адатомів Ho на грані Re(1010) в порівнянні з гранню W(112) свідчить, в свою чергу, про меншу роль d-подібних поверхневих електронних станів на грані Re(1010) у взаємодії адатомів.

- [1] Ю.С.Ведула, В.К.Медведев, А.Г.Наумовец, В.Н.Погорельый. Адсорбция лантана на грани (112) вольфрама // *УФЖ*, **22(11)**, сс. 1826-1834 (1977).
- [2] Ф.М.Гончар, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Я.Б.Лозовый, Г.В.Бабкин. Адсорбция гадолиния и диспрозия на грани (112) монокристалла вольфрама // *ФТТ*, **29(9)**, сс. 2833-2836 (1987).
- [3] Ф.М.Гончар, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, В.В.Савичев. Адсорбция гольмия на грани (112) монокристалла вольфрама // *ФТТ*, **31(6)**, сс. 249-251 (1989).
- [4] В.К.Медведев, Т.П.Смерека, С.И.Степановский, Ф.М.Гончар. Адсорбция тербия и самария на грани (112) кристалла вольфрама // *УФЖ*, **37(7)**, сс.1053-1057 (1992).
- [5] Ф.М.Гончар, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Г.В.Бабкин. Структура пленок гольмия на грани (112) кристалла вольфрама // *Поверхность*, **2**, сс. 147-150 (1991).

- [6] Я.Б.Лозовый, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Б.М.Палюх, Г.В.Бабкин. Адсорбция лантана на грани (112) кристалла молибдена // *ФТТ*, **24(7)**, С.2130-2134 (1982).
- [7] Ф.М.Гончар, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Г.В.Бабкин. Адсорбция диспрозия на грани (112) кристалла молибдена // *ФТТ*, **32(6)**, С. 1872-1875 (1990).
- [8] Я.Б.Лозовый, В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Г.В.Бабкин, Б.М.Палюх. Структура субмонослойных пленок лантана на грани (1010) рения // *ФТТ*, **26(4)**, С.1215-1216 (1984).
- [9] V.K.Medvedev, A.G.Naumovets, T.P.Smereka. Lithium adsorption on the (112) face of tungsten // *Surface Sci.* **34(2)**, pp. 368-384 (1973).
- [10] Т.Р. Smereka, I.M. Ubogyi, Ya.B. Losovyi. The role of electron structure of substrate in interaction of adsorbed atoms on furrow faces of transition metals // *Vacuum*, **46(5/6)**, pp. 429-432 (1995).
- [11] В.К. Никулин, Н.Д. Потехина. Эффект изменения валентного состояния атомов редкоземельных элементов при адсорбции на переходных металлах // *ФТТ*, **20**, сс. 3354-3357 (1978).
- [12] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*, Наукова думка, К. (1981).

Electronic-adsorption characteristics of holmium films, adsorbed on rhenium crystal (1010) face

L.P. Zadorozhnyj, S.I. Stepanovskyj, Z.V. Stasyuk

Lviv State University named by I. Franko, department of general physics, Ukraine, 79005, Lviv, Dragomanov str., 50

Using contact potential difference method the changes of work function Φ and binding energy q of holmium atoms, adsorbed on the rhenium crystal surface in wide adsorbate concentration and substrate temperature T intervals were investigated. It was shown that electronic adsorption properties of holmium films on Re(1010) are different from those of adsorption systems Ho-W(112) and Ho-Mo(112), in spite of in practice identical geometric structure of Re(1010), W(112) and Mo(112) surfaces. Experimental results are explained on the base of ideas about the role of exchange interaction in formation of total binding energy of adatom on surface and existence of partially filled surface electronic states, which define exchange interaction characteristics.