

УДК 539.23: 537.311

С. Степановський, З. Стасюк

Енергія зв'язку атомів рідкісноземельних елементів, адсорбованих на грані (100) кристала вольфраму

*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна*

За допомогою методу контактної різниці потенціалів досліджено енергію зв'язку q атомів Gd, Tb, Dy і Ho, адсорбованих на поверхні (100) монокристала вольфраму в субмоношаровій області концентрацій адсорбату. Експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму при тиску активних складових залишкових газів нижчому за 5×10^{-9} Па. Експериментальні дані пояснено на основі погляду про переважаючу роль обмінної взаємодії у формуванні сумарної енергії зв'язку. Характеристики обмінної взаємодії визначаються особливостями електронної будови адатомів, зокрема ступенем заповнення 4f-рівня адсорбованого рідкісноземельного атома. Висловлюється думка про можливість реалізації проміжної валентності адатомів у досліджених системах.

Ключові слова: енергія зв'язку, рідкісноземельні елементи, теплота адсорбції, поверхня перехідних металів.

Стаття постуила до редакції 07.08.2002; прийнята до друку 23.10.2002.

I. Вступ

Відомо, що плівки рідкісноземельних елементів (РЗЕ), адсорбованих на окремих гранях перехідних металів, зокрема вольфраму, мають високу термічну стабільність [1-8]. Висока термостабільність плівок РЗЕ на цих поверхнях зумовлена сильною обмінною взаємодією адатомів, характеристики якої в значній мірі залежать як від атомної структури і хімічної природи підкладки, так і від електронної структури атомів РЗМ у вільному стані. У вільному стані більшість атомів РЗЕ двохвалентні і мають електронну конфігурацію $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2$, крім La, Ce, Gd і Lu ($[\text{Xe}] 4f^n 5d6s^2$), які є трьохвалентними. Метали РЗЕ в конденсованому стані трьохвалентні, крім Eu і Yb, у яких 4f-рівень знаходиться близько до рівня Фермі. В роботі [9] було зроблено припущення, що при адсорбції на поверхнях перехідних металів атоми РЗЕ можуть переходити з двохвалентного в трьохвалентний стан або мати проміжну валентність залежно від кількості адсорбату в межах моношарового покриття. Енергія зв'язку атома з поверхнею в цьому випадку буде залежати від енергії переходу атомів РЗЕ з двохвалентного у трьохвалентний стан. В [5] при дослідженні адсорбції атомів РЗЕ на грані (112) вольфраму експериментально було виявлено, що початкова теплота адсорбції атомів рідкісноземельних елементів, в електронній структурі яких у вільному стані наявний електрон на 5d-оболонці, є значно

більшою, ніж у елементів, в електронній структурі яких такий електрон відсутній. Величина початкової теплоти адсорбції останніх корелює з енергією переходу атомів РЗЕ з двохвалентного у трьохвалентний стан. Автори [6] вважають, що у цьому випадку адатоми РЗЕ при малих покриттях мають проміжну валентність.

Отже, атоми РЗЕ при адсорбції на поверхнях перехідних металів можуть знаходитися в різних валентних станах. Причому валентність адатомів РЗЕ буде залежати від електронної структури поверхні, зокрема від різниці енергій 4f-рівня адсорбованого атома і рівня Фермі підкладки. З цієї точки зору цікаво вивчити вплив електронної структури атомів РЗЕ на їх енергію зв'язку з поверхнею для інших граней перехідних металів. З цією метою ми досліджували адсорбцію атомів Gd, Tb, Dy і Ho на грані (100) монокристала вольфраму в субмоношаровій області покриття адсорбату.

II. Експеримент

Дослідження проводили у скляних надвисоковакуумних приладах. У якості досліджуваного зразка нами використана поверхня монокристала вольфраму розмірами $10 \times 5 \times 0,6$ мм³, орієнтована паралельно грані (100) з точністю 10°. Знегаження зразка проводили шляхом довготривалого прогріву його при температурі

2000 К в умовах надвисокого вакууму. Для очищення від домішок вуглецю кристал витримували в атмосфері кисню (парціальний тиск $1 \cdot 10^{-4}$ Па) при температурі зразка 1800 К і здійснювали короткочасні періодичні спалахи при 2200 К. Джерелами адсорбатів були кусочки рідкісноземельних металів чистотою 99,99 %, поміщені в танталові тиглі, попередньо ретельно знегажені у надвисокому вакуумі при температурах, що значно перевищували робочі температури тиглів. Адсорбати очищували тривалим знегажуванням і тренуванням їх при робочих температурах. Для стабілізації потоків адсорбатів використовували високостабілізовані джерела живлення спіралей розжарення тиглів. Напилення адсорбатів проводили з розплавленого (Gd, Tb) і твердого (Dy, Ho) станів металів.

Зміни роботи виходу поверхні при адсорбції рідкісноземельних елементів вимірювали методом контактної різниці потенціалів за зсувом вольт-амперних характеристик електронного прожектора з вольфрамовим катодом в гальмівному полі зразка.

Теплоту адсорбції вимірювали методом ізобар адсорбції. Для цього вимірювали залежність рівноважної роботи виходу кристала ϕ від його температури при постійному потоці N атомів рідкісноземельних елементів на його поверхню. Потім криві $\phi(T)_N$ перераховували в ізобари адсорбції $n(T)_N$. При цьому концентрацію адсорбованих атомів на поверхні визначали з відомих концентраційних залежностей роботи виходу адсорбційних систем Gd, Tb, Dy, Ho-W(100) [1,2].

Залежності $q(n)$ розраховували з рівняння теорії абсолютних швидкостей реакції [10].

$$q(n) = \kappa \ln \frac{v n}{N},$$

де κ – постійна Больцмана, v – частотний множник. Температуру зразка вимірювали WRe5-WRe20 термомпарою і мікропірометром ВИМП-005.

Точність визначення q в наших дослідах була $\sim 0,1$ еВ. Відносні зміни теплоти адсорбції реєстрували з точністю 0,02-0,03 еВ. Тиск активних до адсорбції компонент залишкових газів під час проведення експериментів не перевищував $5 \cdot 10^{-9}$ Па.

III. Результати і обговорення

На рис. 1 представлені залежності теплоти адсорбції атомів Gd, Tb, Dy і Ho, адсорбованих на поверхні (100) вольфраму, від абсолютної концентрації адатомів. Криві $q(n)$ мають складний вигляд. З ростом покриття адсорбату від нульового і аж до оптимальних покриттів (при яких реалізується мінімум роботи виходу адсорбційної системи) теплота адсорбції усіх досліджених РЗЕ зменшується незначно, що свідчить про існування значних сил взаємодії адатомів, що мають притягальний характер. Помітне зменшення теплоти адсорбції спостерігається при покриттях, вищих за оптимальне. Ці зміни можуть бути викликані відштовхуванням між адатомами при, безпосередньому перекритті електронних оболонок адатомів внаслідок

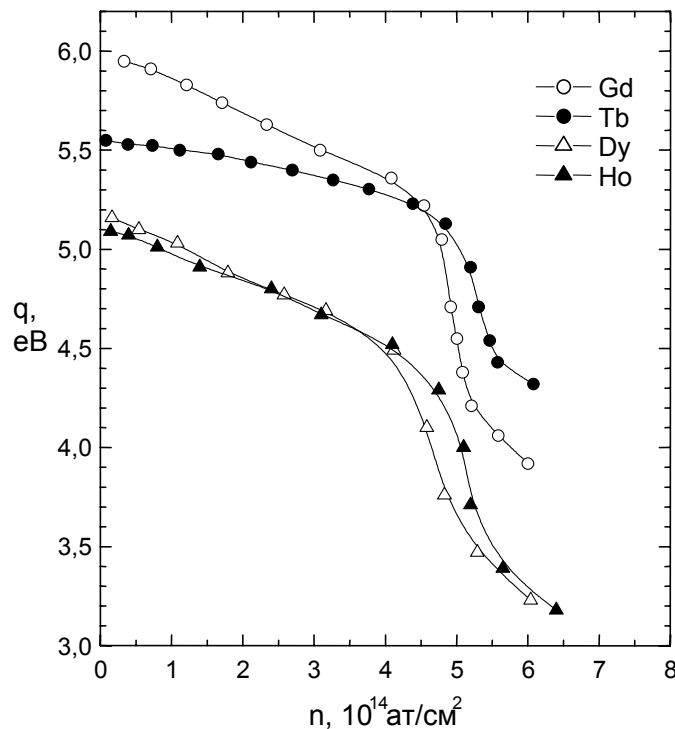


Рис. 1. Концентраційні залежності теплоти адсорбції атомів Gd, Tb, Dy і Ho, адсорбованих на грані (100) вольфраму.

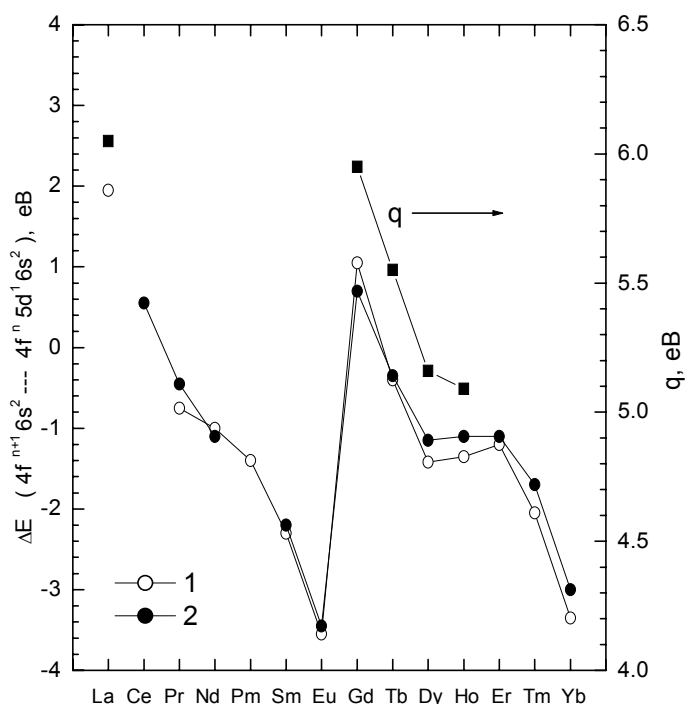


Рис. 2. Енергетичне положення 4f-рівня відносно 5d-рівня у вільних атомах рідкісноземельних елементів (1) та відносно рівня Фермі у трьохвалентному металі (2) [12, 13]. (3) – початкові теплоти адсорбції атомів La [8], Gd, Tb, Dy і Ho, адсорбованих на грані (100) вольфраму.

стискування плівки в міру росту концентрації. З дальшим збільшенням концентрації адатомів теплота адсорбції прямує до значення теплоти сублімації відповідного елемента. Ступінь іонізації атомів РЗЕ, адсорбованих на поверхні вольфраму, є незначним у порівнянні з атомами лужних та лужноземельних елементів [11], а, отже, вклад іонної складової в загальну енергію зв'язку атома з поверхнею буде також меншим. Однак теплоти адсорбції атомів РЗЕ у порівнянні з лужними і лужноземельними елементами на тих самих гранях вольфраму значно вищі. Тому великі значення теплоти адсорбції при покриттях, близьких до нульового, а також характер залежності q від концентрації адатомів свідчать про вирішальну роль непрямой обмінної взаємодії адатомів через електронну систему підкладки в утворенні адсорбційного зв'язку адатома з поверхнею.

З рис. 1 видно також, що теплоти адсорбції атомів РЗЕ з різною електронною структурою суттєво відрізняються. В [9] було висловлено припущення, що при адсорбції атомів РЗЕ на перехідних металах повинні проявлятися ефекти переходу електронів з 4f- на 5d-оболонку, як і при

утворенні трьохвалентного металу відповідного елемента. Енергії таких переходів для елементів з різною електронною структурою суттєво відрізняються. Затрата енергії на ці переходи веде до послаблення хімічних зв'язків і до зменшення теплоти адсорбції відповідних елементів. На рис. 2 наведені початкові теплоти адсорбції q_0 атомів РЗЕ і енергії переходів електронів з 4f- на 5d-оболонку ΔE при утворенні трьохвалентного металу. Спостерігається чітка кореляція величин q_0 та ΔE . Однак, початкові теплоти адсорбції q_0 атомів РЗЕ на грані (100) вольфраму відрізняються менше, ніж їх теплоти сублімації [9]. Такий факт, як і автори [6], ми пояснюємо тим, що атоми РЗЕ при адсорбції на поверхнях перехідних металів можуть знаходитися в станах з проміжною валентністю.

Степановський С.І. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри загальної фізики;

Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики.

- [1] В.К. Медведев, Т.П. Смерека, С.И. Степановский и др. Адсорбция тербия и гадолиния на грани (100) кристалла вольфрама. // *ФТТ*, **33**(12), сс. 3623-3626 (1991).
- [2] Т.П. Смерека, С.И. Степановський, Ф.М. Гончар, Р.Р. Каменецкий. Електронно-адсорбційні властивості плівок гольмію на грані (100) кристалла вольфраму. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Фіз.*, сс. 107-111 (1993).
- [3] N. Oslemzadeh, S.D. Barrett, J. Ledieu and E. Cox. A c(2x2) structure of Dy on W(100) with high thermal stability. // *Surface Science Letters*, **513**(2), pp. L425-L429 (2002).

- [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 и др. Адсорбция гадолиния и диспрозия на грани (112) монокристалла вольфрама. // *ФТТ*, **29**(9), сс.2833-2836 (1987).
- [6] 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).
- [7] J. Kolaczkiwicz and E. Bauer. The adsorption of europium and terbium on the tungsten (211) surface. // *Surface Science*, **154**, pp.357-370 (1985).
- [8] М.С. Гупало, В.К. Медведев, Т.П. Смерека и др. Адсорбция лантана на грани (100) монокристалла вольфрама. // *ФТТ*, **19**(10), сс.2955-2959 (1977).
- [9] В.К. Никулин, Н.Д. Потехина. Эффект изменения валентного состояния атомов редкоземельных элементов при адсорбции на переходных металлах. // *ФТТ*, **20**(11), сс.3354-3357 (1978).
- [10] С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакций*. ИЛ, М., (1948).
- [11] С.І. Степановський, Т.П. Смерека, М.С. Гупало і ін. Електронний стан атомів тербію, адсорбованих на вольфрамі. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. Електронні процеси в твердих тілах*. **21**, сс.99-102 (1987).

S. Stepanovskyy, Z. Stasyuk

The Binding Energy of Rare-Earth Elements Adsorbed on the (100) Tungsten Crystal Face

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department,
50 Drahomanov St., Lviv, 79005, Ukraine*

The contact potential method was used to investigate the binding energy q of Gd, Tb, Dy and Ho atoms adsorbed by W(100) single crystal face in submonolayer adsorbate concentration n . The experiment was performed under ultrahigh vacuum conditions (the pressure of active gas components was less than 5×10^{-9} Pa). Experimental results were explained on the base ideas about prevail role of exchange interaction in the total binding energy formation. The exchange interaction characteristics were defined by adsorbed atoms electronic structure particularities, separately by the degree of adsorbed rare-earth atom 4f-state filling. It was expected the intermediate valence states of adsorbed atoms could be realized in the investigated systems.