

УДК 539.234+541.183.5

© 1990

АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ГОЛЬМИЯ НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

С. А. Шакирова, М. А. Шевченко

Методом автоэлектронной микроскопии в условиях сверхвысокого вакуума исследовано изменение работы выхода основных граней монокристалла вольфрама в зависимости от абсолютных концентраций адатомов гольмия при температуре подложки 77 К. Различные предельные значения работ выхода на разных гранях свидетельствуют о важной роли поверхности подложки в процессе формирования и роста адслоев гольмия. В пределе нулевого покрытия определены дипольные моменты адатомов гольмия на всех исследованных гранях вольфрама. Обнаружено влияние температуры формирования адслоя гольмия на работу выхода системы Но—грани W, приводящее к увеличению эмиссионной способности адсистемы с ростом температуры подложки.

Интерес к изучению тонких пленок за последние годы не уменьшается, и это связано в первую очередь с широким использованием тонких пленок в различных электронных приборах. Известно, что свойства тонких пленок могут существенно отличаться от свойств массивного материала, так как именно в тонких пленках, кроме свойств адсорбируемого вещества, проявляется роль подложки-адсорбента (ее совершенство, химическая природа и пр.) и условий формирования пленки (температура подложки, скорость осаждения, окружающая среда и др.). Эта особенность тонкопленочных покрытий создает возможность для расширения применения тонких пленок в технике.

Пленки редкоземельных металлов (РЗМ) в силу различных обстоятельств исследованы значительно меньше по сравнению с другими металлопленочными системами. Кроме того, исследование адсорбции атомов РЗМ на однотипных подложках дает уникальную возможность изучения взаимосвязи между электронной структурой атомов РЗМ и свойствами тонких пленок, так как с ростом атомного номера Z в атомах РЗМ происходит заполнение внутренней $4f$ -оболочки, которая защищена от внешних воздействий одинаковыми оболочками $5s^2$ и $5p^6$. Именно особенности электронного строения РЗМ обуславливают многие уникальные, а иногда даже и экзотические физические и химические свойства этих металлов и соединений на их основе.

В настоящей работе в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-9} — 10^{-10} Па) исследовано изменение работы выхода ϕ нескольких граней монокристалла W ((011), (112), (111), (113) и (023)) при адсорбции на них одного из представителей РЗМ иттриевой подгруппы гольмия в зависимости от концентрации и в широком интервале температур подложки. Метод автоэлектронной микроскопии, использованный нами, позволил провести исследование на пяти разных как по потенциальному рельефу, так и по исходным работам выхода участках поверхности автокатода в одинаковых экспериментальных условиях, что дало возможность корректно сравнивать полученные экспериментальные результаты.

Нами использован отпаянный вариант автоэлектронного микроскопа с зондовым отверстием. Наличие металлического сильфона позволяло выводить эмиссию с любой интересующей нас части поверхности острия

в зондовое отверстие. При этом следует отметить, что в данном варианте речь идет о подложках, структура которых близка к совершенным в атомном масштабе граням монокристалла, что позволяет исследовать влияние подложки при адсорбции на ней атомов Но на характеристики тонких пленок.

Использованный в качестве адсорбата Но — вакуумный дистиллят, чистота которого 99.96 %. Работу выхода отдельных граней W и покрытой адсорбатом поверхности определяли сравнением наклонов прямых Фаулера—Нордгейма для всего эмиттера ($\bar{\phi}_W = 4.5$ эВ) и чистой или покрытой адсорбатом грани. Обработку вольт-амперных характеристик проводили методом наименьших квадратов на машине ДЗ-28, погрешность определения $\phi \pm 0.05$ эВ.

Абсолютные концентрации адатомов n определяли с помощью кварцевых микровесов с учетом ориентации граней монокристалла вольфрама относительно потока адсорбата [1, 2].

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости изменения ϕ для пяти граней W при температуре подложки $T = 77$ К. Практически все кривые $\phi(n)$ немонотонны, наиболее ярко немонотонность выражена для плотноупакованных граней (011) и (112) (кривые 1, 2), для которых после глу-

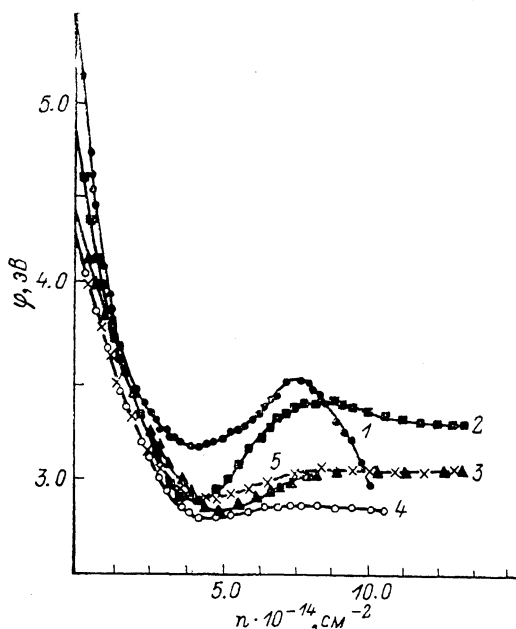


Рис. 1. Зависимости работы выхода ϕ граней монокристалла вольфрама от абсолютных концентраций n адатомов гольмия при температуре подложки 77 К. 1 — (011), 2 — (112), 3 — (111), 4 — (023), 5 — (113).

бокого минимума наблюдается максимум («горб») и лишь затем плато. Для ступенчатых граней (113) и (023) и «рыхлой» грани (111) зависимости $\phi(n)$ представляют собой классические кривые, характерные для электроположительных адсорбатов. Так как при $n \approx 7.5 \cdot 10^{14}$ ат./см² на ступенях, окружающих грань (011), начинается образование так называемых «воротников» (с ростом n они разрастаются и постепенно захватывают всю грань (011)), которые являются объемными образованиями, что подтверждается аномальным уменьшением ϕ из-за локального усиления электрического поля в области концентраций $n > 7.7 \cdot 10^{14}$ ат./см² (кривая 1), то получить значение $\phi_{пл.}$, соответствующее монослойному покрытию, нам не удалось. Этот факт говорит о характере роста пленки Но на этой грани монокристалла W: создав в области $n \approx 7.5 \cdot 10^{14}$ ат./см² практически монослойное покрытие, последующие адатомы за счет уменьшения связи с подложкой и увеличения, по-видимому, латерального взаимодействия создают трехмерные кристаллиты.

На грани (112) (кривая 2) концентрация адатомов на «горбе» на кривой $\phi(n)$ соответствует уплотненному монослою с ГПУ-структурой грани (0001) Но, формирующейся параллельно грани (112) W ($n \approx 9 \cdot 10^{14}$ ат./см²), что также было отмечено в [3] при исследовании адсорбции атомов Тб на грани (112) W. То, что характерным точкам на кривых $\phi(n)$ (ϕ_{min} , $\phi_{горб}$, $\phi_{пл.}$) для разных граней W соответствуют свои отличающиеся концентрации адатомов Но, то, что форма каждой из кривых отличается от

других, то, что значения φ в характерных точках кривых различны друг от друга (так, например, максимальная разница в значениях φ_{\min} для кривых на рис. 1 составляет ~ 0.4 эВ, а в значениях φ_{\max} 0.45 эВ) — все это демонстрирует различие адсорбционных свойств разных граней, т. е. работа выхода системы Но-грани W структурно-чувствительна, зависит от типа грани. При этом следует отметить, что роль подложки проявляется в области субмонослойных и сохраняется в области монослойных покрытий. Вероятно, при этой температуре подложки ($T=77$ К) реализуется псевдоморфный рост адслоев Но на разных гранях W, т. е. формируется адслой, параметры структуры которого близки к параметрам решетки подложки.

Скорость изменения φ на начальных участках кривых $\varphi(n)$ различна на разных гранях W и максимальна для наиболее плотноупакованной грани (011), обладающей наибольшей работой выхода. Определенные в пределе нулевого покрытия дипольные моменты μ адатомов Но на гранях (011), (112) и (111) W приведены на рис. 2. Величины $\mu_{n \rightarrow 0}$ для ступенчатых граней (113) и (023) в пределах погрешности эксперимента совпали с величиной начального дипольного момента для грани (111), т. е. оказались равными $\sim 2.0 D$. Наряду с μ для адатомов Но на рис. 2 приведены

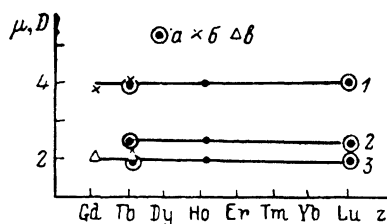


Рис. 2. Зависимости начальных дипольных моментов μ адатомов РЗМ иттриевой подгруппы на гранях (011) (1), (112) (2) и (111) (3) W от атомного номера элементов Z.

$a - [^*], b - [^*], \delta - [^*]$.

начальные дипольные моменты для других РЗМ в адсорбированном состоянии на соответствующих гранях W: Tb и Lu на гранях (011), (112) и (111), полученные методом автоэлектронной микроскопии нами [4]; Gd и Tb на гранях (011) [5] и (111) [6], полученные другими авторами на больших монокристаллических подложках из измерений φ методом контактной разности потенциалов и n по дифракционным картинам. Следует отметить, что величины $\mu_{n \rightarrow 0}$ адатомов Tb и Lu на ступенчатых гранях (113) и (023) [4] также совпадают с начальным дипольным моментом адатомов Но на этих гранях.

Обращает на себя внимание независимость величин μ от Z . Гольмий — редкоземельный элемент, имеющий в свободном состоянии электронную конфигурацию $[Xe] 4f^9 6s^2$ ($[Xe]$ — электронная конфигурация атома Xe), в свободном состоянии двухвалентен, как и большинство атомов РЗМ, за исключением La, Gd и Lu, которые наряду с двумя валентными s -электронами имеют еще один электрон на $5d$ -уровне и, таким образом, оказываются трехвалентными. В металлическом же состоянии, как и большинство РЗМ, Но трехвалентен. Исключения составляют Eu и Yb, которые двухвалентны. Несмотря на различные электронные конфигурации в атомном состоянии атомов Gd, Tb, Ho и Lu, начальные дипольные моменты на однотипных гранях W оказались одинаковыми в пределах погрешности эксперимента. Этот экспериментальный факт подтверждает высказанное в [7] предположение о возможном изменении валентного состояния атомов РЗМ при адсорбции на поверхности переходных металлов за счет $f \rightarrow d$ электронного перехода. Таким образом, можно предположить, что атомы Но на поверхности разных граней изменяют свое валентное состояние по сравнению со свободным и переходят в трехвалентное состояние.

Уже первые эксперименты с редкоземельными адсорбатами и их аналогами Sc и Y [8-11] показали, что отжиг слоев или повышение температуры подложки, при которой происходит рост адслоя, приводят к тому, что температурные зависимости изменения φ от покрытия носят необыч-

ный, нетривиальный характер, не присущий другим металлопленочным системам. Поскольку температура подложки является одним из существенных факторов, оказывающих влияние на процессы роста тонких пленок, нами также были проведены исследования влияния температуры подложки на характер изменения φ адсистемы Но-грани W. Нижний предел $T = 77$ К, когда можно предполагать, что подвижность адатомов Но практически отсутствует, а верхний ~ 1000 К, когда подвижность адатомов достаточна для достижения термического равновесия с поверхностью адсорбента, но испарения атомов Но еще не происходит. Верхний предел температуры формирования адслоя был определен из исследований термической устойчивости пленки Но на всех гранях W, за исключением грани (011), на которой такого рода исследования затруднены в силу специфики автоэмиссионной методики. Пленки Но на всех гранях устойчивы к испарению вплоть до $T \approx 1400$ К.

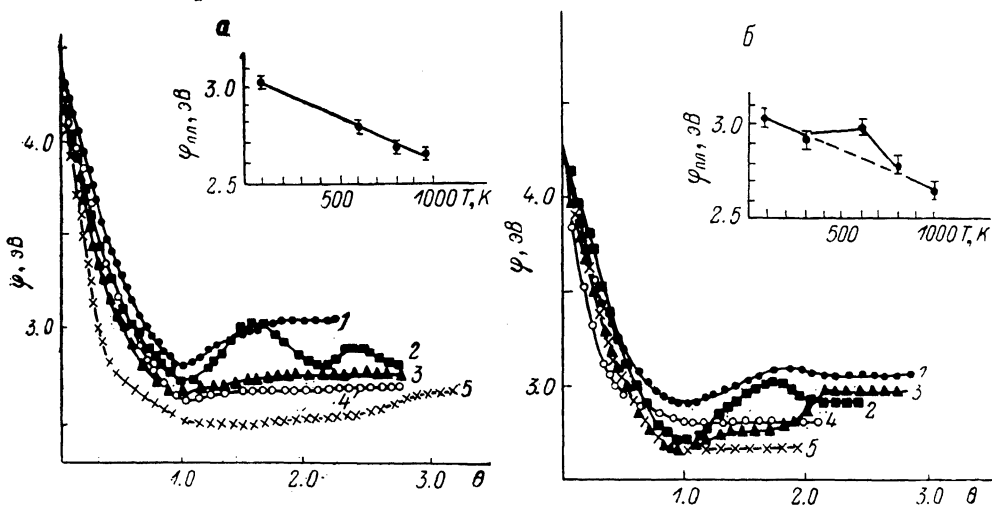


Рис. 3.

Для иллюстрации на рис. 3 приведены зависимости изменения φ от степени покрытия θ при разных температурах подложки для граней (111) (a) и (113) (б) W: 1 — 77, 2 — 300, 3 — 640, 4 — 800, 5 — 960 К. Покрытия θ приведены в условных монослоях: за $\theta=1$ принимали покрытие, соответствующее минимальной работе выхода системы. Слои гольмия при повышенных температурах подложки получали папылением порция за порцией на «подогреваемую» подложку, измерения работы выхода проводили при $T=300$ К. Видно, что φ адсистемы заметно зависит не только от концентрации адсорбированных атомов Но (рис. 1), но и от T подложки: с ростом T изменяется не только форма кривых $\varphi(\theta)$, но и абсолютные значения φ в характерных точках кривых (φ_{min} и $\varphi_{пл}$), которые изменяются в сторону меньших значений, что отражено на вставках к рис. 3, а, б. Такой характер изменения характерен в большей или меньшей степени для всех исследованных граней W, кроме (011), на которой, как отмечалось выше, такие исследования затруднены. Излом на зависимости $\varphi(T)$ на вставке рис. 3, б, по-видимому, является отражением изменения механизма роста пленки Но при этой температуре и соответствует переходу к росту монокристаллической пленки Но на этой грани W. Это предположение находится в согласии с исследованиями условий роста монокристаллов некоторых РЗМ (Gd, Dy), имеющих ГПУ-структуру на ОЦК-кристалле вольфрама [12, 13]. Структура грани (111) W, будучи самой «рыхлой», не способствует такому механизму роста пленки Но. Таким образом, температура подложки в случае адсорбции атомов РЗМ (см. также [14–16]) оказывается одним из важнейших факторов, влияющих на характеристику тонких пленок РЗМ уже в области субмоно-

слоистых покрытий, и распространяется на монослойные покрытия, улучшая их эмиссионную способность на исследованных гранях. Это может быть связано как со структурными изменениями в адслое под влиянием температуры подложки, так и с возможной реконструкцией подложки, вызванной присутствием такого химически активного адсорбата, как атомы РЗМ, которые образуют с W сильную связь. При определенных условиях и на некоторых гранях следует учитывать возможность эпитаксиального роста монокристаллических пленок Ho.

Небезынтересно отметить, что наблюдавшееся влияние температуры подложки на φ адслоя на гранях вольфрама характерно и для изменения работы выхода для всей поверхности эмиттера $\bar{\varphi}$. На рис. 4 приведена температурная зависимость $\bar{\varphi}_{пл}$. Видно однозначно выраженное уменьшение средней работы выхода, а разница $\bar{\varphi}_{пл}$ между минимальной и максимальной температурами составляет 0.25 эВ.

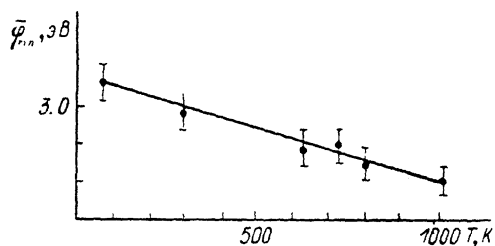


Рис. 4. Зависимость средней работы выхода на плато $\bar{\varphi}_{пл}$ системы Ho—W от температуры подложки.

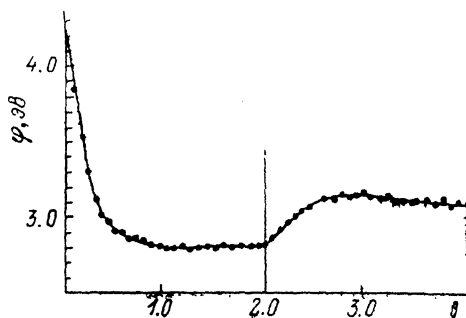


Рис. 5. Изменение работы выхода φ граней (113) W от степени покрытия адатомами Ho при $T=800$ К.

Вертикальная линия — начало подпыления Ho на термически равновесный адслой Ho при $T=77$ К, вертикальная стрелка вниз — прогрев полученного слоя при $T=960$ К.

Таким образом, в силу специфики автоэмиссионной методики, когда весь набор граней одного кристалла соседствует друг с другом, отличаясь друг от друга адсорбционными характеристиками, и когда повышение температуры подложки может приводить к перераспределению адсорбата между различными участками поверхности монокристалла вольфрама или (и) уходу (миграции) на конусе острия, изменения $\bar{\varphi}$, φ_{min} и $\varphi_{пл}$ для всего кристалла и большинства граней свидетельствуют о том, что перераспределения и ухода адатомов гольмия не происходит с повышением температуры подложки, а происходит изменение адсорбционного состояния пленки. В этом смысле интересны эксперименты по подпылению адатомов гольмия на пленку гольмия, полученную при других условиях, или прогрев пленки Ho, сформированной при температурах 77 или 300 К, до более высокой температуры подложки. На рис. 5 приведена зависимость φ (θ) для пленки Ho, полученной при $T=800$ К с последующим подпылением при $T=77$ К, которое сопровождается возрастанием работы выхода системы на 0.3 эВ (при этом на автоэмиссионном изображении Ho на пленке Ho ведет себя как электроотрицательный адсорбат: наблюдается потемнение со стороны преимущественного попадания адатомов Ho). Прогрев этой пленки при $T=960$ К приводит к резкому уменьшению φ на 0.4 эВ. Все температурные изменения работы выхода адсистемы необратимы, и, по-видимому, каждой температуре подложки соответствует свое особое состояние адпленки, характеризующееся своим значением работы выхода.

- [1] Воронин В. Б. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 8. С. 2242—2246.
- [2] Шредник В. Н., Снежко Е. В. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 5. С. 1501—1510.
- [3] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2—3. P. 357—370.
- [4] Шевченко М. А., Шакирова С. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 29—32.
- [5] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1986. V. 175. N 3. P. 487—507.
- [6] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Степановский С. И., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3541—3544.
- [7] Никулин В. К., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3354—3357.
- [8] Воронин В. Б., Наумовец А. Г. // Укр. физ. журн. 1968. Т. 13. № 8. С. 1389—1393.
- [9] Воронин В. Б., Наумовец А. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1971. Т. 35. № 2. С. 355—358.
- [10] Палюх Б. М., Якивчук А. И. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 1. С. 189—194.
- [11] Палюх Б. М., Смерека Т. П. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 776—779.
- [12] Ciszewski A., Melmed A. J. // Surf. Sci. 1982. V. 145. N 1. P. L471—L474.
- [13] Ciszewski A., Melmed A. J. // J. Crystal Growth. 1984. V. 69. N 1. P. 253—259.
- [14] Шевченко М. А., Шакирова С. А., Савицкий Е. М., Чистяков О. Д. // Тез. докл. XIX Всес. конф. по эмиссионной электронике. Ташкент, 1984. С. 47.
- [15] Филатова О. В., Шевченко М. А., Шакирова С. А., Чистяков О. Д., Савицкий Е. М. // Тез. докл. XIX Всес. конф. по эмиссионной электронике. Ташкент, 1984. С. 48.
- [16] Шакирова С. А., Шевченко М. А., Каяндер Е. А. // Тез. докл. Всес. конф. «Диагностика поверхности» (г. Каунас). Черногловка, 1986. С. 7.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 апреля 1989 г.