

Электронные состояния субмонослойных пленок диспрозия, адсорбированных на поверхности W(100)

© О.А. Панченко, С.В. Сологуб, Б.В. Стеценко, А.И. Щуренко

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 22 июня 2001 г.)

С помощью метода обращенной фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением исследованы незаполненные электронные состояния субмонослойных пленок диспрозия, адсорбированных на поверхности W(100). Показано, что энергетическое положение пика 1.7 eV не зависит от угла падения электронов на поверхность кристалла. Эта особенность связана с переходами электронов на $4f$ -состояние Dy, расположенное выше уровня Ферми. Изменение энергетического положения этого пика при увеличении концентрации адсорбированного диспрозия коррелирует с изменением работы выхода, что указывает на связь дипольного момента адатомов с их диполь-дипольным взаимодействием.

Первоначально субмонослойные покрытия лантанидов на поверхности вольфрама и молибдена исследовались для разработки высокотемпературных катодов с низкой работой выхода [1,2]. Дальнейшие исследования проводились с целью выяснения причин изменения работы выхода разных граней подложки при адсорбции на них атомов редкоземельных металлов (РЗМ), структуры адсорбированных слоев и роли $4f$ -оболочки РЗМ [3–7].

Из теоретических и экспериментальных работ известно, что при адсорбции на вольфраме происходит переход двухвалентных лантанидов в трехвалентное состояние. В этом случае к двум валентным s -электронам добавляется d -электрон, перешедший с f -оболочки. Вследствие этого перехода электронов основное состояние РЗМ остается незаполненным и расположенным выше уровня Ферми. Из-за изолированности f -оболочек от внешних возмущений этот уровень существует как остовный уровень, а его положение относительно уровня Ферми определяется взаимодействием с подложкой и атомами адсорбата между собой.

В настоящей работе приведены результаты исследования энергетического положения f -состояния над уровнем Ферми субмонослойных покрытий Dy на грани W(100) методом обращенной фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

1. Методы исследования

Экспериментальные результаты получены измерением спектров в изохромат моде. Электроны с энергией E_{kin} падают на образец под определенным углом относительно нормали к поверхности. В спектре регистрируется интенсивность эмиттированных фотонов фиксированной энергии (изохромат) при сканировании E_{kin} .

Фотонный спектрометр, аналогичный описанному в работе [8], содержал электронный множитель с окном из CaF₂. Максимальная эффективность приемника при 9.8 eV, полоса пропускания 0.6 eV.

Очистка образца W(100) от примесей углерода выполнялась по стандартной методике отжига в разреженной

атмосфере кислорода. Очистка поверхности производилась вспышкой до $T \approx 2500$ К. Источник диспрозия изготавливался из полоски тантала, предварительно обезгаженного в вакууме при температуре выше рабочей. В углубление полоски приваривался кусочек диспрозия объемом 1 mm³. Чистота адсорбата составляла 99.99%. При напылении адсорбата образец находился при комнатной температуре. Остаточное давление в вакуумной камере составляло 10⁻¹¹ Торг.

2. Результаты и их обсуждение

Серия спектров изохромат обращенной фотоэлектронной эмиссии (ОФЭ) системы Dy–W(100), полученная при нормальном падении электронного пучка и различных концентрациях адсорбата, показана на рис. 1. Видно, что спектр атомно чистой поверхности W(100) содержит широкий пик, расположенный приблизительно на 4.4 eV выше уровня Ферми. Этот пик связан с электронными переходами на объемные незаполненные состояния вольфрама [9]. С возрастанием поверхностной концентрации Dy уменьшается амплитуда основного пика, появляются особенности на его склонах и сглаживается минимум при 7 eV. Заметные различия в спектрах чистой поверхности вольфрама и с напыленным адсорбатом появляются при 0.1 монослоя (ML) диспрозия.

Ввиду небольшой величины изменений в спектре ОФЭ при напылении диспрозия, что связано с малой вероятностью радиационных переходов на $4f$ -уровни при энергии фотонов 9.8 eV, было произведено разложение спектров на бесструктурный фон и лоренцовские пики. Бесструктурный фон аппроксимирован линейной функцией. Пример такого разложения спектра ОФЭ при плотности покрытия 0.6 ML приведен на рис. 2 (пунктирные линии) для нормального падения электронов. Помимо пика, связанного с переходом электронов в зонные состояния (4.4 eV), существуют два типа с максимумом при 1.7 и 6.2 eV, связанные с адсорбированным Dy. Мы обсуждаем энергетическое положение с изменением степени покрытия лишь одного пика, энергия которого относительно

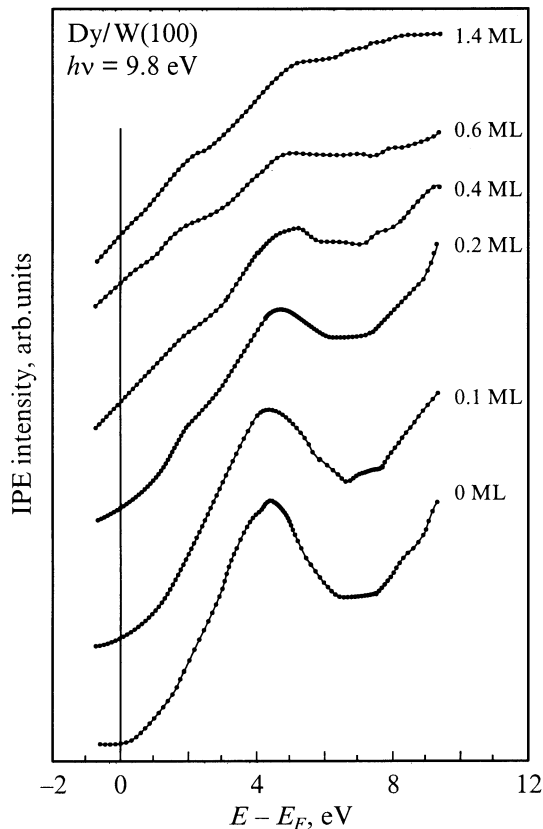


Рис. 1. Спектры ОФЭ поверхности W(100), покрытой адсорбированными пленками Dy различной концентрации, измеренные при нормальном падении электронов.

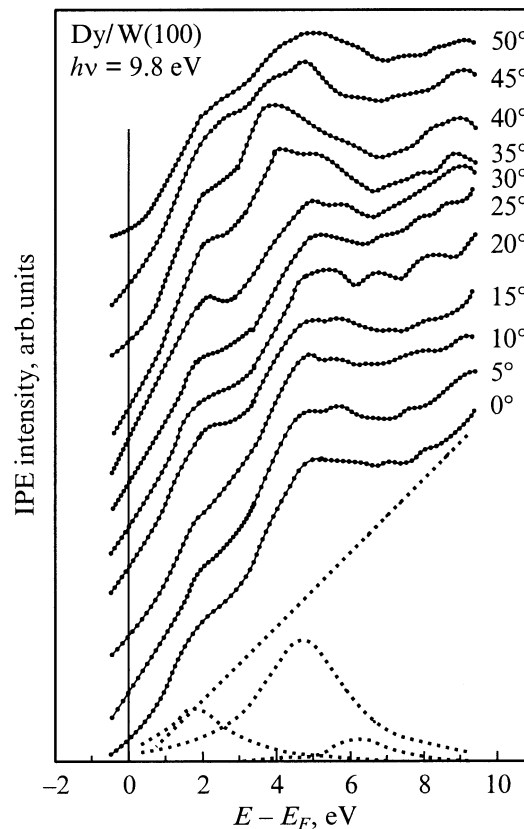


Рис. 2. Спектры ОФЭ поверхности W(100) ($\theta = 0.6$ ML Dy), измеренные при разных углах падения электронного пучка на подложку. В нижней части рисунка — разложенный на лоренцовские пики и линейный фон спектр ОФЭ, штриховая линия показывает изменение положения 4f-уровня Dy.

уровня Ферми равна 1.7 eV при $\theta = 0.6$ ML. Для выяснения природы наблюдавшихся пиков измерялась угловая зависимость спектров ОФЭ (рис. 2). Эксперимент показал, что энергетическое положение пика 1.7 eV не зависит от угла падения электронного пучка на поверхность, т. е. нет зависимости от тангенциальной составляющей импульса. Сравнение со схемой энергетических уровней атомарного диспрозия дает основание полагать, что эта особенность связана с переходами на основное 4f-состояние трехзарядного иона диспрозия ${}^6\text{H}_{15/2}$ [10].

На рис. 3 показано изменение положения и ширины этой особенности относительно уровня Ферми при увеличении концентрации атомов диспрозия на поверхности. Среднеквадратичная ошибка энергетического положения указана для одной из точек на рис. 3. Для ее вычисления было проведено разложение на пики и бесструктурный фон нескольких ОФЭ спектров, измеренных в одинаковых экспериментальных условиях. Отметим, что увеличение покрытия вплоть до половины монослоя приводит к приближению указанного уровня к уровню Ферми. Эта зависимость коррелирует с изменением работы выхода при изменении концентрации адсорбата (рис. 3). При дальнейшем увеличении концентрации диспрозия возрастает как работа выхода, так и энергия уровня. Согласно представлению об адсорбции электро-

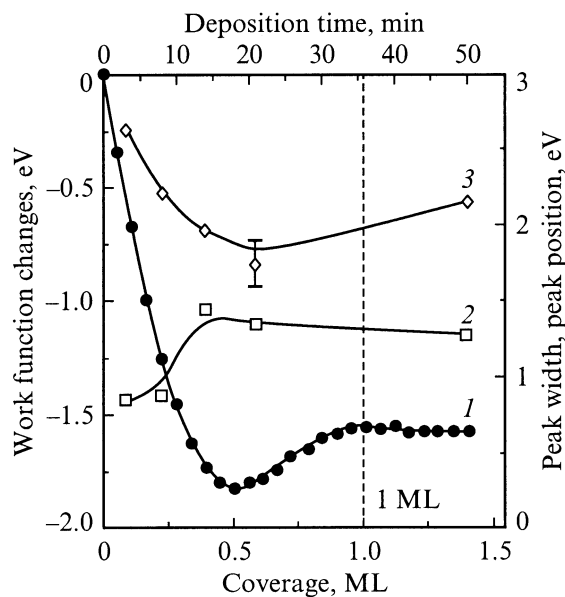


Рис. 3. Зависимость изменения работы выхода от концентрации атомов диспрозия (1), изменение ширины (2) и положения (3) 4f-уровня атомов Dy, адсорбированных на грани W(100).

положительных атомов [11], в области 0–0.5 монослоя происходит уменьшение дипольного момента адатомов за счет диполь-дипольного взаимодействия. Этот процесс предполагает уменьшение расстояния между адатомами и поверхностью и может привести к смещению $4f$ -уровня Ду в сторону уровня Ферми. Дополнительным аргументом в пользу такого вывода является увеличение ширины уровня (рис. 3). Действительно, с приближением адатома к поверхности металла возрастает вероятность перехода электрона из $4f$ -состояния в объем подложки, что приводит к расширению уровней адатомов. Подобный механизм рассмотрен в работе [12].

В заключение отметим, что при адсорбции электроположительных элементов на поверхности W(100) методом ОФЭ с угловым разрешением также наблюдалась особенность плотности незаполненных состояний вблизи E_f [13,14]. Однако в отличие от системы Ду–W(100) она изменяет энергетическое положение в зависимости от угла падения электронного пучка, но сохраняет его при увеличении концентрации адсорбата на поверхности. Это отличие подчеркивает роль $4f$ -состояний РЗМ в процессе адсорбции.

Таким образом, выполненные исследования адсорбции диспрозия на грани вольфрама (100) методом обращенной фотоэлектронной спектроскопии позволили экспериментально обнаружить свободные (выше уровня Ферми) $4f$ -состояния диспрозия. Полученные данные подтверждают вывод об уменьшении дипольного момента адатомов из-за их диполь-дипольного взаимодействия. Для дальнейшего рассмотрения сдвигов $4f$ -состояний с изменением концентрации адсорбата необходимы теоретические оценки.

Список литературы

- [1] О.К. Кулгашев, С.Е. Рожков. В сб.: Редкоземельные металлы и сплавы / Под ред. Е.М. Савицкого, В.Ф. Терехова. Наука, М. (1971). С. 57.
- [2] Б.К. Медведев, Н.И. Ионов, Ю.И. Беляков. ФТТ **15**, 9, 2 620 (1973).
- [3] М.А. Шевченко, С.А. Шакирова. ФТТ **31**, 11, 29 (1989).
- [4] В.А. Плешков, С.А. Шакирова, Г.А. Румп. Поверхность. Физика, химия, механика **10**, 16 (1990).
- [5] В.К. Медведев, Т.П. Смерека, С.И. Степановский, Ф.М. Гончар, Р.Р. Каменецкий. ФТТ **33**, 12, 3 603 (1991).
- [6] В.А. Плешков, С.А. Шакирова, Г.А. Румп. Поверхность. Физика, химия, механика **4**, 34 (1991).
- [7] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer. Surf. Sci. **175**, 487 (1986).
- [8] N. Babbe, W. Drube, I. Schäfer, M. Skibowski. J. Phys. E: Sci. Instrum. **18**, 158 (1985).
- [9] A. Lamouri, I.L. Krainsky. Surf. Sci. **303**, 341 (1994).
- [10] К. Тейлор, М. Дарби. Физика редкоземельных соединений. Мир, М. (1974). 374 с.
- [11] Л.Б. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 126 (1977).
- [12] H. Ueba. Surf. Sci. **234**, 384 (1990).
- [13] A. Lamouri, I.L. Krainsky. Surf. Sci. **278**, 286 (1992).
- [14] A. Lamouri, I.L. Krainsky, A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. Phys. Rev. **B51**, 3, 1 803 (1995).