

УДК 539.211+541.183.5

©1993

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИСПРОЗИЯ НА ГРАНИ (112) КРИСТАЛЛА МОЛИБДЕНА

*В.К.Медведев, Т.П.Смерека, Л.П.Задорожный,
Ф.М.Гончар*

Методом контактной разности потенциалов исследована совместная адсорбция Ду и кислорода на грани Мо (112). Получены зависимости работы выхода φ смешанной пленки от концентрации Ду при разных начальных покрытиях кислорода и температурах подложки. Показано, что наличие кислорода на подложке приводит к уменьшению минимального значения φ пленки Ду, а температура подложки оказывает слабое влияние на φ системы Ду-О-Мо (112). Измерены изотермы десорбции Ду с чистой и покрытой кислородом грани Мо (112). Установлено, что термическая устойчивость пленок Ду увеличивается во всей исследованной области кислородных покрытий.

При адсорбции атомов щелочных и щелочноземельных элементов на поверхности кристаллов тугоплавких металлов, предварительно покрытой кислородом, наблюдаются понижение работы выхода φ и повышение термической устойчивости адсорбированных пленок, т.е. улучшение их эмиссионной эффективности [1-4]. Указанные эффекты существенно зависят от ориентации поверхности монокристаллической подложки и ее химической природы. Изучение совместной адсорбции атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) и кислорода на гранях W (100) [5], W (111) [6], W (112) [7] и W (110) [8] показало, что изменение φ адсистемы сильно зависит не только от атомной структуры подложки и количества предварительно адсорбированного на ней кислорода, но и от температуры подложки, электронного состояния атомов кислорода и детального строения электронной оболочки адатомов РЗЭ. Термическая устойчивость адпленок РЗЭ в присутствии кислорода, о чем будет идти речь дальше, количественно и качественно отличается на гранях разной атомной структуры и сильно зависит от количества нанесенного на подложку кислорода [5-8].

Все эти отличия электронно-адсорбционных свойств на разных гранях кристаллов связаны несомненно с отличиями во взаимодействии адатомов с подложкой и между собой. Поэтому из сказанного выше следует, что для более полного выяснения этих вопросов необходимо изучить влияние кислорода на работу выхода и термическую устойчивость адпленок РЗЭ на гранях разной атомной структуры и химической природы, в частности на бороздчатых гранях кристаллов тугоплавких металлов, на которых весьма отчетливо проявляется взаимодействие адатомов

через электронную систему подложки [9]. Это взаимодействие, имеющее знакопеременный характер, способствует высокой термоустойчивости чистых пленок РЗЭ в широкой области покрытий адсорбата [9-12]. В данной работе приводятся результаты исследования совместной адсорбции диспрозия и кислорода на грани Мо (112).

Изменение φ при адсорбции определялось методом контактной разности потенциалов в варианте Андерсона. Информацию о термической устойчивости адпленок получили методом изотерм десорбции [8]. Источник Ду представлял собой каплю этого металла в танталовом тигле. Калибровка потока атомов Ду производилась по времени достижения минимума φ при адсорбции Ду на чистой грани Мо(112), которому, согласно нашим исследованиям структуры адпленок Ду [10], соответствует концентрация $n = 4.15 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Кислород получили путем разложения окиси меди в платиновой трубочке при ее нагреве. Количество кислорода, нанесенного на подложку, оценивалось по изменению работы выхода подложки $\Delta\varphi_k$ при ее выдержке в атмосфере кислорода. Пленка кислорода стабилизировалась отжигом при высокой температуре, близкой к температуре испарения кислорода при заданном покрытии. Давление активных к адсорбции компонентов остаточных газов во время экспериментов, оцениваемое при помощи манометрического автоэлектронного проектора, было $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ Па. Остальные подробности методики описаны в работах [3-6].

На рис. 1 приведены зависимости φ грани Мо (112) от абсолютной поверхностной концентрации адатомов Ду при разных количествах предварительно адсорбированного кислорода. Как видно из рис. 1, начиная с самых малых покрытий кислорода и вплоть до максимальных покрытий $\Delta\varphi_k = 1.8$ эВ, изменяющих работу выхода подложки, с увеличением дозы предварительно адсорбированного кислорода уменьшается φ_{\min} смешанной пленки (рис. 2) и возрастают значения концентраций, при которых достигаются φ_{\min} и постоянное значение φ . По-видимому, уменьшение φ_{\min} связано в первую очередь, как и в других изученных нами системах [3-6], с увеличением мощности двойного электрического слоя в результате изменения электронных свойств поверхности при нанесении кислорода. Это увеличение мощности двойного электрического слоя обусловлено ростом как дипольного момента μ адсорбционной связи Ду с подложкой (рис. 2), так и числа диполей в минимуме φ . Увеличение концентрации адатомов Ду в минимуме φ указывает на то, что кислород препятствует металлизации адслоя Ду, которая, по-видимому, начинается, как и в других системах [13], исследованных спектроскопическими методами, при оптимальном покрытии. Однако отметим, что наибольшее влияние на φ_{\min} системы Ду-О-Мо (112), как и исследованной нами ранее системы Nd-О-Мо (112) [14], оказывают малые покрытия кислорода ($\Delta\varphi_k \leq 0.6$ эВ) (рис. 2). Кислород при таких малых покрытиях, по-видимому, находится в атомарном состоянии, так как он находится в атомарном состоянии на гранях Мо (100) [15] и W (112) [16]. В то же время на грани W (111) [6] основное влияние кислорода на φ_{\min} пленок Tb и Gd наблюдалось при таких кислородных покрытиях ($0.5 \leq \Delta\varphi_k \leq 1.3$ эВ для Tb и $0.7 \leq \Delta\varphi_k \leq 1.5$ эВ для Gd), при которых, согласно [17], сосуществуют атомарная и окисная фазы кислорода. Отметим, что в системе Sm-О-W (112) основное изменение φ_{\min} также происходило в области ма-

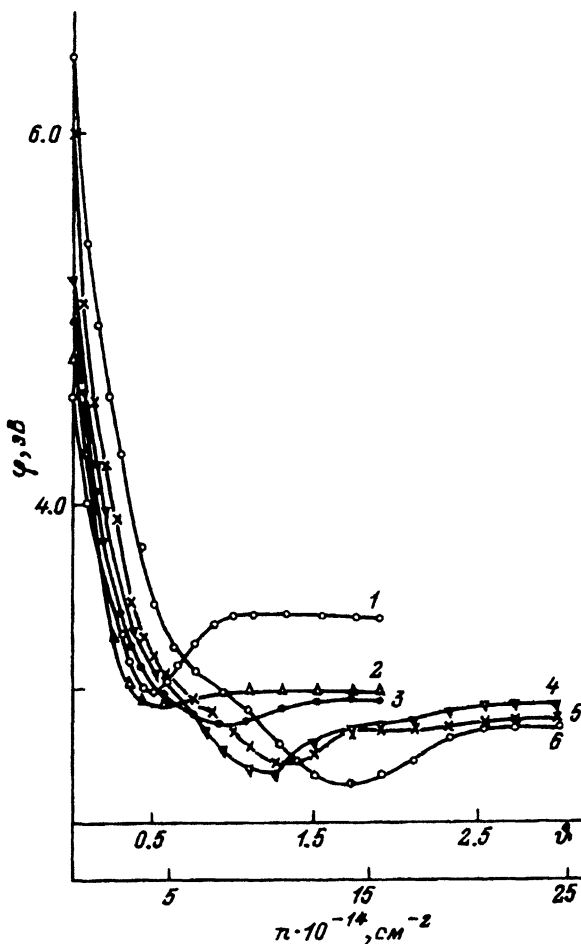


Рис. 1. Зависимость работы выхода φ от концентрации n (покрытия θ) адсорбированных атомов Dy на грани Mo(112), предварительно покрытой кислородом.

$\Delta\varphi_k$ (эВ): 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — 0.6, 5 — 1.4, 6 — 1.8.

лых покрытий кислорода ($\Delta\varphi_k \leq 0.5$ эВ), однако зависимость φ_{\min} ($\Delta\varphi_k$) имела минимум при $\Delta\varphi_k \approx 0.3$ эВ [7]. Это, по-видимому, связано с отличием электронной структуры граней W (112) и Mo (112).

Различное изменение φ_{\min} на разных гранях, по-видимому, подтверждает тот факт, что вклад в изменение работы выхода систем РЗЭ — поверхность тугоплавкого металла [9–12] — вносит не только двойной электрический слой, который для систем с большой полярной связью играет основную роль [18], но и обменное взаимодействие, сильно зависящее от атомной структуры грани, в частности от числа и направленности ненасыщенных орбиталей поверхностных атомов.

Из рис. 2 также видно, что начальный дипольный момент адатомов Dy существенно увеличивается при самых малых $\Delta\varphi_k$ и затем при $\Delta\varphi_k > 0.8$ эВ. В промежуточной области μ растет медленнее. Подоб-

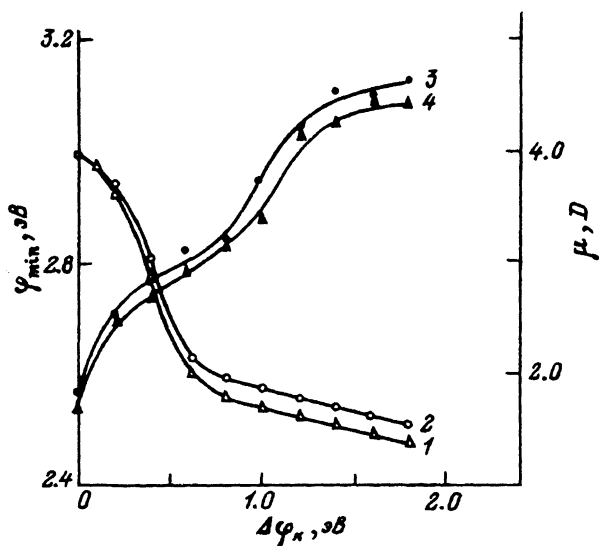


Рис. 2. Зависимости $\varphi_{\min}(\Delta\varphi_k)$ адсистем Dy-O-Mo (112) (1) и Nd-O-Mo (112) (2) [14] и зависимости дипольного момента $\mu(\Delta\varphi_k)$ для адатомов Dy (3) и Nd (4), вычисленные по начальным участкам кривых $\varphi(\eta)$.

ным образом изменялся начальный дипольный момент адатомов Sm на грани W (112) [7]. В [7] при изучении структуры пленок Sm на грани W (112), покрытой кислородом, было установлено, что часть адатомов Sm связывается с кислородом, повторяя его структуру $p(1 \times 2)$, т.е. образуются комплексы, состоящие из одного атома кислорода и одного атома самария. Остальные адатомы Sm размещаются на чистой поверхности в промежутках между островками структуры $p(1 \times 2)$, образуя свои структуры. Дипольный момент Sm изменялся медленнее в той области кислородных покрытий, где структура пленки из самариево-кислородных комплексов одинакова. Из подобного изменения дипольного момента Dy, по-видимому, можно предположить, что при малых покрытиях кислорода, когда на поверхности грани Mo (112) имеются не заполненные кислородом участки, часть адатомов Dy также размещается возле атомов кислорода, вследствие чего возрастает их заряд и соответственно μ , а остальные адатомы Dy размещаются на чистой поверхности. С увеличением покрытия кислорода μ возрастает, так как все большая часть адатомов Dy размещается у атомов кислорода.

Ход кривых $\varphi(\eta)$ для системы Dy-O-Mo (112) слабо зависит от температуры подложки. Не оказывает сильного влияния температура подложки и на φ системы O-Mo (112). Слабые изменения φ в обоих случаях, по-видимому, связаны с отжигом адсорбированных пленок, что наблюдалось также на грани W (112) [7]. Иная картина наблюдалась на гранях W (100) [5] и W (111) [6]. Температура подложки оказывала сильное влияние на φ систем La-O-W (100), Tb-O-W (111) и Gd-O-W (111), что связывалось с дополнительной реконструкцией подложек, кроме вызванной кислородом, под влиянием адатомов РЗЭ.

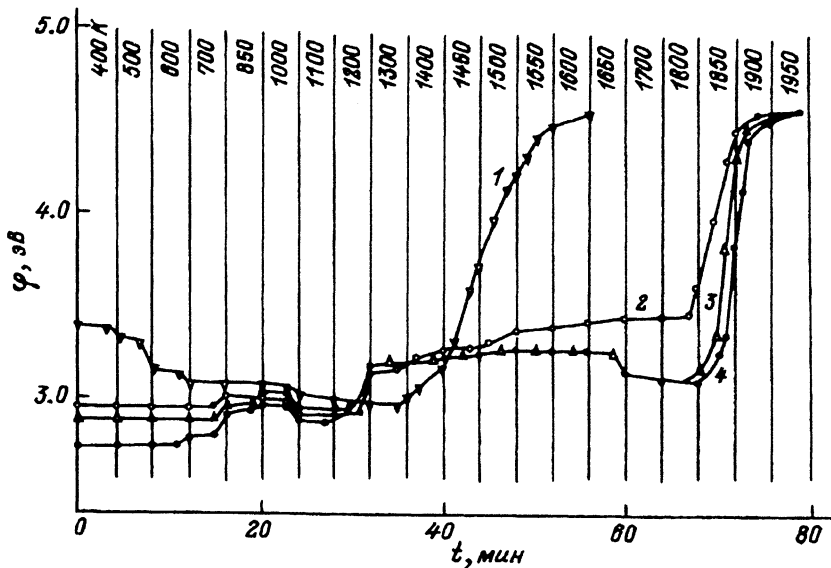


Рис. 3. Изотермы десорбции Dy с чистой грани Mo (112) (1) и грани, покрытой кислородом (2-4).

$\Delta\varphi_k$ (эВ): 2 — 0.3, 3 — 1.0, 4 — 1.8.

Числа у вертикальных линий — T (K).

В работе впервые получены данные о термической устойчивости пленок РЗЭ на грани Mo (112), покрытой кислородом. Изотермы десорбции системы Dy-O-Mo (112) представлены на рис. 3. Отметим, что получить количественные данные об энергии связи Dy с гранью Mo (112), покрытой кислородом, методом изобар адсорбции не представляется возможным, так как Dy и кислород десорбируются с поверхности при близких температурах. Из рис. 3 видно, что с увеличением кислородного покрытия кривые $\varphi(t)$ (t — время прогрева подложки при разных температурах) сдвигаются в область более высоких температур, т.е. термоустойчивость пленок Dy возрастает при всех кислородных покрытиях.

Адсорбированные атомы РЗЭ [9-12] обладают большой теплотой адсорбции. Это связывается с тем, что, кроме ионной части энергии связи атомов РЗЭ с поверхностью, большую роль играет ее обменная часть. Присутствие кислорода на поверхности может не только увеличить ионную составляющую связи вследствие роста дипольного момента адатомов Dy, но и повлиять на обменную часть энергии связи. Вследствие этого, как упоминалось выше, термоустойчивость пленок РЗЭ в присутствии кислорода существенно отличается на гранях разной атомной структуры. Так, при адсорбции La на гладких в атомном масштабе гранях W (110), Mo (110) и Re (0001) [8] наблюдалось уменьшение термической устойчивости пленок при всех кислородных покрытиях. Объяснялось это тем, что при адсорбции кислорода происходит изменение насыщения орбиталей поверхностных атомов подложки, что приводит к ослаблению обменной составляющей связи La с подложкой. На грани W (100) [5] тер-

моустойчивость адпленок повышается при малых кислородных покрытиях (десятиые доли монослоя) и понижается с увеличением покрытия свыше этого критического. При адсорбции Gd и Tb на рыхлой в атомном масштабе грани W (111) [6] и Sm на бороздчатой грани W (112) [7] кислород увеличивает термоустойчивость адпленок при всех покрытиях.

Повышение термической устойчивости пленок Dy на грани Mo (112), как и в упомянутых выше системах, по-видимому, связано со существенно возросшей ионной составляющей связи. Кроме того, на бороздчатых гранях, в частности Mo (112), сильно проявляется притягательное взаимодействие адатомов в направлении поперек бороздок через электроны проводимости подложки, которое, по-видимому, в случае совместной адсорбции Dy и кислорода усиливается и способствует увеличению термоустойчивости адпленок. Грань Mo (112), как и грань W (112), с анизотропным атомным строением обладает большим количеством ненасыщенных орбиталей, вследствие чего не наблюдается уменьшения общей энергии связи. Подобное наблюдалось на рыхлой в атомном масштабе грани W (111). Однако отметим, что на грани W (111) термоустойчивость пленок Tb и Gd повышалась плавно с увеличением кислородного покрытия. На грани Mo (112) основное влияние на повышение термоустойчивости пленок Dy, как и на изменение φ , оказывают уже малые дозы кислорода. Судя по увеличению температуры десорбции смешанной пленки при малых покрытиях Dy и больших ΔT_k ($\Delta T \sim 400$ K), это влияние кислорода оказалось на этой грани такого же порядка, как и близкого по свойствам Sm на грани (112) вольфрама ($\Delta T \sim 350$ K). Отметим, что изменения минимальной работы выхода систем Dy-O-Mo (112) и Sm-O-W (112) также близки ($\Delta\varphi_{\min} \sim 0.5$ эВ). На грани W (111) термоустойчивость смешанной пленки возрастает меньше ($\Delta T \sim 100$ K, $\Delta\varphi_{\min} \sim 0.3$ эВ). По-видимому, на грани W (111) кислород существенно уменьшает обменную составляющую энергии связи.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что наличие кислорода на грани Mo (112) приводит вследствие уменьшения φ и повышения термоустойчивости адпленок Dy к повышению эмиссионной эффективности адсорбционной системы Dy-Mo (112). Сравнение результатов с имеющимися на других подложках свидетельствует о том, что влияние кислорода на работу выхода и термоустойчивость пленок РЗЭ сильно зависит в первую очередь от атомного строения подложки. На бороздчатых гранях кристаллов W (112) и Mo (112), которые имеют анизотропное строение поверхности и большую роль на них играет обменное взаимодействие адатомов, кислород наиболее сильно уменьшает φ_{\min} и увеличивает термоустойчивость пленок РЗЭ. Химическая природа подложки сказывается на электронном состоянии атомов РЗЭ и их латеральном взаимодействии, что обуславливает некоторые отличия электронно-адсорбционных свойств пленок РЗЭ на гранях с одинаковой атомной структурой.

Список литературы

- [1] Клименко Е.В., Наумовец А.Г. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 6. С. 1282-1289.
- [2] Chen J.M., Parageorgoroulos C.A. // Surface Sci. 1971. V. 26. N 2. P. 499-508.
- [3] Гупало М.С., Смерека Т.П., Бабкин Г.В., Палюх Б.М. // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 2. С. 387-391.
- [4] Лозовый Я.Б., Смерека Т.П., Бабкин Г.В., Палюх Б.М. // Поверхность. 1986. № 7. С. 16-20.
- [5] Гупало М.С., Смерека Т.П., Бабкин Г.В., Палюх Б.М. // Физическая электроника. 1978. № 17. С. 114-119.
- [6] Медведев В.К., Смерека Т.П., Степановский С.И., Бабкин Г.В. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 2. С. 251-255.
- [7] Медведев В.К., Смерека Т.П., Степановский С.И., Гончар Ф.М., Бабкин Г.В. // Тез. докл. XXI Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. РТП, ЛИЯФ, 1990. Т. 1. С. 93.
- [8] Ведула Ю.С. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. № 3. С. 117-119.
- [9] Браун О.М., Медведев В.К. // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631-666.
- [10] Гончар Ф.М., Медведев В.К., Смерека Т.П., Бабкин Г.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1872-1875.
- [11] Гончар Ф.М., Медведев В.К., Смерека Т.П., Савичев В.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 249-251.
- [12] Лозовый Я.Б., Медведев В.К., Смерека Т.П., Бабкин Г.В., Палюх Б.М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1215-1216.
- [13] Катрич Г.А., Климов В.В., Яковкин И.А. // УФЖ. 1992. Т. 37. № 3. С. 429-437.
- [14] Задорожный Л.П., Медведев В.К., Смерека Т.П., Гончар Ф.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1051-1054.
- [15] Васько Н.П., Птушинский Ю.Г. // УФЖ. 1968. Т. 13. № 10. С. 1730-1732.
- [16] Ишук В.А., Котлярова И.А., Птушинский Ю.Г., Федорус А.Г., Чуйков Б.А. // Поверхность. 1985. № 1. С. 58-63.
- [17] Васько Н.П., Птушинский Ю.Г., Митряев А.А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2907-2912.
- [18] Клименко Е.В., Наумовец А.Г. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 1. С. 33-40.

Львовский государственный
университет
им.Ив.Франко

Поступило в Редакцию
9 декабря 1992 г.