

УДК 539.211 + 541.183.5

© 1992

## АДСОРБЦИЯ НЕОДИМА НА ЧИСТОЙ И ПОКРЫТОЙ КИСЛОРОДОМ ГРАНИ (112) КРИСТАЛЛА МОЛИБДЕНА

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

Методами дифракции медленных электронов и контактной разности потенциалов исследованы структура, работа выхода и термическая устойчивость пленок неодима, адсорбированных на грани (112) Mo, а также влияние кислорода на электронно-адсорбционные свойства этих пленок. Установлено, что начиная с малых покрытий  $\vartheta \leq 0.12$  и до оптимальных покрытий  $\vartheta = 0.5$  (отвечающих минимуму  $\varphi$ ) пленки неодима растут островками, образуя структуру  $c(2 \times 2)$ . Дальнейшее увеличение покрытия приводит к сжатию пленки и образованию монослойного покрытия при  $\vartheta = 0.78$ . Обнаружено, что присутствие кислорода на подложке приводит к снижению минимального значения  $\varphi$  неодимовой пленки.

Проведено сравнение результатов с результатами исследования адсорбции атомов других редкоземельных элементов на гранях (112) W и (112) Mo. Приводится объяснение зависимости теплоты адсорбции атомов редкоземельных элементов от строения их электронных оболочек и химической природы подложки.

В последние годы выполнен ряд количественных исследований адсорбции атомов редкоземельных элементов на бороздчатых гранях кристаллов вольфрама [ $1-4$ ], частично молибдена [ $5, 6$ ] и рения [ $7$ ]. Цель этих исследований — изучение взаимодействия адсорбированных атомов с поверхностью и между собой, особенно взаимодействия адатомов через электронную систему подложки, которое сильно зависит как от химической природы подложки, так и от электронной структуры адатомов. Результаты исследований адсорбции атомов редкоземельных элементов, имеющих сложную структуру электронных оболочек, дают значительную информацию об адсорбционном взаимодействии, а также важны для практики, в частности, для поиска эффективных металлопленочных систем. В настоящей работе мы исследовали структуру, работы выхода и термическую устойчивость пленок Nd на грани Mo (112), а также влияние кислорода на работу выхода системы Nd—Mo (112). Методика и вакуумные условия эксперимента были такими же, как и в [ $1-8$ ].

Схема структурных переходов в пленках неодима на грани Mo (112), охлажденной до 77 К, приведена на рис. 1. Начиная с малых покрытий  $\vartheta \approx 0.12$  ( $\vartheta$  — отношение концентрации адатомов  $n$  к поверхностной концентрации атомов Mo на грани (112)) появляются размытые рефлексы структуры  $c(2 \times 2)$ . Отжиг пленок Nd приводит к увеличению яркости и четкости рефлексов этой структуры, т. е. при отжиге адатомы Nd собираются в островки структуры  $c(2 \times 2)$ . Для отожженных пленок Nd интенсивность рефлексов структуры  $c(2 \times 2)$  увеличивается с покрытием до  $\vartheta = 0.5$ , т. е. в области  $0.12 < \vartheta \leq 0.5$  в пленках Nd происходит фазовый переход первого рода — рост островков структуры  $c(2 \times 2)$ . При  $\vartheta = 0.5$  пленка Nd становится сплошной. Время достижения максимума интенсивности рефлексов структуры  $c(2 \times 2)$  при непрерывном напылении Nd использовалось нами для калибровки концентрационной шкалы неодима. При  $\vartheta > 0.5$  наблюдается сжатие пленки Nd, имеющей центрированную структуру, вдоль направления

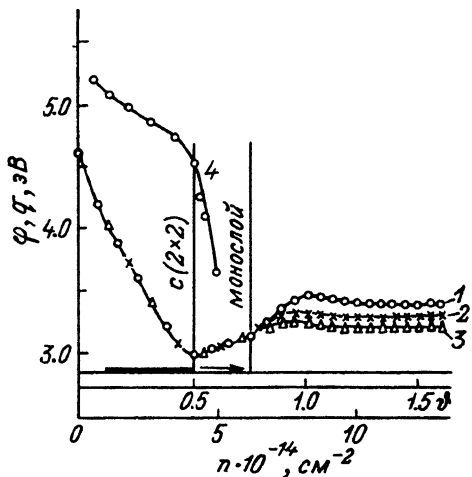


Рис. 1. Зависимости работы выхода  $\varphi$  (1—3) и теплоты адсорбции  $q$  (4) от концентрации  $n$  (покрытия  $\vartheta$ ) адсорбированных атомов Nd на грани Mo (112).

Температура, К: 1 — 300, 2 — 600, 3 — 900. Внизу — схема структурных переходов в пленках Nd на грани Mo (112). Жирная горизонтальная линия — область фазового перехода I рода, горизонтальная стрелка — область одномерного сжатия пленки.

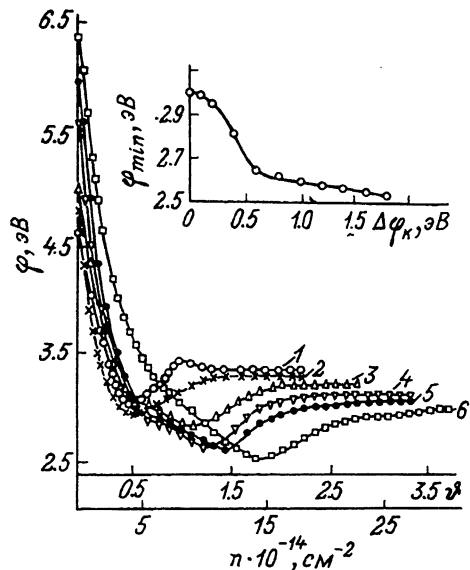


Рис. 2. Зависимость работы выхода  $\varphi$  от концентрации  $n$  (покрытия  $\vartheta$ ) адсорбированных атомов Nd на грани Mo (112), предварительно покрытой кислородом.

$\Delta\varphi_k$ , эВ: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — 1.0, 5 — 1.4, 6 — 1.8. Температура 300 К. Вставка сверху: зависимость  $\varphi_{\min}$  ( $\Delta\varphi_k$ ) системы Nd—O—Mo (112).

атомных бороздок на поверхности грани Mo (112). Монослойное покрытие Nd образуется при  $\vartheta = 0.78$ .

На рис. 1 приведены также концентрационные зависимости работы выхода  $\varphi$  и теплоты адсорбции  $q$  системы Nd—Mo (112). Из этого рисунка видно, что изменение температуры подложки при адсорбции Nd практически не влияет на  $\varphi$  системы Nd—Mo (112). Измерение  $\varphi$  во всех случаях проводилось при 300 К. Некоторое отличие зависимостей  $\varphi(n)$  при покрытиях, превышающих монослойное, по-видимому, связано с отжигом адпленки Nd. Наблюдается четкая корреляция зависимостей  $\varphi$  и  $q$  со структурными превращениями в пленке Nd по мере увеличения  $\vartheta$ . В области островкового роста структуры  $c(2 \times 2)$  наблюдается обширная линейная область на зависимости  $\varphi(n)$ . Минимум  $\varphi$  соответствует стехиометрической структуре  $c(2 \times 2)$  пленки Nd. Теплота адсорбции изменяется медленно при  $\vartheta < 0.5$ , а резкий спад ее происходит в области одномерного сжатия пленки Nd при покрытиях сверх оптимального.

На рис. 2 приведены зависимости работы выхода грани Mo (112) от абсолютной поверхностной концентрации атомов Nd при разных первоначальных покрытиях кислорода. Количество кислорода оценивали по вызванному им изменению работы выхода подложки  $\Delta\varphi_k$  (максимальное изменение  $\Delta\varphi_k \approx 1.8$  эВ). Из рис. 2 видно, что кислород существенно влияет на работу выхода системы Nd—Mo (112). С увеличением количества предварительно адсорбированного кислорода на грани Mo (112) снижается  $\varphi_{\min}$  смешанной пленки и возрастают значения концентраций Nd, при которых наблюдаются  $\varphi_{\min}$  и выход  $\varphi$  к постоянному значению. Эмиссионная эффективность системы Nd—Mo (112) при наличии кислорода существенно улучшается.

Перехода к обсуждению полученных результатов, отметим, что химическая природа подложки оказывает существенное влияние на взаимодействие атомов и, таким образом, на характер образуемых ими структур. Так, на грани Mo (112), начиная с малых покрытий в пленках Nd, как и La [5], Dy [6] растут островки структуры  $c(2 \times 2)$ . На грани W (112) при малых покрытиях редкоземельных элементов образуются структуры, состоящие из линейных цепочек адатомов, а потом формируется структура  $c(2 \times 2)$  [1-4]. Согласно предложенной в [9] модели поверхности переходного металла, в образовании адсорбционной связи и во взаимодействии адатомов через подложку могут принимать участие почти свободные  $s(sp)$ -электроны подложки и довольно сильно локализованные, похожие на оборванные связи  $d$ -образные поверхностные электронные состояния. Адатомы редкоземельных элементов обладают на поверхности переходных металлов большой теплотой адсорбции. Поэтому их адсорбционная связь должна, по-видимому, содержать значительную часть локализованной  $d$ -компоненты. Соответственно должна усиливаться роль этой компоненты и во взаимодействии адатомов через подложку. В [6] было выдвинуто предположение, что вследствие своей локализации  $d$ -электроны способствуют вполне определенному расположению всех адатомов по отношению к поверхностным атомам подложки, т. е. образованию того или иного структурного состояния. Эти состояния оказались разными для разных бороздчатых граней, в частности для граней (112) Mo и W, имеющих ОЦК решетку. При адсорбции на бороздчатой грани (1010) рения с ГПУ решеткой наблюдались только структуры, состоящие из линейных цепочек адатомов ( $p(1 \times 4)$ ,  $p(1 \times 3)$ ,  $p(1 \times 2)$ ) [7]. Таким образом, приведенные результаты показывают, что различие в электронной структуре подложки приводит к отличию характеристик непрямого взаимодействия между адатомами. Начиная с малых покрытий адсорбата, на указанных гранях энергетически выгоднее образование тех или иных структур, т. е. не прямое обменное взаимодействие через направленные поверхностные состояния  $d$ -зоны способствует вполне определенному размещению адатомов редкоземельных элементов в этих структурах.

В [6] отмечалось, что начальная теплота адсорбции диспрозия на грани Mo (112) существенно ( $\approx$  на 1.2 эВ) ниже чем лантана. Это связывалось с отсутствием электрона  $5d$ -оболочке Dy в нормальном состоянии и его переходе на этот уровень при адсорбции. У Nd также отсутствует электрон на  $5d$ -оболочке, однако начальная теплота адсорбции значительно ( $\approx$  на 0.7 эВ) выше, чем Dy. Отметим, что отличие теплот сублимации Nd и Dy, обусловленное отличием относительного положения  $4f$ - и  $5d$ -уровней [10, 11], составляет всего 0.3 эВ. Следовательно, влияние перехода электрона с  $4f$ -оболочки на  $5d$ -оболочку на теплоту адсорбции зависит не только от энергии этого перехода, но и от строения электронной оболочки, т. е. от числа  $f$ -электронов.

Уменьшение работы выхода системы Nd—Mo (112), в частности  $\varphi_{\min}$ , при увеличении кислородного покрытия, по-видимому, связано, как и в других изученных нами системах [8], с увеличением мощности двойного электрического слоя в результате изменения при нанесении кислорода электронных свойств поверхности. Увеличение мощности этого слоя обусловлено как ростом начального дипольного момента адсорбционной связи Nd с подложкой, что видно из увеличения крутизны начальных участков зависимостей  $\varphi(n)$ , так и изменением концентрации диполей в минимуме  $\varphi$ . Концентрация адатомов неодима, при которой наблюдается  $\varphi_{\min}$ , существенно возрастает при увеличении кислородного покрытия. Кислород, вызывая частичную ионизацию адатомов Nd, по-видимому, препятствует металлизации адсорбированного слоя этого металла. Согласно [12, 13], минимум работы выхода наблюдается при той концентрации адатомов, при которой начинается металлизация адсорбированной пленки. Это подтверждается экспериментально. Так, исследуя адсорбцию Mg на грани (112) молибдена спектроскопическими методами, авторы [14] объясняют увеличение работы выхода после достижения  $\varphi_{\min}$  началом металлизации пленки магния.

Отметим, что изменение  $\varphi_{\min}$  пленок редкоземельных элементов на различных гранях по-разному зависит от электронного состояния адатомов кислорода. Так, основное изменение  $\varphi_{\min}$  системы Nd—O—Mo (112) происходит при малых покрытиях кислорода (см. вставку на рис. 2), когда кислород находится [<sup>15</sup>] в атомарной фазе, а изменение  $\varphi_{\min}$  систем Gd—O—W (111) и Tb—O—W (111) [<sup>8</sup>] начинается при кислородных покрытиях  $\Delta\varphi_k > 0.5-0.6$  эВ и происходит в областях как атомарной, так и оксидной фаз кислорода.

#### Список литературы

- [1] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Лозовый Я. Б., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2833—2836.
- [2] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Савичев В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 249—251.
- [3] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В. // Поверхность. 1991. № 2. С. 147—150.
- [4] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Палюх Б. М., Лозовый Я. Б. // Физ. электроника. 1989. № 38. С. 45—51.
- [5] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Палюх Б. М., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2130—2134.
- [6] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1872—1875.
- [7] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1215—1216.
- [8] Медведев В. К., Смерека Т. П., Степановский С. И., Бабкин Г. В. // УФЖ. 1990. Т. 35. № 2. С. 251—255.
- [9] Knor Z. // Surface and Defect Properties of Solids / Ed. H. W. Roberts, J. H. Thomas. London, 1977. P. 139.
- [10] Herbst J. F., Lowy D. N., Watsen R. E. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 5. P. 1913—1924.
- [11] Johanson B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 20. N 4. P. 1315—1327.
- [12] Lang N. D., Kohn W. // Phys. Rev. 1971. V. 3. N 4. P. 1215—1223.
- [13] Lang N. D. // Phys. Rev. 1971. V. 4. N 12. P. 4234—4245.
- [14] Катрич Г. А., Климов В. В., Яковкин И. Н. // Тез. докл. XXI Всесоюзн. конф. по эмис. электронике. Л., 1990. Ч. 1. С. 68.
- [15] Васько Н. П., Пугишинский Ю. Г., Митряев А. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2907—2912.

Львовский государственный университет  
им. И. Я. Франко

Поступило в Редакцию  
26 июня 1991 г.  
В окончательной редакции  
1 ноября 1991 г.