

УДК 541.183.5 + 539.234

## ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

*М. А. Шевченко, С. А. Шакирова*

Методом автоэлектронной микроскопии исследовано изменение работы выхода граней (011), (112), (023), (111) и (113) монокристалла вольфрама в зависимости от концентрации атомов тербия и лютеция при 77 К. На всех исследованных гранях определены начальные дипольные моменты адсорбированных атомов тербия и лютеция.

Одной из актуальных задач в физике поверхности твердых тел является выяснение взаимосвязи между строением электронных оболочек адсорбированных атомов и свойствами металлопленочных систем. К настоящему времени изучено большое количество таких систем. Однако среди переходных металлов наименее изученными оказались редкоземельные металлы (РЗМ), а среди них — представители иттриевой подгруппы (от гадолиния до лютеция). Это было обусловлено несколькими причинами, основной из которых является проблема очистки и получения сверхчистых РЗМ.

Интерес к исследованию РЗМ наряду с малоизученностью их свойств обусловлен особенностями строения их электронных оболочек: по мере роста атомного номера элемента происходит заполнение внутренней  $4f$ -оболочки, выше которой расположены заполненные  $5p$ - и  $5s$ -оболочки, которые экранируют  $4f$ -оболочку от внешних воздействий. До сих пор не ясен вклад  $4f$ -электронов в образование химической связи. В настоящей работе исследовано изменение работы выхода разных граней монокристалла вольфрама при адсорбции на них атомов тербия и лютеция, заметно отличающихся по количеству  $4f$ -электронов: атомная конфигурация тербия —  $[\text{Xe}]4f^96s^2$ , лютеция —  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ , где  $[\text{Xe}]$  — структура электронных оболочек иона.

### 1. Методика эксперимента

Исследования проводили в автоэлектронном микроскопе типа Мюллера с зондовым отверстием, что дало возможность изучить в одинаковых экспериментальных условиях адсорбцию атомов Tb и Lu на ряде граней монокристалла вольфрама, отличающихся друг от друга как кристаллографическим строением, так и начальной работой выхода. Источники тербия и лютеция представляли собой М-образную танталовую полоску, предварительно обезгаженную в вакууме, в углубление которой приваривались кусочки РЗМ. Чистота использованных в работе вакуумных дистиллятов тербия и лютеция 99.97 и 99.96 % соответственно. Рабочее давление активных газов в приборе было  $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$  Па.

Работу выхода  $\phi$  отдельных граней монокристалла и покрытой адсорбатом поверхности определяли сравнением наклонов прямых Фаулера—Нордгейма, измеренных для всего острия и для чистой или покрытой адсорбатом грани вольфрама. Обработку вольт-амперных характеристик

проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ Д-3-28, точность определения  $\varphi$  составляла  $\pm 0.05$  эВ. Чтобы исключить миграцию адатомов на соседние участки остря, напыление адсорбата на острие и измерение работы выхода каждой из систем проводили при температуре подложки 77 К.

Абсолютную концентрацию адатомов Tb и Lu на каждой грани измеряли с помощью кварцевых микровесов [1].

## 2. Результаты и обсуждение

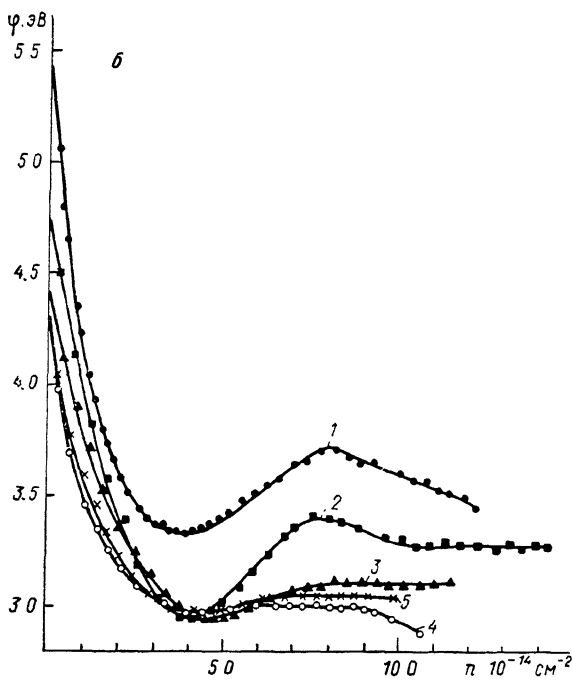
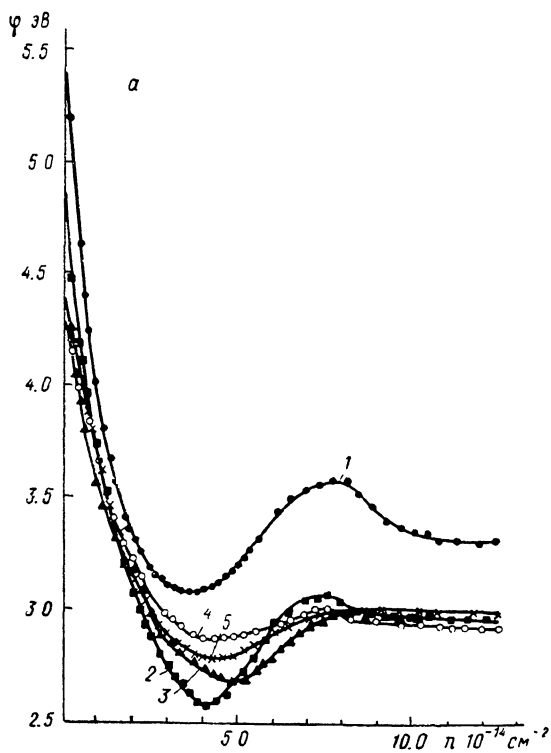
На рисунке приведены зависимости изменения работы выхода  $\varphi$  граней вольфрама от поверхностных концентраций  $n$  адатомов тербия (а) и лютетия (б). Обращает на себя внимание немонотонность всех кривых  $\varphi(n)$ , которая наиболее ярко выражена для плотноупакованных граней (011) и (112), на которых с ростом  $n$  кривые проходят минимум, максимум и лишь затем выходят на плато, что соответствует предельному значению работы выхода данной системы  $\varphi_{\text{пл}}$ . Для ступенчатых граней (113) и (023) и «рыхлой» грани (111) на зависимостях  $\varphi(n)$  характерно наличие минимума с последующим выходом на плато. Концентрации, соответствующие оптимальным покрытиям, т. е.  $\varphi_{\text{min}}$ , различны на разных гранях вольфрама: наименьшие концентрации соответствуют плотноупакованным граням (011) и (112). На гранях (113), (023) и (111) минимума работы выхода достигали при больших концентрациях адатомов.

В случае системы Tb—грани W (см. рисунок, а) предельные значения  $\varphi_{\text{пл}}$  на всех гранях близки друг другу и составляют 2.92—2.97 эВ, за исключением грани (011), на которой работа выхода монослойной пленки тербия равна 3.3 эВ. В то же время разница в значениях величин  $\varphi_{\text{min}}$  при оптимальном покрытии между гранями (011) и (112) достигает 0.5 эВ, свидетельствуя о большем влиянии структуры подложки на эмиссионные свойства металлопленочной системы Tb—грани W в области субмонослойных покрытий.

В случае адсорбции лютетия на гранях вольфрама (см. рисунок, б) предельные значения работ выхода на разных гранях подложки различны и зависят от атомной структуры адсорбента. Отсутствие плато на грани (011) можно объяснить тем, что на ступенях, окаймляющих эту грань, при  $n \geq 10^{15}$  см<sup>-2</sup> образуются «воротники», которые отчетливо видны на автоэмиссионном изображении. По-видимому, адатомы Lu захватываются ступенчатыми краями этой грани, формируя объемные образования, которые приводят к локальному усилению напряженности электрического поля, и измеряемая величина  $\varphi$  при этом теряет физический смысл. Этим же можно объяснить и «завал» на плато ступенчатой грани (023), поскольку поверхность этой грани состоит из чередующихся ступенек грани (011).

Таким образом, для обоих адсорбатов различия в самом ходе зависимостей  $\varphi(n)$ , а также в значениях работ выхода в характерных точках кривых ( $\varphi_{\text{min}}$ ,  $\varphi_{\text{пл}}$ ) для разных граней свидетельствуют о заметной роли атомной и электронной структуры подложки на эмиссионные свойства пленок тербия и лютетия. При этом нельзя исключать возможность кристаллографической ориентации формирующейся пленки на той или иной грани W, что также приведет к изменению величины  $\varphi$ .

Из зависимостей  $\varphi(n)$  в пределе нулевого покрытия для каждой из систем и на всех исследованных гранях были определены начальные дипольные моменты  $\mu_0$  адатомов Tb и Lu. Несмотря на то что в атомном состоянии атомы Lu имеют полностью заполненную  $4f$ -оболочку ( $4f^{14}$ ), которая является одной из наиболее устойчивых электронных конфигураций РЗМ, и кроме двух валентных  $s$ -электронов еще один  $d$ -электрон, который по активности близок к валентным электронам, а атомы тербия в атомном состоянии имеют только два валентных  $s$ -электрона и частично заполненную  $4f$ -оболочку ( $4f^9$ ), начальные дипольные моменты адатомов Tb и Lu при  $n \rightarrow 0$  на однотипных гранях вольфрама оказались равны с точностью



Изменение работы выхода граней монокристалла вольфрама в зависимости от концентрации адатомов тербия (а) и лютеция (б) при 77 К.

1 — (011), 2 — (112), 3 — (111), 4 — (023), 5 — (113).

до  $\pm 0.1$  Д: на грани (011) — 4.1 Д, на грани (112) — 2.4 Д, на гранях (111), (023) и (113) — 2.0 Д.

Несмотря на эффект лантанидного сжатия и различные электронные конфигурации в атомном состоянии атомов Tb и Lu, полученные одинаковые значения величин начальных дипольных моментов свидетельствуют о том, что атомы Tb и Lu, адсорбированные на однотипных гранях W, находятся в одинаковом электронном состоянии. А это означает, что при адсорбции на поверхности монокристалла вольфрама, по-видимому, происходит изменение валентного состояния атомов Tb по сравнению с их валентностью в свободном состоянии, теоретически обоснованного в [2], за счет  $f \rightarrow d$  электронного перехода.

Результаты, полученные в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с данными для систем Tb—грани (011) [3], (112) [4] и (111) W [5]. Это относится как к значениям  $\varphi_{\text{min}}$ ,  $\varphi_{\text{из}}$ , соответствующим им концентрациям адатомов  $n$ , так и к величинам  $\mu_0$  на вышеперечисленных гранях W.

При исследовании термической устойчивости пленок тербия и лютеция было обнаружено, что на всех гранях вольфрама пленки тербия и лютеция устойчивы к испарению вплоть до температур  $\sim 1600$  К.

#### Список литературы

- [1] Воронин В. Б. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 8. С. 2242—2246.
- [2] Никулин В. К., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3354—3357.
- [3] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1986. V. 175. N 3. P. 487—507.
- [4] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2—3. P. 357—370.
- [5] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Степановский С. И., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1988, Т. 30. № 12. С. 3541—3544

Ленинградский государственный университет  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
3 марта 1989 г.