

УДК 539.211+541.182.5

© 1991

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ БАРИЯ НА ГРАНИ (112) МОНОКРИСТАЛЛА ТАНТАЛА

*В. К. Медведев, Т. П. Смерека, И. М. Убогий,  
Я. Б. Лозовый, Г. В. Бабкин*

Методами дифракции медленных электронов и контактной разности потенциалов изучены структура, работа выхода  $\phi$  и теплота адсорбции  $q$  бария на грани Ta(112). В области покрытий  $0.25 < \theta \leq 0.5$  ( $\theta$  — отношение концентрации атомов Ta на грани (112)) наблюдается рост островков структуры  $c(2 \times 2)$ . При  $\theta > 0.5$  и вплоть до монослойного покрытия ( $\theta = 0.73$ ) происходит одномерное сжатие пленки Ba, сохраняющей центрированную структуру, вдоль направления атомных бороздок на поверхности грани Ta(112). Наблюдается корреляция в изменениях структуры, работы выхода и теплоты адсорбции. В области фазового перехода первого рода (рост островков структуры  $c(2 \times 2)$ )  $\phi$  изменяется линейно с  $\theta$ , а  $q$  изменяется слабо. Более резко  $q$  изменяется в области одномерного сжатия адсорбированной пленки Ba. Проведено сравнение структуры и адсорбционных характеристик пленок Ba на гранях (112) Ta, Mo и W и грани  $(10\bar{1}0)$ Re. Установлено сильное влияние частично заполненных электронных поверхностных состояний на теплоту адсорбции и не прямое взаимодействие адатомов на металлической поверхности.

Взаимодействие адсорбированных атомов через подложку [1-4] сильно зависит от электронной структуры как подложки, так и адсорбата. В целях дальнейшего выяснения зависимости этого взаимодействия от электронной структуры подложки в настоящей работе проведено исследование структуры, работы выхода и термической устойчивости пленок бария на грани Ta(112). Из теоретических исследований взаимодействия адатомов через подложку следует, что оно может осуществляться как через объемные электронные состояния, так и через частично заполненные поверхностные электронные состояния. Взаимодействие через последние, по-видимому, должно быть определяющим при образовании цепочечных структур. Так, на бороздчатых гранях W(112) и Mo(112), на которых, исходя из теоретических расчетов электронной структуры граней (100) и (110) этих металлов [5-7], должны быть частично заполненные поверхностные электронные состояния, ряд элементов образует линейные цепочки в направлении  $[1\bar{1}0]$ , свидетельствующие о сильном притягивательном взаимодействии адатомов через подложку в этом направлении. В то же время исследование адсорбции Li на грани Ta(112), имеющей такую же структуру [8], показало, что эффекты непрямого взаимодействия адатомов выражены намного слабее. На грани Ta(112) частично заполненные поверхностные электронные состояния, по-видимому, отсутствуют, так как они отсутствуют на грани Ta(100) [9]. Поэтому представляет интерес исследование на грани Ta(112) адсорбции атомов бария, которые при малых покрытиях образуют на грани W(112) зигзагообразные цепочки, на грани Mo(112) — линейные цепочки в направлении поперек атомных бороздок этих граней, а на грани Re(10 $\bar{1}0$ ), начиная с небольших концентраций адатомов Ba, наблюдается рост островков структуры  $c(2 \times 2)$  [10, 11].

Структура пленок исследовалась методом дифракции медленных электронов, работа выхода  $\phi$  измерялась методом контактной разности потенциалов в варианте Авдерсона, теплота адсорбции  $q$  определялась по изо-

барам адсорбции. Образец тантала в виде пластины размерами  $4 \times 0.5 \times 10$  мм вырезался из монокристалла тантала параллельно грани (112) с точностью  $\sim 20'$ . После механической полировки пластина электрополировалась в смеси серной (удельный вес 1.84) и плавиковой (48 %) кислот при соотношении 9:1 соответственно. При электрополировке использовался графитовый катод, плотность тока  $\sim 10 \div 20$  А/см<sup>2</sup>. Образец тщательно обезгаживался в вакууме прогревом при  $T \sim 2500$  К в течение  $\sim 50$  ч. Источник бария представлял собой таблетки «Бати», нагреваемые в кнудсеновской танталовой камере. Давление адсорбционно-активных компонент остаточных газов во время эксперимента  $\sim 10^{-11} \div 10^{-12}$  Торр.

## 1. Результаты эксперимента

Структура пленок бария. Схемы структурных переходов в пленках бария на грани (112) кристалла тантала, охлажденного до температуры жидкого азота, приведены на рис. 1. Отметим, что отжиг кри-

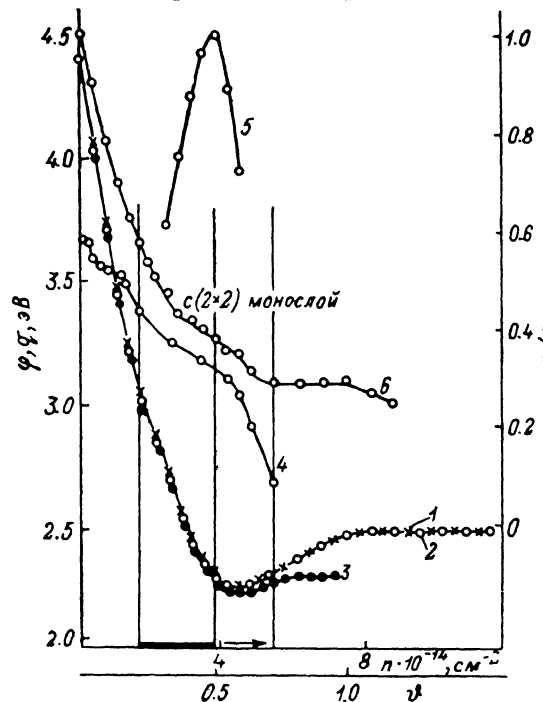


Рис. 1. Зависимости работы выхода  $\varphi$  (1—3), теплоты адсорбции  $c$  (4) и интенсивности рефлексов  $I$  структуры  $s(2 \times 2)$  (рефлекс (1/2, 1/2)) (5), чистой грани Ta(112) (рефлекс (0, -1)) (6) от концентрации  $n$  (покрытия  $\vartheta$ ) бария на грани Ta(112).

$T$ , К: 1 — 77, 2 — 300, 3 — 600.

сталла при 300—400 К с последующим охлаждением до 77 К заметно увеличивает степень упорядоченности пленок бария ( $\sim 20$  %). Дифракционные картины системы Ва—Ta(112) в первом слое практически такие же, как и дифракционные картины системы Ва—Re(10 $\bar{1}$ 0) [11]. Начиная с  $\vartheta=0.25$  ( $\vartheta=n/n_{\text{Ta}}$ ;  $n$  — концентрация адсорбированных атомов Ва;  $n_{\text{Ta}}$  — поверхностная концентрация атомов Ta на грани (112), равная  $7.48 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) в адсорбированных пленках Ва появляются островки структуры  $s(2 \times 2)$ , которая при  $\vartheta=0.5$  заполняет всю подложку. При дальнейшем увеличении покрытия ( $\vartheta > 0.5$ ) и вплоть до образования монослойного покрытия ( $\vartheta=0.73$ ) наблюдается одномерное сжатие пленки Ва вдоль атомных бороздок грани Ta(112). Структура пленки центрированная, т. е. ряды адатомов Ва в соседних бороздках грани Ta(112) сдвинуты относительно друг друга на половину постоянной решетки пленки в направ-

лении  $[1\bar{1}1]$ . Постоянная решетка пленки бария в направлении  $[1\bar{1}1]$  при монослойном покрытии равна  $3.92 \text{ \AA}$ , что на  $\sim 10\%$  меньше межатомного расстояния в собственной решетке бария ( $4.34 \text{ \AA}$ ). Таким образом, пленка бария довольно сильно сжата в направлении  $[1\bar{1}1]$ . Это аналогично сжатию пленок бария на гранях  $W(112)$   $[1^0]$ ,  $Mo(112)$  и  $Re(10\bar{1}0)$   $[11]$ . Явление «сжатия» атомов на грани  $Ta(112)$  наблюдалось также при адсорбции  $Li$   $[8]$ .

После заполнения первого слоя дальнейшее напыление бария приводит к постоянному уменьшению интенсивности как дополнительных, так и основных рефлексов (рис. 1, кривая б). По-видимому, структура поверхности грани  $Ta(112)$  не благоприятствует росту эпитаксиальной пленки бария на этой грани.

Работа выхода и теплота адсорбции. На рис. 1 приведены зависимости работы выхода грани  $Ta(112)$  от количества напыленных атомов бария, измеренные в различных условиях (кривая 1 соответствует напылению Ва и измерению  $\phi$  при температуре кристалла, равной  $77 \text{ K}$ ; кривая 2 — напыление бария и измерение  $\phi$  проводилось при  $300 \text{ K}$ ; кривая 3 — барий напылялся при  $600 \text{ K}$ ,  $\phi$  измерялась при  $77 \text{ K}$ ). Для калибровки потока атомов бария мы использовали время до-

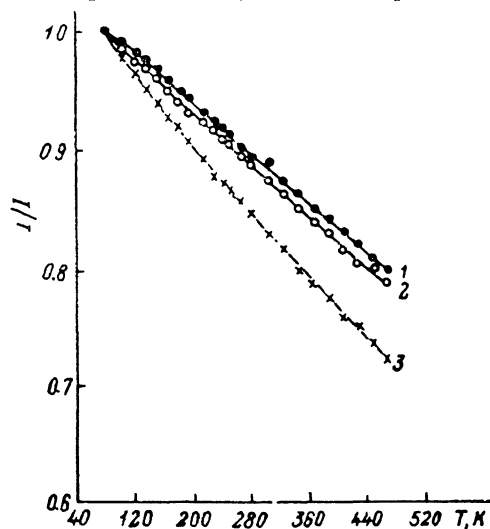


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности  $I$  рефлексов структур системы Ва— $Ta(112)$ .

1 — чистая грань  $Ta(112)$  (рефлекс  $(0, -1)$ ), 2 —  $c(2 \times 2)$  (рефлекс  $(1/2, 1/2)$ ), 3 — рефлекс  $(1/2, \times 0.7)$ .  $I_0$  — интенсивность рефлексов при  $77 \text{ K}$ .

стижения максимума интенсивности  $J$  дополнительных рефлексов структуры  $c(2 \times 2)$  при непрерывном напылении Ва на поверхность. Как видно из рис. 1, кривые 1, 2 практически совпадают во всем изученном интервале покрытий, кривая 3 стремится к постоянному значению  $\phi$  после  $\phi_{\min}$ , что связано с испарением бария из второго слоя. Из рис. 1 видно также, что стехиометрическая структура  $c(2 \times 2)$  образуется раньше, чем достигается минимум  $\phi$ , а после окончания застройки первого слоя Ва работа выхода еще существенно изменяется. Наблюдается корреляция в изменении структуры, работы выхода и теплоты адсорбции. В области фазового перехода первого рода (рост островков структуры  $c(2 \times 2)$ )  $\phi$  изменяется линейно с  $\theta$ , а теплота адсорбции изменяется слабо. Более резко  $q$  изменяется в области одномерного сжатия адсорбированной пленки бария.

## 2. Термическая стабильность поверхностных структур

На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивности дополнительных рефлексов наблюдаемых структур адпленок бария, из которых получали информацию о температурной стабильности соответствующих структур. Интенсивности пленок строились в относительном масштабе  $J/J_0$ , где  $J_0$  — интенсивность пятна при  $77 \text{ K}$ . Как видно из этого рисунка, структура  $c(2 \times 2)$  и структура заполненного первого слоя стабильны в широком температурном интервале. Их рефлексы видны даже при температурах, при которых начинается испарение бария. Спад ин-

интенсивности дополнительных рефлексов этих структур с температурой, как и спад интенсивности основных рефлексов чистого тантала, по-видимому, определяется тепловыми колебаниями поверхностных атомов — фактором Дебая—Валлера. Подобное наблюдалось при адсорбции Ва на гранях W(112) [10] и Mo(112) [11].

### 3. Обсуждение результатов

Исследование адсорбции бария на бороздчатых гранях W(112) [10], Mo(112), Re(10 $\bar{1}0$ ) [11, 12] и Ta(112) позволяет проследить влияние частично заполненных поверхностных электронных состояний на взаимодействие адатомов через подложку. При малых покрытиях адатомы бария на грани W(112) образуют структуру (2×6), на грани Mo(112) — структуру  $p(1\times5)$ , в которых они выстраиваются соответственно в зигзагообразные и линейные цепочки вдоль направления [110]. Причиной того, что на вольфраме цепочки являются зигзагообразными, а на молибдене — линейными, может быть разная величина дипольного момента адатома Ва (~4.4 Д на W(112) и ~3.6 Д на Mo(112)). Однако независимо от конкретного вида цепочек сам факт их образования указывает на наличие сильного притягивательного взаимодействия между адатомами в цепочке. Источником сил притяжения служит взаимодействие адатомов через электронный газ подложки [1], которое, в частности, может осуществляться на этих гранях через частично заполненные поверхностные электронные состояния.

На грани Re(10 $\bar{1}0$ ) цепочки адатомов Ва отсутствуют, вероятно, из-за большого дипольного момента адатомов (~5.1 Д). Определенную роль также может играть отличие поверхностных электронных состояний на гранях W(112), Mo(112) и Re(10 $\bar{1}0$ ). На поверхности рения роль анизотропных по пространственному распределению электронной плотности  $d$ -образных поверхностных электронных состояний должна быть слабее, чем на поверхности вольфрама и молибдена. Это связано с тем, что в рении, имеющем ГПУ-решетку, силы межатомного взаимодействия должны быть более изотропными, чем в вольфраме и молибдене с ОЦК-решеткой.

На грани Ta(112), на которой локализованных  $d$ -образных незаполненных поверхностных электронных состояний, по-видимому, нет, адатомы Ва при малых покрытиях не образуют цепочек, хотя их дипольный момент (~3 Д), определяющий величину, диполь-дипольного отталкивания, меньше, чем на гранях W(112) и Mo(112).

Отсутствие на поверхности грани Ta(112) незаполненных поверхностных электронных состояний проявляется и в других свойствах системы Ва—Ta(112). Начальная теплота адсорбции бария на этой грани (~3.65 эВ) значительно меньше, чем на гранях Mo(112) (~4.25 эВ), W(112) (~4.5 эВ) и Re(10 $\bar{1}0$ ) (~4.8 эВ). Теплота адсорбции бария при покрытии, соответствующем структуре  $c(2\times2)$ , на тантале (~3.15 эВ) значительно меньше, чем на вольфраме (~3.7 эВ) и на рении (~3.9 эВ) (в пленках Ва на грани Mo(112) структура  $c(2\times2)$  не образуется). Минимум работы выхода в системе Ва—Ta(112) в отличие от многих других систем [1] не соответствует наиболее плотной, согласованной с подложкой, структуре  $c(2\times2)$ .

Таким образом, приведенные факты свидетельствуют о сильном влиянии частично заполненных электронных поверхностных состояний на теплоту адсорбции и не прямое взаимодействие адсорбированных атомов.

### Список литературы

- [1] Браун О. М., Медведев В. К. // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631—666.
- [2] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Лозовый Я. Б., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2833—2836.
- [3] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Степановский С. И., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3541—3544.
- [4] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Савичев В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 249—252.
- [5] Kerker G. P., Ho K. M., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 3. P. 5473—5483.

- [6] Posternak M., Krakauer H., Freeman A. J., Koelling D. D. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. N 12. P. 5602—5612.
- [7] Homes M. W., Ingelsfield J. E. // *Surf. Sci.* 1979. V. 89. № 1 P. 133—141.
- [8] Медведев В. К., Смерека Т. П., Убогий И. М., Лозовый Я. Б., Бабкин Г. В. // Тез. докл. Всес. конф. «Поверхность-89». Черногоровка, 1989. С. 75.
- [9] Krakauer H. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. N 12. P. 6834—6840.
- [10] Медведев В. К., Смерека Т. П. // *ФТТ.* 1973. Т. 15. № 3. С. 724—732.
- [11] Медведев В. К., Яковкин И. Н. // *ФТТ.* 1981. Т. 23. № 3. С. 669—677.
- [12] Лах К. И., Стасюк З. В. // *УФЖ.* 1982. Т. 27. № 1. С. 146—147.

Иъвовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
2 июля 1990 г.