

УДК 541.183.5

© 1991

СТРУКТУРА ПЛЕНОК САМАРИЯ, АДсорбированных на ГРАНИ W (100)

А. П. Казанцев, М. А. Митцев

Методом дифракции медленных электронов исследована атомная структура адсорбированных на грани W (100) пленок самария. Показано, что при малых поверхностных концентрациях N атомов Sm ($N \leq 9.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) наблюдается дифракционная картина, расшифровка которой не может быть проведена однозначно. В интервале концентраций $1.04 \cdot 10^{14} \leq N \leq 5.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на поверхности образуется структура с (2×2) . При $5.2 \cdot 10^{14} \leq N < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ пленка разупорядочена. Вновь пленка упорядочивается в интервале $1 \cdot 10^{15} \leq N \leq 1.65 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в котором на поверхности образуется двухдоменная гексагональная структура, параметры которой близки к параметрам грани (0001) трехмерных кристаллов α -Sm.

В последние годы значительно усилился интерес к исследованиям адсорбции атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) на подложках различной химической природы. Этот интерес обусловлен рядом особенностей, которые эти элементы проявляют в адсорбированном состоянии и которые обусловлены в конечном счете наличием в их атомах частично заполненной $4f$ -оболочки.

Для понимания процессов, происходящих в адсорбированных слоях, как правило, необходима информация об их структуре. Такой информации для системы типа РЗЭ—W (100) до настоящего времени получено очень мало. Известно только три публикации [1-3], в которых описаны результаты структурного исследования адсорбционных систем Y—W (100) [1], La—W (100) [2] и Nd—W (100) [3]. В связи с вышеизложенным нами была предпринята попытка изучения атомной структуры адсорбированных на грани W (100) пленок самария. Результаты этого изучения описаны в настоящей публикации.

1. Методика эксперимента

Атомная структура пленок Sm изучалась методом дифракции медленных электронов в электронографе со сферическими сетками. Монокристалл вольфрама размерами 0.8×0.8 см перед началом исследований очищался от углерода прогревом в атмосфере кислорода при температурах 1600—1800 К, а затем в высоком вакууме при 2400 К. Температура кристалла измерялась пирометром и термопарой ВР5-ВР20. Чистота поверхности кристалла и адсорбированных пленок Sm контролировалась методом электронной оже-спектроскопии. Такой контроль показал, что концентрация атомов углерода на поверхности всегда была менее 0.5 %.

Испарение самария чистотой 99.96 % производилось из танталовой ячейки Кнудсена, нагреваемой излучением вольфрамовой спирали. Пучок атомов Sm, идущий из испарителя на мишень, можно было перекрывать заслонкой. Калибровка потока атомов Sm, поступающего на поверхность вольфрама, производилась по концентрационной зависимости работы выхода адсорбционной системы Sm—W (100), прослеженной в [4]. В описываемых в настоящей публикации опытах изменение работы выхода при

адсорбции измерялось методом контактной разности потенциалов с точностью ± 0.01 эВ.

Давление остаточных газов в камере электронографа при нагревом испарителе Sm не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дополнительные рефлексы на дифракционной картине появляются уже при малой концентрации N адсорбированных на грани W (100) атомов самария, равной $N = 6.25 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. Эта концентрация соответствует степени покрытия поверхности подложки адсорбатом $\theta = 0.06$, если θ опреде-

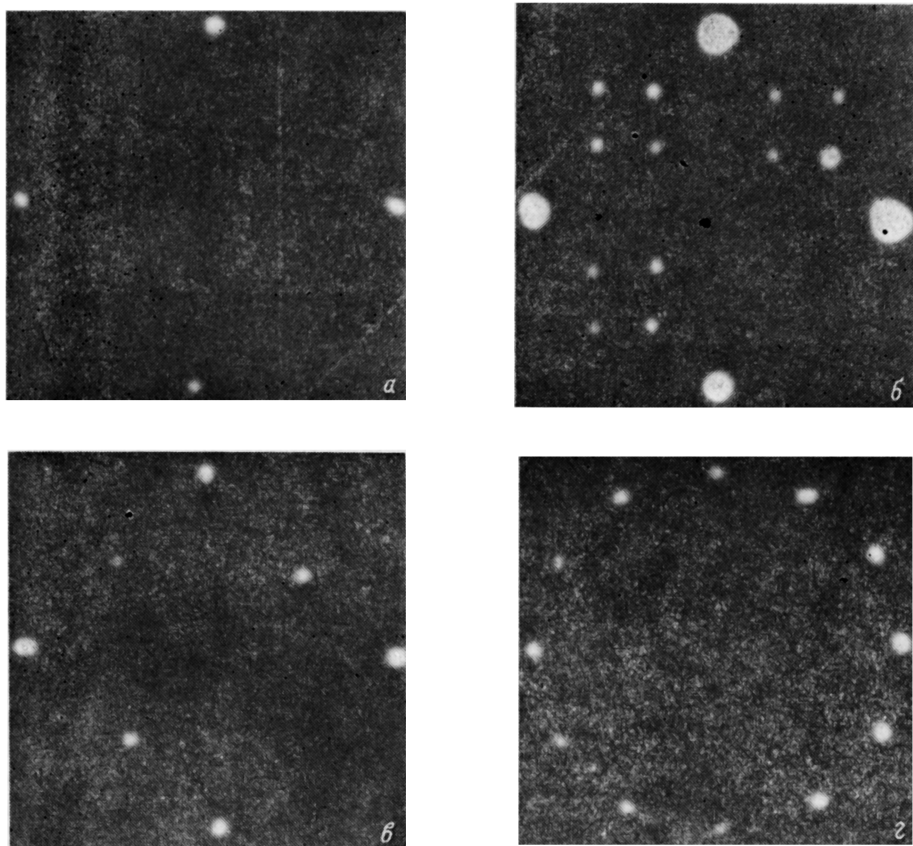


Рис. 1. Дифракционные картины адсорбционной системы Sm—W (100).

Концентрация адсорбированных атомов Sm (N , см $^{-2}$) и энергия электронов (эВ): а — чистая поверхность W (100), 47.5; б — $8.3 \cdot 10^{13}$, 52; в — $5 \cdot 10^{14}$, 61.2; г — $1.49 \cdot 10^{15}$, 72.5. На картинах б и в некоторые сверхструктурные рефлексы не видны. Они закрыты деталями экспериментальной установки.

лять как отношение $\theta = N/N_W$, где $N_W = 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ — концентрация атомов вольфрама на грани W (100). На рис. 1, а, б показаны дифракционные картины чистого вольфрама и вольфрама, покрытого адсорбированной пленкой Sm с концентрацией атомов $6.25 \cdot 10^{13} \leq N \leq 9.4 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ ($0.06 \leq \theta \leq 0.09$). Из этих рисунков следует, что на каждой стороне квадрата, образуемого рефлексами вольфрама, при напылении атомов Sm до указанных концентраций появляются четыре добавочных рефлекса, также образующих квадрат. Два из них, которые лежат на линии, соединяющей рефлексы вольфрама, делят ее на три равные части. Расстояние между сверх-

структурными рефлексами при возрастании N в интервале $9.4 \cdot 10^{13} < N < 1.04 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ уменьшается, и при $N = 1.04 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ появляется дифракционная картина (рис. 1, *в*), свидетельствующая о том, что на поверхности образовалась структура $c (2 \times 2)$. Дифракционные рефлексы обеих структур наблюдаются независимо от того, находился ли кристалл во время напыления самария при комнатной температуре или был подогрет до 600—800 К. Отличие состоит лишь в том, что в последнем случае дифракционные рефлексы более четкие и яркие, чем в первом. Существенной особенностью структуры рис. 1, *б* является довольно высокая температура ее разупорядочения. Рефлексы этой структуры еще видны при температурах $\approx 800 \text{ К}$.

Структура $c (2 \times 2)$ наблюдается в области концентраций адсорбированных атомов самария $1.04 \cdot 10^{14} \leq N \leq 5.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Интенсивность рефлексов этой структуры увеличивается при росте N в интервале $1.4 \times 10^{14} \leq N \leq 5.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и уменьшается при $N > 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Когда N становится больше значения $5.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, дополнительные рефлексы на

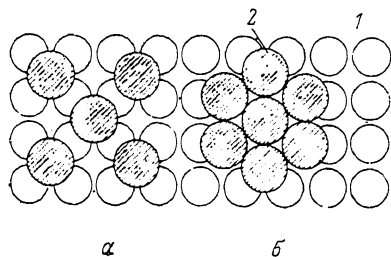


Рис. 2. Структуры пленок Sm: *a* — $c (2 \times 2)$; *б* — гексагональная. 1 — атомы W, 2 — атомы Sm.

дифракционной картине исчезают. Это свидетельствует о том, что адсорбированная пленка при этих N разупорядочена. Вновь пленка упорядочивается тогда, когда концентрация адсорбированных атомов Sm достигает значений $1 \cdot 10^{15} \leq N \leq 1.65 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В этой области N на поверхности образуется гексагональная структура (рис. 1, *г*), имеющая параметры, близкие к параметрам грани (0001) (с концентрацией атомов $N = 8.81 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) трехмерных кристаллов α -самария. Эта структура наблюдалась только при напылении атомов Sm на подогретую подложку.

Предполагаемое расположение атомов Sm на поверхности кристалла, соответствующее дифракционным картинам 1, *в*, *г*, показано на рис. 2, *а*, *б*. Структура $c (2 \times 2)$ (рис. 2, *а*) является типичной для грани (100) кристаллов с ОЦК решеткой [5]. Она, в частности, наблюдалась в уже упоминавшихся работах [1-3] при исследовании адсорбции иттрия, лантана и неодима на грани W (100). Другой характерной особенностью рассматриваемой структуры в случае адсорбционных систем типа PЗЭ—W (100) является то, что она соответствует наиболее плотной пленке, в которой все атомы занимают эквивалентные адсорбционные центры на подложке. Это означает, что когда концентрация адсорбированных атомов достигает значений, превышающих стехиометрическую для $c (2 \times 2)$ ($N_{c(2 \times 2)} = 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\theta = 0.5$), то пленка либо разупорядочится, либо на поверхности образуются частично или полностью несогласованные с подложкой упорядоченные структуры. И то и другое реализуется в системе Sm—W (100) (см. результаты и их обсуждение для $N > 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$).

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае системы Sm—W (100) образование структуры $c (2 \times 2)$ происходит уже при $N = 1.04 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, т. е. при концентрации адсорбированных атомов Sm, существенно меньшей $N_{c(2 \times 2)}$. Это свидетельствует о том, что адсорбированная пленка при $N < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ растет островками и между атомами Sm в этих островках действуют силы притяжения.

Гексагональная структура показана на рис. 2, *б*. На этом рисунке изображен домен только одной ориентации, в то время как дифракционная картина рис. 1, *г* обусловлена доменами двух ориентаций, повернутых относительно друг друга на 90° . Азимутальная ориентация доменов определяется совпадением расстояния между рядами атомов гексагональной структуры и постоянной решетки вольфрама. Приведенная интерпретация этой структуры совпадает с интерпретацией, данной в работе [3] для ана-

логичных результатов, которые были получены при исследовании системы Nd—W (100).

Более трудной и менее однозначной является трактовка дифракционной картины (рис. 1, б), которая ранее для адсорбционных систем типа РЗЭ—W (100) не наблюдалась. Эта дифракционная картина может быть обусловлена двухдоменной структурой, имеющей непримитивную ячейку (3×3) (на рис. 3, а показан домен одной ориентации). Характерной особенностью этой структуры является наличие в ней плотноупакованных рядов в направлениях [011] или [0 $\bar{1}$ 1]. Стехиометрическая концентрация и соответствующая ей степень покрытия для этой структуры равны $N_{(3 \times 3)} = 3.33 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $\theta = 0.33$. Эти значения существенно больше тех, при которых наблюдалась дифракционная картина рис. 1, б ($0.06 \leq \theta \leq \leq 0.09$). Поэтому в рамках сделанных предположений о структуре можно

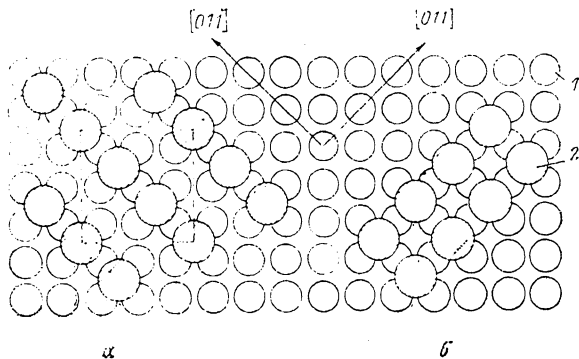


Рис. 3. Структуры пленок Sm: а — структура (3×3), б — домен структуры с (2×2). 1 — атомы W, 2 — атомы Sm.

сформулировать вывод о том, что рост адсорбированной пленки при $0.06 \leq \leq \theta \leq 0.09$ носит островковый характер.

Остается неясным, почему переход от структуры (3×3), если она действительно реализуется на опыте, к структуре с (2×2) происходит не при $N = N_{(3 \times 3)}$, а при гораздо меньших значениях $9.4 \cdot 10^{13} < N < 1.04 \times \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Это различие в концентрациях дает основание предполагать, что приведенное выше объяснение дифракционной картины (рис. 1, б) не является единственно возможным. Альтернативное объяснение состоит в следующем. Во всей области концентраций $6.25 \cdot 10^{13} < N < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на поверхности образуются островки структуры с (2×2). Их размеры будут уменьшаться при убывании N . Когда эти размеры станут существенно меньше передаточной ширины использовавшегося в опытах дифрактометра, то при наличии антифазных доменов рефлексы структуры с (2×2) могут расщепиться [6, 7]. Такое расщепление будет происходить вдоль нормали к противофазной границе. Очевидно тогда, что если домены будут иметь форму вытянутых прямоугольников, ориентированных вдоль направлений [011] и [0 $\bar{1}$ 1] (на рис. 3, б показан домен одной ориентации), то сверхструктурные рефлексы будут расщепляться вдоль двух направлений, т. е. дифракционная картина рассматриваемой двухдоменной структуры будет подобна дифракционной картине рис. 1, б. Из вида этой картины в предположении об антифазных доменах можно сделать некоторые выводы, касающиеся природы адсорбционных центров, которые атомы Sm занимают на поверхности вольфрама. Действительно, согласно рис. 1, б, при малых концентрациях адсорбированных атомов Sm расщепляются только дробные рефлексы, в то время как целочисленные рефлексы остаются неизменными. Как показано в [6], это означает, что атомы Sm занимают на грани W (100) адсорбционные центры с четверной симметрией, совпадающей с симметрией подложки, т. е. адсорбированные атомы располагаются относительно атомов вольфрама так, как это показано на рис. 3, б.

Наконец, третье возможное объяснение расщепления сверхструктурных рефлексов при малых N основано на предположении о реконструкции поверхности подложки при адсорбции на ней атомов Sm. Это предположение базируется на результатах структурных исследований целого ряда авторов, которые показали, что грань W (100) может перестраиваться при нанесении на нее адсорбированных пленок и что такая перестройка в принципе зависит от концентрации адсорбированных атомов. Последнее может быть проиллюстрировано результатами работ [8, 9], в которых было показано, что при адсорбции азота грань W (100) реконструируется в интервале покрытий $0.3 \leq \theta \leq 0.4$ и имеет структуру (1×1) при больших покрытиях. На дифракционных картинах реконструкция поверхности, вызываемая адсорбцией, может сопровождаться расщеплением дополнительных рефлексов или их расплыванием в полосы. Так, в случае адсорбционных систем N—W (100) [8, 9] и H—W (100) [10, 11] рефлексы половинного порядка расщепляются, как и в исследованной в настоящей работе системе, на четыре рефлекса, образующих квадрат. Отличие состоит лишь в том, что этот квадрат повернут на 90° относительно квадрата рис. 1, б.

В заключение следует отметить, что если расщепление рефлексов половинного порядка, наблюдаемое для системы Sm—W (100) при малых концентрациях адсорбированных атомов Sm, вызвано реконструкцией поверхности, то на основании полученных в настоящей работе экспериментальных результатов трудно сделать сколько-нибудь обоснованные предположения о расположении атомов Sm и W, обуславливающим наблюдаемую дифракционную картину. Необходимы дополнительные экспериментальные данные. Такие данные необходимы также для решения более общего вопроса о том, какая из трех рассмотренных выше моделей наиболее применима для описания структуры адсорбированной пленки Sm при малых степенях покрытия.

Список литературы

- [1] Городецкий Д. А., Ясько А. А. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 9. С. 2513—2519.
- [2] Городецкий Д. А., Ясько А. А., Шевляков С. А. // Изв. АН СССР, сер. физич. 1971. Т. 35. № 3. С. 585—590.
- [3] Бойко Б. А., Городецкий Д. А. // УФЖ. 1977. Т. 22. № 7. С. 1184—1190.
- [4] Ефимовский С. Е., Логинов М. В., Мамро Н. В., Митцев М. А. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 16. С. 1013—1016.
- [5] Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Покровский В. Л. Двумерные кристаллы. Киев: Наукова думка, 1988. С. 219.
- [6] Estrup P. J., McRae E. G. // Surf. Sci. 1971. V. 25. N 1. P. 1—52.
- [7] Робертс М., Маки Ч. Химия поверхности раздела металл—газ: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. С. 539.
- [8] Adams D. L., Germer L. H. // Surf. Sci. 1971. V. 26. N 1. P. 109—121.
- [9] Griffiths K., Kendon C., King D. A., Pendry J. B. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. N 24. P. 1584—1587.
- [10] Estrup P. J., Anderson J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 6. P. 2254—2260.
- [11] King D. A., Thomas G. // Surf. Sci. 1980. V. 92. N 1. P. 201—236.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
14 декабря 1990 г.