

- [7] Johnson K. H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143—185.
 [8] Рубин И. Р., Лобач В. А., Кулябин Б. Е. // Препринт. Свердловск, 1989. С. 14—17.
 [9] Wood J. H., Boring A. M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 6. P. 2701—2711.
 [10] Citrin P. H., Thomas T. D. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 10. P. 4446—4461.
 [11] Алукер А. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига, 1979. 251 с.

Уральский политехнический институт
 Екатеринбург

Поступило в Редакцию
 3 октября 1990 г.
 В окончательной редакции
 26 июня 1991 г.

УДК 537.533.2+537.534

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
 Solid State Physics, vol. 33, N 12 1992

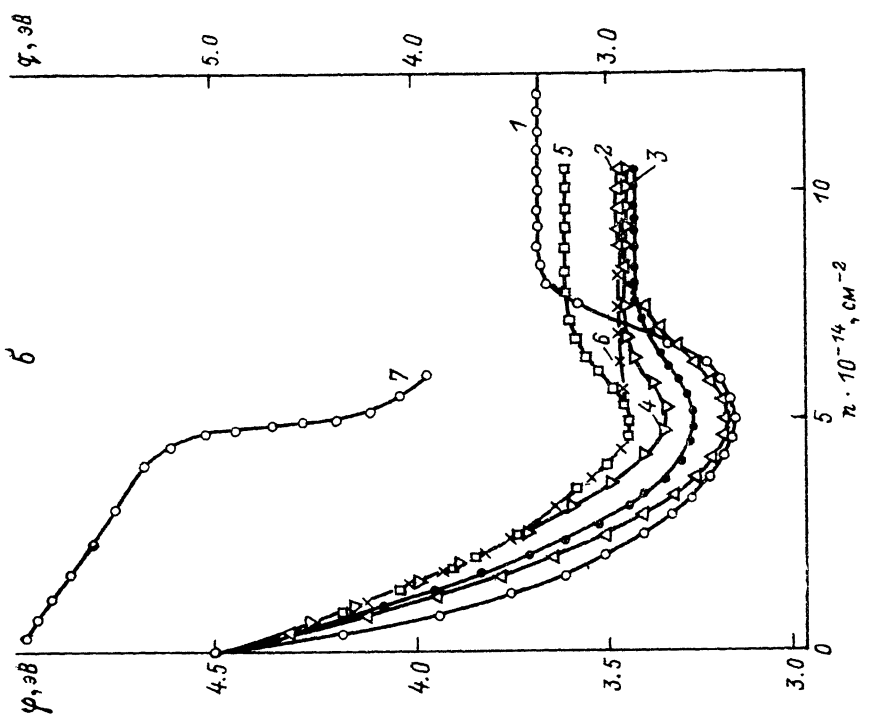
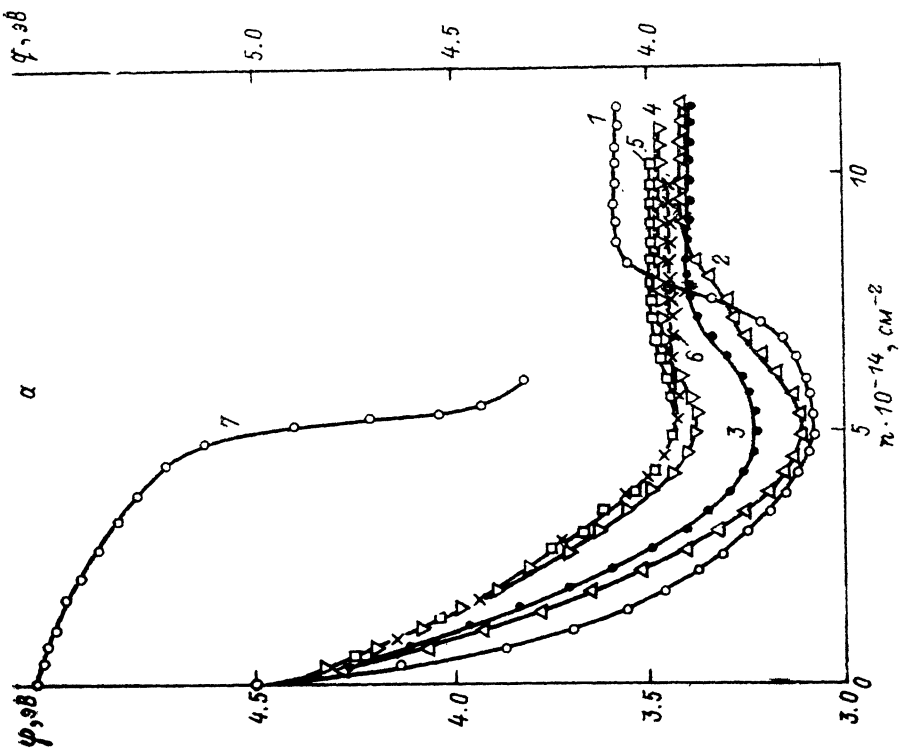
АДСОРБЦИЯ ТЕРБИЯ И ГАДОЛИНИЯ НА ГРАНИ (100) КРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

*В. К. Медведев, Т. П. Смерека, С. И. Степановский, Ф. М. Гончар,
 Р. Р. Каменецкий*

В ряде работ [1-4] была выявлена реконструкция поверхности некоторых граней кристаллов вольфрама под действием адсорбированного слоя атомов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Интересно изучить влияние реконструкции поверхности на эмиссионно-адсорбционные свойства металлопленочных систем и зависимость этого влияния от кристаллографической ориентации поверхности. Так, исследование адсорбции Ва [1] La [2] на грани (100) вольфрама показало, что реконструкция поверхности этой грани приводит к существенному ухудшению эмиссионной эффективности металлопленочных систем Ва—W (100) и La—W (100). Однако эмиссионная эффективность адсорбционных систем La—W (111) [3], Ва—W (111) [3], Tb—W (111) и Gd—W (111) [4] улучшалась при реконструкции подложки.

В целях дальнейшего выяснения влияния реконструкции подложки разной кристаллографической ориентации на эмиссионно-адсорбционные свойства пленок редкоземельных элементов в настоящей работе методом контактной разности потенциалов проведено исследование работы выхода ϕ и термической устойчивости пленок тербия и гадолиния на грани W (100) в широком интервале температур подложки. Источниками Tb и Gd служили наплавленные в вакууме капли этих металлов в тиглях из тантала. Калибровка потоков атомов тербия и гадолиния проводилась нами по времени достижения минимума работы выхода систем Tb—W (100) и Gd—W (100) при непрерывном напылении адсорбата на поверхность. Концентрации, соответствующие ϕ_{\min} , устанавливались с помощью автоэлектронных измерений. При этом использовались данные работ [5, 6]. Во время экспериментов давление активных к адсорбции компонентов остаточных газов не превышало $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ Па. В остальном методика эксперимента была такая же, как и в наших предыдущих работах [2-4].

На рисунке приведены концентрационные зависимости ϕ систем Tb—W (100) (а) и Gd—W (100) (б) при разных температурах подложки. Работа выхода чистой грани W (100) принималась равной 4.5 эВ [7]. Отметим, что тербий и гадолий адсорбировались на подложке при указанных температурах, а ϕ измерялась при 300 К. Как видно из этого рисунка, концентрационные зависимости работы выхода при $T=300$ К существенно отличаются от кривых $\phi(n)$, полученных при более высоких (вплоть до $T \approx 1000$ К) температурах подложки. При температурах под-



Зависимости работы выхода φ (1—6) и теплоты адсорбции q (7) от концентрации n адсорбированных атомов Tl (а) и Gd (б) на грани W (100).

T, К: 1 — 300, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 1000, 6 — 1200.

подложки $T \geq 700$ К значительно изменяется наклон начальных участков $\varphi(n)$ и повышается минимальное значение φ . Отметим, что указанные температуры соответствуют заметной миграции адатомов редкоземельных элементов на поверхности вольфрама [8, 9]. Увеличение температуры кристалла свыше 1000 К практически не влияет на ход зависимостей $\varphi(n)$, начальные их участки полностью совпадают, а достижение работой выхода постоянного значения (рис. 1, кривые б) связано с установлением равновесного покрытия из-за испарения Tb и Gd при данной температуре кристалла. При охлаждении кристалла от 300 до 77 К изменения φ практически не наблюдались.

На рисунке, а, б приведены также концентрационные зависимости теплоты адсорбции q тербия и гадолиния на грани W(100). Данные о теплоте адсорбции получены методом изобар адсорбции, подробно описанным нами в работах [2, 7]. Кривые $q(n)$ имеют довольно сложный вид. При покрытиях, близких к нулевым, теплоты адсорбции Tb (~5.55 эВ) и Gd (~5.95 эВ) являются довольно большими. В обеих системах теплота адсорбции с ростом концентрации адатомов уменьшается медленно вплоть до оптимальных покрытий, соответствующих минимуму φ , а основное изменение q происходит в довольно узком интервале покрытий сверх оптимального. При покрытиях, соответствующих выходу φ на плато, q практически соответствует теплоте сублимации Tb и Gd.

Переходя к обсуждению результатов, отметим, что изменения φ грани W(100) при адсорбции Tb и Gd при высоких температурах подложки являются необратимыми. Это, по-видимому, свидетельствует о значительном изменении электронного состояния поверхности, связанном с изменением атомной структуры поверхности, т. е. ее реконструкцией. Реконструкции поверхности грани W(100), как и грани W(111) [4], способствует, по-видимому, сильная обменная связь адатомов редкоземельных элементов с подложкой, которая способствует смещению атомов подложки. Атомы редкоземельных элементов, обладающие сложной структурой электронных оболочек, очень чувствительны к структуре подложки и геометрии ненасыщенных электронных связей на ней. Степень реконструкции сильно зависит от температуры подложки, что приводит к разному изменению φ при различных температурах не только в пределах первого, но и второго (φ плато) слоев адсорбатов. Отметим, что величина изменения φ_{\min} при повышении температуры подложки больше для Tb, атомы которого имеют меньшую начальную теплоту адсорбции. Подтверждением перестройки поверхности грани W(100) может служить также большое изменение дипольных моментов адатомов до и после прогрева адпленок. Так, при $T=300$ К начальные дипольные моменты адатомов Tb и Gd равны 2.4 Д и 2.0 Д, а после прогрева при $T=1000$ К — 1.0 и 0.9Д соответственно. Такое изменение дипольного момента может быть связано с изменением как зарядового состояния адатомов, так и с плеча диполя из-за изменения «шероховатости» поверхности при перестройке.

Сравнение результатов исследования адсорбции Tb и Gd на гранях W(111) [4] и W(100) показывает, что величина изменения минимальных значений φ систем Tb—W(100) (0.35 эВ) и Gd—W(100) (0.25 эВ) намного больше, чем систем Tb—W(111) (0.11 эВ) и Gd—W(111) (0.14 эВ). Кроме того, $\Delta\varphi$ в минимуме зависимостей $\varphi(n)$ на гранях W(100) и W(111) противоположных знаков, т. е. на грани W(100), φ_{\min} повышается, а на грани W(111) — снижается при повышении температуры подложки. Таким образом, перестройка поверхности грани W(111) [4] приводит к улучшению эмиссионной эффективности адсистем, а грани W(100) — к ее ухудшению. Как и на грани W(111), на грани W(100) начальная теплота адсорбции гадолиния, атомы которого в свободном состоянии имеют электрон на 5d-оболочке, значительно больше, чем у тербия. Однако скорость уменьшения теплоты адсорбции при увеличении покрытия на грани W(100) больше у гадолиния, а на грани W(111) — у тербия. Кроме того, значения работы выхода в минимуме на грани W(100) меньше для тербия, а на грани

W (111) — для долинания. Таким образом, разные грани кристаллов при перестройке их поверхностей могут по-разному влиять на адсорбционные и эмиссионные характеристики адсистем.

Список литературы

- [1] Коноплев Ю. М., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 2. С. 326—333.
- [2] Гупало М. С., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 2955—2959.
- [3] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М., Васильчишин О. С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 12. С. 3693—3698.
- [4] Гончаров Ф. М., Смерека Т. П., Степановский С. И., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3541—3544.
- [5] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2—3. P. 357—370.
- [6] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Лозовый Я. Б., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2833—2836.
- [7] Медведев В. К., Смерека Т. П. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 6. С. 1599—1605.
- [8] Палюх Б. М., Смерека Т. П. // Вісник Львівського університету, серія фізична. 1971. Вип. 6 (14). С. 74—79.
- [9] Палюх Б. М., Смерека Т. П. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 776—780.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило в Редакцию
15 апреля 1991 г.
В окончательной редакции
27 июня 1991 г.

УДК 537.311.31

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 12, 1991

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В TmS

Б. М. Бутаев, А. В. Голубков, А. В. Гольцев, И. А. Смирнов

Соединение Tm_xS в области гомогенности ($0.9 < x < 1.11$) обнаруживает свойства, типичные для таких кондовских систем, как соединения с переменной валентностью или Кондо-решетки [1]. В частности, эффект Холла в Tm_xS имеет аномальный характер по сравнению с нормальными металлами. С понижением температуры константа Холла (R_H) растет, достигая величин, много больших, чем в нормальных металлах [1]. Такое же аномальное поведение R_H наблюдается, например, и в соединениях на основе церия и урана [2]. На протяжении ряда лет аномальный эффект Холла в кондовских системах не находил последовательного теоретического объяснения. Попытки связать аномальный рост R_H при понижении температуры с изменением числа подвижных электронов не давали последовательной картины этого явления (обсуждение этого подхода дано например в [2]). Последовательное теоретическое описание аномального эффекта Холла в соединениях с тяжелыми фермионами было дано сравнительно недавно в работах [3, 4], где было показано, что в этих соединениях аномально большой вклад в R_H обусловлен так называемым косым рассеянием электронов проводимости на ионах с локализованным магнитным моментом. Особенностью косоугольного рассеяния является тот факт, что вероятности рассеяния из k в k' и из k' в k различны, т. е. имеется лево-правая асимметрия. Развитая в работах [3, 4] теория позволяет объяснить температурную зависимость аномального эффекта Холла как в области некогерентного рассеяния на кондовских атомах ($T > T_K$, где T_K — температура Кондо), так и в когерентной области $T < T_K$.

В настоящей работе мы представляем результаты, показывающие, что аномальный эффект Холла в соединении TmS хорошо описывается в рам-