

УДК 537.533.2+537.534

## АДСОРБЦИЯ ТЕРБИЯ И ГАДОЛИНИЯ НА ГРАНИ (111) КРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

Ф. М. Гончар, Т. П. Смерека, С. И. Степановский, Г. В. Бабкин

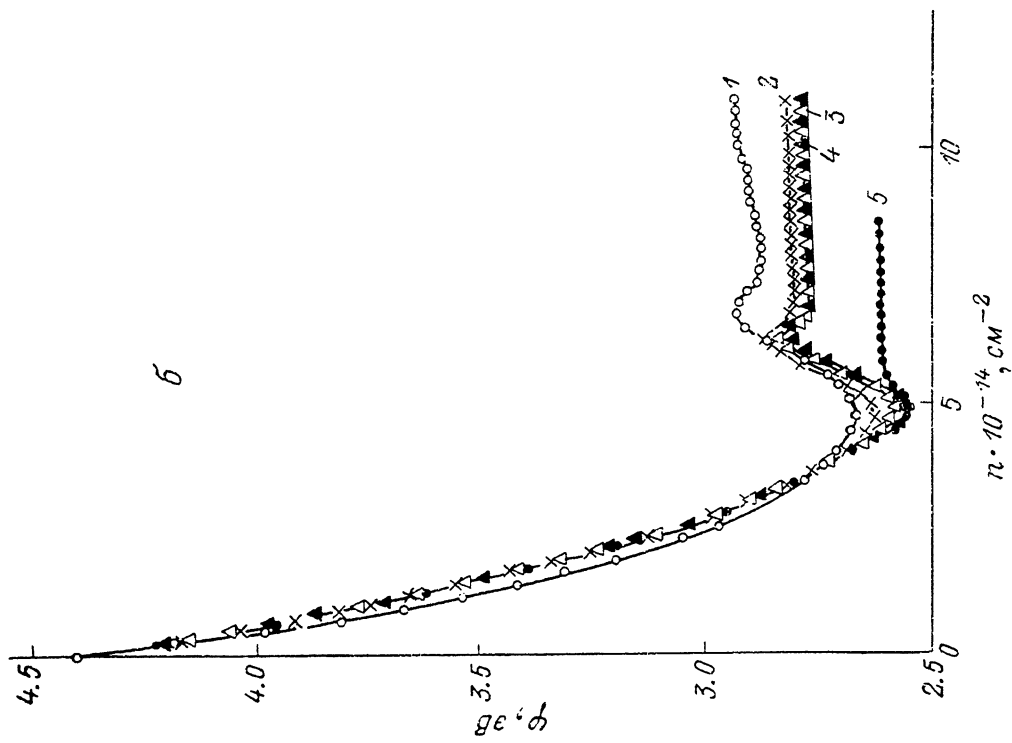
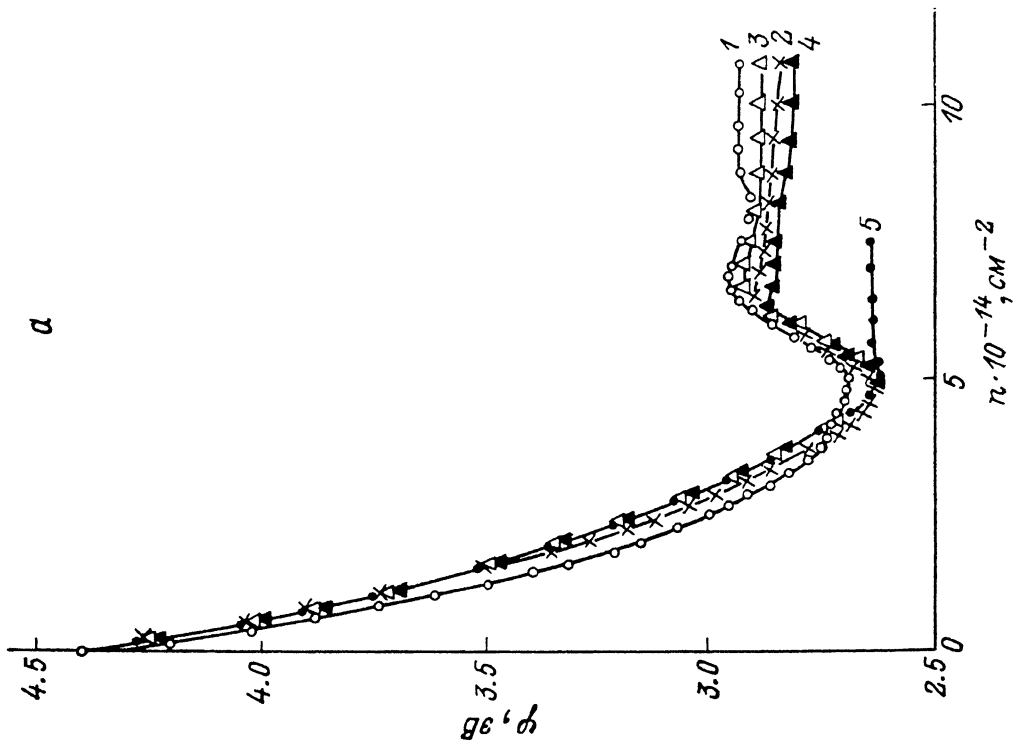
Методом контактной разности потенциалов исследованы работа выхода и термическая устойчивость пленок тербия и гадолиния на грани W (111). Обнаружено отличие концентрационных зависимостей работы выхода адсистем Tb—, Gd—W (111) при различных температурах подложки. Обсуждается возможность происходящей при прогреве реконструкции поверхности грани W (111), которая приводит к улучшению эмиссионной эффективности изученных металлопленочных систем. Обнаружено, что теплоты адсорбции адатомов при малых покрытиях, а также ход концентрационных зависимостей теплот адсорбции существенно отличаются для Tb и Gd. Это связывается с различием в строении электронных оболочек Tb и Gd.

Поверхность многих граней металлических монокристаллов является реконструированной, т.е. структура верхнего атомного слоя отличается от структуры нижележащих слоев. При этом реконструкция может возникать как на чистой поверхности, так и под действием адсорбированного слоя [1-6]. Представляет интерес выяснение влияния реконструкции поверхности на различные свойства металлопленочных систем. В частности, в [5] было выявлено, что реконструкция поверхности приводит к улучшению эмиссионной эффективности металлопленочных систем. В то же время эмиссионная эффективность для других адсорбционных систем существенно ухудшалась при реконструкции подложки [4, 6].

В данной работе с целью изучения указанных вопросов мы исследовали адсорбционные и эмиссионные свойства грани (111) вольфрама, покрытой субмонослойными пленками тербия и гадолиния в широком интервале температур. Давление активных к адсорбции остаточных газов в экспериментальных приборах во время экспериментов было  $\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$  Па. Источники тербия и гадолиния изготавливали в виде стаканчиков из тантала, в которые наплавляли в вакууме Tb и Gd. Калибровку потока атомов тербия и гадолиния мы проводили с помощью автоэлектронных измерений, используя данные работ [7, 8]. Остальные подробности методики описаны в наших предыдущих работах [6, 9].

### 1. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены зависимости работы выхода  $\phi$  грани W (111) от абсолютной поверхностной концентрации адсорбированных атомов тербия (а) и гадолиния (б) при разных температурах подложки. Отметим, что напыление Tb и Gd на подложку проводилось при указанных температурах, а  $\phi$  измерялась при 300 К. Как видно из рис. 1, а, б, наблюдается резкое отличие хода концентрационных зависимостей работы выхода при  $T=300$  К от кривых, полученных после отжига пленок Tb и Gd при более высоких температурах вплоть до  $T \approx 1000$  К. Дальнейшее увеличение температуры кристалла уже не влияет на ход зависимостей  $\phi(n)$ , а достижение работой выхода постоянного значения, различного при разных тем-



пературах, связано с установлением равновесного покрытия из-за испарения Tb и Gd при данной температуре кристалла (рис. 1, кривые 5). После отжига пленки изменяется наклон начального участка  $\varphi(n)$ , понижается минимальное значение  $\varphi$  и немного увеличиваются концентрации Tb и Gd, при которых достигается минимум работы выхода систем Tb—W (111) и Gd—W (111). Последний эффект заметнее при адсорбции гадолиния. Охлаждение кристалла от 300 до 77 К практически не влияет на ход зависимости  $\varphi(n)$ .

Данные о теплоте адсорбции  $q$  атомов Tb и Gd на грани W (111) получали методом изобар адсорбции. Методика получения этих данных подробно описана нами в [6]. Концентрационные зависимости теплоты адсорбции атомов Tb и Gd приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, системы Tb—W (111) и Gd—W (111) характеризуются довольно большой теплотой адсорбции адатомов в области малых покрытий ( $\sim 5.05$  и  $\sim 5.55$  эВ соответственно) и вплоть до оптимальных. Наблюдается корреляция в изменениях работы выхода и теплоты адсорбции в зависимости от концентрации адсорбата. При увеличении концентрации адатомов  $q$  изменяется мало, резкий спад ее происходит при концентрациях Tb и Gd сверх оптимальной. При выходе  $\varphi$  к постоянному значению теплота адсорбции практически равна теплоте сублимации массивных тербия и гадолиния.

## 2. Обсуждение результатов

Необратимые изменения зависимостей  $\varphi(n)$  адсистем Tb—W (111) и Gd—W (111) при прогреве подложки до разных температур свидетельствуют о существенном изменении электронного состояния поверхности, от которого зависит ее работа выхода. По-видимому, отжиг пленок Tb и Gd приводит к изменению поверхностной структуры, т. е. к перестройке поверхности грани W (111). Такие же качественные изменения зависимостей  $\varphi(n)$  на грани W (111) мы наблюдали при отжиге пленок Ba и La [5] и связывали их с реконструкцией поверхности. Подтверждение гипотезы о перестройке поверхности грани W (111) в процессе адсорбции Tb и Gd можно получить также из анализа дипольных моментов адатомов до и после прогрева адпленок. Дипольный момент адатомов Tb и Gd в непрогретой пленке больше, чем в отожженной при  $T=1000$  К (2.02D и 1.70D для Tb и 2.07D и 1.81D для Gd соответственно). Такое изменение дипольного момента может быть связано с уменьшением плеча диполя, которое возникает из-за увеличения «шероховатости» поверхности при перестройке. Кроме того, в отожженной пленке минимум работы выхода смещается в сторону увеличения концентрации адсорбата. Это подтверждает факт увеличения «шероховатости» поверхности, поскольку такой сдвиг согласуется с выводами теории Лэнга [10] о соответствии минимума работы выхода адсистемы определенной толщине «лэнговской пленки», которая выше на более рыхлых гранях.

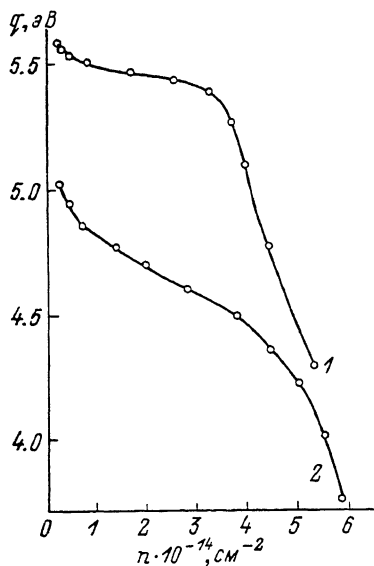
Наличие реконструкции поверхности, как показывают экспериментальные результаты, зависит от природы адсорбата и адсорбента. Поверхность некоторых адсорбентов реконструируется даже под действием щелочных элементов [2, 3]. Наши исследования показывают, что при адсорбции щелочноземельного элемента Ba [5] и редкоземельных La [5], Tb и Gd поверхность грани W (111) реконструируется. Однако интересно отметить, что реконструкция поверхности в случае нанесения на грань W (111) указанных адсорбатов приводит к улучшению эмиссионной эффективности адсорбционных систем. При адсорбции Ba [4] и La [6] наблюдалась реконструкция поверхности W (100). В этом случае реконструкция поверхности приводит к ухудшению эмиссионной эффективности адсистем. Таким

Рис. 1. Зависимости работы выхода  $\varphi$  от концентрации  $n$  адсорбированных атомов Tb (а) и Gd (б) на грани W (111).

Т, К: 1 — 300, 2 — 800, 3 — 900, 4 — 1000, 5 — 1200.

образом, влияние реконструкции поверхности на эмиссионные свойства металлопленочных систем существенно зависит от кристаллографической ориентации поверхности.

Рассматривая данные о теплоте адсорбции, отметим, что большая величина  $q$  для редкоземельных элементов при небольшой полярности их адсорбционной связи [11] свидетельствует о существенном вкладе в общую энергию связи адатомов с поверхностью обменного взаимодействия.



Атомы редкоземельных элементов, обладающие сложной структурой электронных оболочек, чрезвычайно чувствительны к структуре подложки и геометрии ненасыщенных электронных связей на ней. Поэтому образованная при адсорбции Tb и Gd сильная ковалентная связь способствует на грани W (111) смещению атомов подложки, т. е. ее реконструкции. Обменное взаимодействие адатомов через электронный газ подложки обуславливает высокую термическую устойчивость пленок Tb и Gd вплоть до оптимальных покрытий, вследствие чего адсистемы Tb—W (111) и Gd—W (111) являются эффективными в эмиссионном отношении.

Рис. 2. Концентрационная зависимость теплоты адсорбции атомов Gd (1) и Tb (2) на грани W (111).

Интересным является обнаруженный нами факт, что теплоты адсорбции адатомов при малых покрытиях, а также ход зависимостей  $q(n)$  существенно отличаются для Tb и Gd (рис. 2). Подобное мы наблюдали при адсорбции Gd и Dy на гранях W (110) [12] и W (112) [7]. Адатомы Gd, имеющие электрон на 5d-оболочке, в отличие от адатомов Tb и Dy, у которых такого электрона нет, обладают более высокой и медленнее изменяющейся при увеличении концентрации адсорбата теплотой адсорбции. Таким образом, взаимодействие адатомов с подложкой и между собой существенно зависит от деталей строения их электронных оболочек.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Norton P. R., Davies J. A., Jackson J. P., Natsunami N. Surf. Sci., 1979, vol. 85, N 2, p. 269—275.
- [2] Copel M., Graham W. R., Gustaffson T., Yalisove S. Sol. St. Commun., 1985, vol. 54, N 8, p. 695—699.
- [3] Francis S. M., Richardson N. V. Surf. Sci., 1985, p. 152—153; pt 1 i ECOSS-6, Proc. 6 Eur. Conf. Surf. Sci. York, 1—5 Apr., 1984, pt 1.
- [4] Коноплев Ю. М., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. ФТТ, 1972, т. 14, № 2, с. 326—333.
- [5] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 12, с. 3693—3698.
- [6] Гупало М. С., Медведев В. К., Смерека Т. П. и др. ФТТ, 1977, т. 19, № 10, с. 2955—2959.
- [7] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П. и др. ФТТ, 1987, т. 29, № 9, с. 2833—2836.
- [8] Kolaczekiewicz J., Bauer E. Surf. Sci., 1985, vol. 154, N 2—3, p. 357—370.
- [9] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П. и др. ФТТ, 1982, т. 24, № 7, с. 2130—2134.
- [10] Lang N. D., Kohn W. Phys. Rev., 1971, vol. 33, N 4, p. 1215—1223.
- [11] Палюх Б. М., Смерека Т. П. 1971, УФЖ, 15, № 10, с. 1725—1727.
- [12] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. Физическая электроника, 1985, № 31, с. 84—88.