

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.211+541.183.5

АДСОРБЦИЯ ГОЛЬМИЯ НА ГРАНИ (112)
МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА

Ф. М. Гончар, В. К. Медведев, Т. П. Смерка, В. В. Сазичев

Изучение взаимодействия адатомов электроположительных адсорбатов с поверхностью бороздчатых граней W (112), Mo (112) и Re (10 $\bar{1}$ 0) показало, что характеристики этого взаимодействия сильно зависят от электронной структуры как подложки, так и адатомов [1-6]. В [6] было обнаружено, что разная электронная структура адатомов Gd и Dy обуславливает существенное различие начальных теплот адсорбции и их концентрационных зависимостей на грани W (112). С целью дальнейшего выяснения особенностей адсорбционного взаимодействия редкоземельных элементов от электронной структуры адатомов в настоящей работе исследованы структура, работа выхода и термическая устойчивость пленок гольмия на грани W (112). Методика эксперимента была такая же, как и в наших предыдущих работах [1-6].

Схемы структурных переходов в пленках Ho на грани W (112) приведены на рис. 1. При покрытии $\vartheta=0.14$ (ϑ — отношение концентрации адатомов n к поверхностной концентрации атомов W на грани (112)) эти пленки имеют структуру p (1 \times 7). При меньших покрытиях наблюдается рост островков этой структуры, как и для La [3], Gd и Dy [6]. При $0.14 \leq \vartheta \leq 0.23$ адпленки гольмия состоят из статистической смеси ячеек структуры p (1 \times 7) и p (1 \times 4) или p (1 \times 3), состоящих из линейных цепочек адатомов. Интересно отметить, что при концентрациях, соответствующих структурам p (1 \times 6) ($\vartheta=0.17$) и p (1 \times 5) ($\vartheta=0.2$), эти менее плотные структуры не образуются. Начиная с $\vartheta=0.23$ в адсорбированных пленках Ho появляются островки структуры c (2 \times 2), которая при $\vartheta=0.5$ заполняет всю подложку. При $0.5 < \vartheta \leq 0.55$ в пленках Ho происходит еще один фазовый переход первого рода между структурой c (2 \times 2) и центрированной структурой c (2 \times 1/2) ($\vartheta \approx 0.55$). Такой же фазовый переход наблюдался в пленках Gd и Dy на W (112) [6]. Дальнейшее увеличение покрытия вплоть до образования монослойного покрытия ($\vartheta=0.79$) обуславливает одномерное сжатие пленки Ho в направлении [111].

На рис. 1 приведены также концентрационные зависимости работы выхода ϕ и теплоты адсорбции q адсистемы Ho—W (112). Наблюдается корреляция структурных превращений в пленках Ho и концентрационных зависимостей работы выхода и теплоты адсорбции. Области фазовых переходов первого рода ($0 < \vartheta < 0.5$) соответствуют участкам слабого изменения теплоты адсорбции. Резкий спад теплоты адсорбции совпадает с началом одномерного сжатия пленок гольмия. Минимум работы выхода соответствует структуре c (2 \times 2) адсорбированной пленки.

Обсуждая полученные результаты, отметим, что структура адсорбированных пленок гольмия на грани W (112) близка к структуре пленок других редкоземельных элементов на этой грани. В пленках гольмия также наблюдается рост островков структуры p (1 \times 7) при малых покрытиях, рост островков структуры c (2 \times 2), одномерное сжатие при

$\beta > 0.5$ с сохранением центрированной структуры пленок. Это сходство свидетельствует как о сильном влиянии атомного рельефа и электронной структуры подложки на структуру пленок редкоземельных элементов, так и о близости электронных конфигураций адатомов редкоземельных элементов на грани W (112).

К настоящему времени измерены концентрационные зависимости теплоты адсорбции на грани W (112) для шести адсорбатов: La [3], Gd [6], Dy [6], Eu [7], Tb [7] и Ho. В качестве примера на рис. 1, кроме данных для Ho, приведены зависимости q (n) для La, Gd и Dy. Видно существенное отличие теплот адсорбции атомов с разной электронной структурой. Обсудим отличие начальных теплот адсорбции редкоземельных адсорбатов на грани W (112).

Важной особенностью атомов редкоземельных элементов является на-

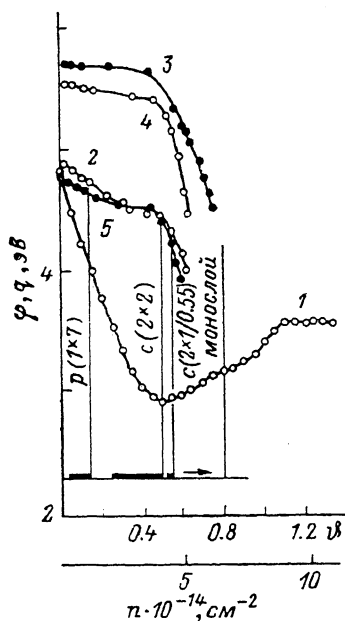


Рис. 1. Концентрационные зависимости работы выхода ϕ (1), теплоты адсорбции q (2) системы Ho—W (112) и теплоты адсорбции адсорбционных систем La—W (112) (3) [3], Cd—W (112) (4) [6], Dy—W (112) (5) [6], а также схемы структурных переходов в пленках гольмия.

Жирными линиями обозначены области фазовых переходов первого рода, горизонтальной стрелкой — область одномерного сжатия пленки гольмия.

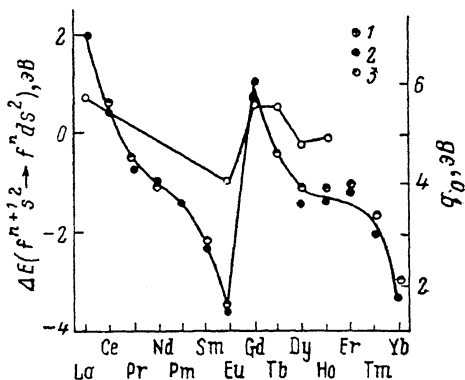


Рис. 2. Энергетическое положение $4f$ -уровня относительно $5d$ -уровня в свободных атомах (1) [8] или относительно уровня Ферми в трехвалентном металле (2) [10].

3 — начальные теплоты адсорбции редкоземельных элементов на грани W (112).

личие у них локализованных во внутренних областях незаполненных $4f$ -электронных оболочек, практически не участвующих в образовании химических связей. В свободном состоянии большинство редкоземельных атомов двухвалентно (электронная конфигурация [Xe] $4f^{n+1}6s^2$), лишь La, Ce, Gd и Lu трехвалентны (электронная конфигурация [Xe] $4f^n 5d 6s^2$). Однако в химических соединениях большинство редкоземельных атомов трехвалентно: один из f -электронов в них переходит на $5d$ -оболочку и, таким образом, участвует в химических связях. Затрата энергии на этот переход приводит к ослаблению химических связей, к уменьшению теплоты сублимации соответствующих редкоземельных металлов. О справедливости такой трактовки отличия теплот сублимации редкоземельных металлов свидетельствует хорошее согласие определенного спектроскопическими методами энергетического положения $4f$ -уровней атомов редкоземельных элементов относительно их $5d$ -уровней, обобщенного в [8], и энергий, необходимых для перевода электронов с $4f$ -уровней на уровни Ферми при образовании трехвалентных металлов этих элементов, вычис-

ленных в [9] исходя из отличия теплот сублимации редкоземельных элементов (рис. 2).

В работе [10] было высказано предположение, что эффекты перехода электронов с $4f$ - на $5d$ -оболочку должны наблюдаться и при адсорбции атомов редкоземельных элементов на переходных металлах. Были выполнены расчеты возможного изменения начальной теплоты адсорбции в ряду редкоземельных элементов и их результаты сопоставлены с полученными методом поверхностной ионизации [11] начальными теплотами адсорбции атомов редкоземельных элементов на текстурированных лентах вольфрама и рения. Получена неплохая корреляция расчетных и экспериментальных данных.

На рис. 2 приведены начальные теплоты адсорбции редкоземельных элементов на грани W (112). Видно, что эти теплоты также коррелируют с энергетическим положением $4f$ -уровней. Однако отличие начальных теплот адсорбции различных редкоземельных элементов значительно меньше ожидаемого исходя из энергетических положений $4f$ -уровней. По-видимому, в адсорбционном взаимодействии редкоземельных атомов с переходными металлами действует какой-то механизм компенсации; возможно, осуществляется состояние с промежуточной валентностью [10]. Отметим, что полученные в [11] начальные теплоты адсорбции La и Gd на W (чуть меньше 7 эВ), по-видимому, завышены. Измеренная нами [12] начальная теплота адсорбции лантана на грани W (100) (а именно эта грань в основном выходит на поверхность текстурированной ленты) равна ~ 6 эВ; гадолиний же обычно обладает меньшей, чем La, начальной теплотой адсорбции. С учетом этого обстоятельства и на грани W (100) различие начальных теплот адсорбции редкоземельных элементов также, по-видимому, меньше различия энергетического положения $4f$ -уровней.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Medvedev V. K., Naumovets A. G., Smereka T. P. // Surf. Sci. 1973. V. 34. N 2. P. 368—384.
- [2] Медведев В. К., Якивчук А. И. // УФЖ. 1975. Т. 11. № 3. С. 1900—1908.
- [3] Ведула Ю. С., Медведев В. К., Наумовец А. Г., Погорелый В. Н. // УФЖ. 1977. Т. 22. № 11. С. 1826—1834.
- [4] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Палюх Б. М., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2130—2134.
- [5] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1215—1216.
- [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] Kolaczkiwicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2. P. 357—370.
- [8] Herbst J. F., Lowy D. N., Watsen R. E. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 5. P. 1913—1924.
- [9] Johansson B. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 4. P. 1315—1327.
- [10] Никулин В. К., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3354—3357.
- [11] Медведев В. К., Ионов Н. И., Беляков Ю. Н. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 9. С. 2620.
- [12] Гупало М. С., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 2955—2959.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
19 октября 1988 г.