

Образование поверхностных сплавов и двумерное стеклование в адсорбированных монослоях на грани (112) молибдена

А.А. Митряев, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина

E-mail: naumov@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 3 декабря 2009 г.

Методами дифракции медленных электронов, сканирующей туннельной микроскопии, контактной разности потенциалов и оже-электронной спектроскопии установлено образование поверхностных сплавов при отжиге монослоев Dy, Gd, Sr, Be, адсорбированных на поверхности Mo(112). В пленках Dy и Sr поверхностные сплавы формируются в виде нанодисперсной системы олигомерных кластеров, а в пленках Be и Gd — в виде сплошного покрытия. Показано, что пленки Dy, в которых в результате отжига образуется поверхностный сплав Dy–Mo, при последующем охлаждении (закалке) до низких температур переходят в состояние двумерного стекла, а поверхностные сплавы Be и Gd с Mo формируются в кристаллическом состоянии.

Методами дифракції повільних електронів, сканувальної тунельної мікроскопії, контактної різниці потенціалів та оже-електронної спектроскопії встановлено утворення поверхневих сплавів при відпалі моношарів Dy, Gd, Sr, Be, адсорбованих на поверхні Mo(112). У плівках Dy і Sr поверхневі сплави формуються у вигляді нанодисперсної системи олігомерних кластерів, а в плівках Be та Gd — у вигляді суцільного покриття. Показано, що плівки Dy, у яких у результаті відпалу утворюється поверхневий сплав Dy–Mo, при наступному охолодженні (загартуванні) до низьких температур переходять у стан двовимірної скла, а поверхневі сплави Be та Gd з Mo формуються у кристалічному стані.

PACS: 64.70.pe Металлические стекла;
68.43.Fg Структура адсорбата;
61.05.jh Дифракция медленных электронов (ДМЭ).

Ключевые слова: адсорбированные пленки, поверхностные сплавы, структура, двумерное стеклование, работа выхода.

1. Введение

В последнее время большое внимание привлекают поверхностные сплавы, образующиеся при отжиге адсорбированных монослоев вследствие их химического взаимодействия с подложкой [1,2]. В отличие от объемных сплавов, возможность образования которых лимитируется определенными соотношениями атомных радиусов компонентов сплавов R1 и R2 ($R1/R2 \leq 1,15$ для неограниченных твердых растворов в двухкомпонентных сплавах замещения [3] и $R1/R2 \leq 0,59$ для сплавов внедрения [4]), поверхностные сплавы обладают моноатомной толщиной, поэтому для них снимаются (или существенно ослабляются) ограничения по соотношению R1/R2. Это значительно

расширяет класс систем, которые способны образовывать поверхностные сплавы.

По типу межатомных взаимодействий поверхностные сплавы мало отличаются от хемосорбированных слоев. В обоих случаях имеют место частичный перенос электронного заряда от одного компонента к другому и образование комплексной химической связи, что может включать ряд составляющих: ионную (или полярную), ковалентную (или металлическую) и непосредственную (через электронный газ подложки) [5–7]. Возникает также механическое напряжение на границе раздела покрытия и подложки [8]. Однако поверхностные сплавы отличаются более сильной связью между чужеродными атомами и подложкой, что вызывает внедрение их в поверхностный слой подложки и перестройку ее структуры [1]. Заметим, что хемосорбция

также может вызывать перестройку поверхностного слоя подложки (так называемая реконструктивная адсорбция), но в этом случае адатомы не внедряются в подложку или, наоборот, атомы подложки не внедряются в адсорбированный слой [9].

Для упорядочения структуры поверхностного слоя необходим отжиг до достаточно высокой температуры, при которой активизируется необходимая подвижность атомов на поверхности. Затем температура снижается для минимизации энтропийного фактора, т.е. для фиксации структурного состояния пленки, достигнутого во время отжига.

Система адатомов становится достаточно подвижной и приходит в равновесие за время отжига t_{ann} при минимальной температуре достижения подвижности $T_{\text{mob}} \approx E_d/k_B \ln(vt_{\text{ann}})$, где E_d — амплитуда потенциального рельефа подложки, k_B — постоянная Больцмана, а v — частота тепловых колебаний адатома. В процессе достижения равновесия происходит перераспределение адатомов по потенциальным ямкам подложки, которое минимизирует свободную энергию, и адсорбированный слой приобретает структуру, определяемую температурой и характером взаимодействия между адатомами. Компьютерное моделирование показывает, что равновесие практически достигается после того, как каждый адатом совершит за время отжига примерно 10 диффузионных прыжков. Заметим, что T_{mob} может оказаться настолько высокой, что равновесное агрегатное состояние поверхности в этих условиях будет не двумерным кристаллом, а двумерной жидкостью или двумерным газом. Используя для ориентировочной оценки T_{mob} значение $t_{\text{ann}} = (10-100)$ с и $v = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, получаем выражение

$$T_{\text{mob}} \approx E_d/30k_B, \quad (1)$$

в котором величина E_d обычно известна из исследований поверхностной диффузии адатомов [7,10]. После снижения температуры сохраняется структура адсорбированного слоя, присущая его состоянию при T_{mob} . Если при T_{mob} равновесная структура адсорбированного слоя является неупорядоченной, т.е. когда $T_{\text{mob}} > T_c$, где T_c — критическая температура перехода порядок-беспорядок, то в процессе последующего охлаждения этот слой сохраняет в замороженном виде структуру без дальнего порядка, приобретая состояние *поверхностного стекла*. Кроме обратимых фазовых переходов типа изменений агрегатного состояния поверхности, при отжиге могут активироваться разнообразные физико-химические реакции в поверхностном слое, которые относятся к необратимым фазовым переходам, в частности образование поверхностных сплавов. Сильная химическая связь, которая возникает между атомами адсорбированного слоя и подложки при формировании поверхностного сплава, может вызывать снижение поверхностной подвижности адатомов по

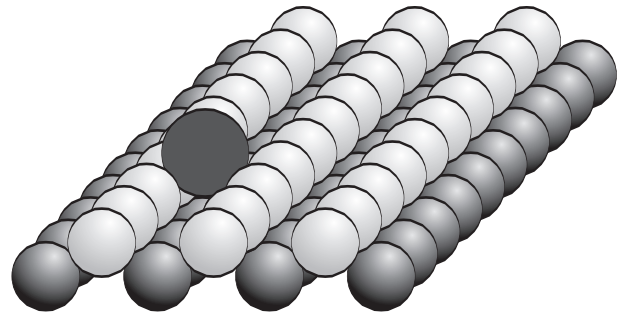


Рис. 1. Расположение адатома (темный шар) на бороздчатой грани Mo(112).

сравнению с той, которая наблюдается в адсорбированном монослое до образования поверхностного сплава. Таким образом, отжиг может вызвать превращение первоначально упорядоченного адсорбированного монослоя в поверхностное стекло.

В этой статье будут приведены примеры как переходов адсорбированных монослоев в поверхностное стекло, так и случаев, когда поверхностное стеклование не реализуется. Эксперименты проводились с адсорбированными монослоями металлов Dy, Gd, Sr и Be на поверхности Mo(112), и в данной работе обобщаются полученные результаты. Указанные адсорбаты отличаются по структуре их внешних электронных оболочек, что обуславливает различие в их химическом взаимодействии с подложкой. Подложкой в наших экспериментах была бороздчатая в атомном масштабе грань кристалла молибдена, что способствовало встраиванию в ее структуру чужеродных адатомов (рис. 1).

2. Методика эксперимента

Выводы о формировании поверхностных сплавов и переходе адсорбированных монослоев в состояние двумерного стекла сделаны нами на основании исследования изменений атомной структуры, элементного состава и работы выхода поверхности. Для изучения структуры поверхности применялся главным образом метод дифракции медленных электронов (ДМЭ), в некоторых экспериментах использовалась также сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). Исследование выполнено в сверхвысоковакуумных камерах с базовым вакуумом $(0,7-1,5) \cdot 10^{-9}$ Па (на стадии высокотемпературной очистки давление не превышало 10^{-8} Па). Кроме ДМЭ, в варианте, включающем анализ профиля рефлексов (АПР) и СТМ, камеры были оборудованы следующими устройствами: электронной пушкой — для контроля работы выхода электронов путем измерения контактной разности потенциалов (КРП) в варианте Андерсона, квадрупольным масс-спектрометром — для контроля чистоты адсорбата и

состава атмосферы остаточных газов в камере, а также цилиндрическим зеркальным анализатором — для оже-электронной спектроскопии (ОЭС) поверхности с адсорбционным покрытием.

Подложки, на которые адсорбировались пленки, изготовлены в виде пластин размером 2×2 мм и 4×6 мм, толщиной 0,6 мм из монокристаллов Мо (чистота 99,99%). Их лицевая поверхность выводилась путем механической и электролитической обработки параллельно грани (112) с точностью $0,1^\circ$, после чего пластины монтировали при помощи точечной сварки на подвижный держатель образца. Смонтированную на держателе образца пластину можно было нагревать прямым накаливанием или электронной бомбардировкой до $T \leq 2300$ К, а также охлаждать до температуры 80–100 К. Следует подчеркнуть, что возможность охлаждения подложки до низкой температуры имеет важное методическое значение, поскольку наши предыдущие опыты обнаружили значительную подвижность ряда адсорбированных атомов даже при температуре жидкого азота. Температуру измеряли с помощью термопары из WRe проволоки различного состава. Окончательную очистку образца проводили в камере с помощью прогрева в атмосфере кислорода ($2 \cdot 10^{-4}$ Па) при $T = 1400$ К в течение 18 часов и вспышек до $T = 2300$ К, которые десорбируют остатки кислорода. Кислород (чистота 99,99%) поставлялся в камеру во время удаления углерода через вакуумную подсистему для напуска газов. На очищенной поверхности наличие любых посторонних атомов, в частности углерода, не было зарегистрировано в пределах чувствительности оже-спектроскопии ($\sim 10^{-4}$ моно-слоя). Типичный размер структурно совершенных террас на поверхности подложки, определенный методом АПР, составлял $R_{\bar{1}\bar{1}1} \times R_{1\bar{1}0} = 350 \times 550$ Å.

Источники атомов Be, Gd и Dy были изготовлены из кусочков соответствующих металлов, которые присоединялись точечной сваркой к предварительно обезгаженному вольфрамовому или танталовому подогревателю. Источник адсорбата Sr был сконструирован в виде камеры Кнудсена, в которой при нагреве электрическим током происходит химическая реакция восстановления SrO [11]. Чистота адсорбатов, полученных из таких источников, по данным оже-анализа, была не хуже 99%. Степень покрытия поверхности адсорбатом θ в этой работе определяется как отношение концентраций атомов адсорбата и поверхностных атомов подложки ($8,3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ для грани (112)Мо). Величина θ задавалась временем напыления адсорбата, причем напыленную дозу можно было контролировать экспериментально по изменению работы выхода, а также на основании анализа картин ДМЭ с учетом ранее опубликованных данных для исследуемых систем [12–17].

Стандартная процедура эксперимента включала в себя: (а) очистку подложки и охлаждение ее до базовой температуры 78–100 К (кроме случая системы Be/Mo(112), для которой базовой была комнатная температура); (б) напыление адсорбата; (в) проведение измерений работы выхода и регистрацию картин ДМЭ цифровой фотокамерой (в отдельных опытах — также оже-пиков и СТМ изображений) для свеженанесенной (не отожженной) пленки; (г) отжиг пленки в течение 10 с при температуре T_{ann} , пошагово повышаемой для каждого отдельного отжига вплоть до начала заметной десорбции; (д) охлаждение до базовой температуры 78–100 К; (е) проведение при базовой температуре повторных измерений для отожженной пленки. Операции (г–е) повторялись на каждом следующем шаге повышения температуры отжига T_{ann} .

Наблюдение и регистрация картин ДМЭ проведены при энергиях электронов E в интервале 52–67 эВ. Картинки ДМЭ сохранялись в памяти компьютера. Для первичной обработки данных ДМЭ разработан пакет оригинальных программ в стандарте MATLAB. В основу метода обработки положены компьютеризированные двумерные матричные преобразования, включающие сглаживание случайных и регулярных искажений профиля, удаление фона, частичное разделение близко расположенных рефлексов, автоматизированное определение основных параметров рефлексов (позиции максимума, полуширины вдоль основных осей). Для калибровки картин ДМЭ в единицах SBZ (surface Brillouin zone, т.е. в векторах поверхностной зоны Бриллюэна a_{hkl}^{-1} , где a_{hkl} — период решетки подложки вдоль кристаллографического направления $[hkl]$) была использована хорошо изученная адсорбционная система $c(4 \times 2)$ O/Mo(112) [18]. Таким образом, можно было определять позиции рефлексов с высокой точностью ($\pm 0,01$ единиц SBZ), а также оценивать степень порядка в исследуемой пленке и традиционным методом по пиковой интенсивности дифракционного рефлекса, и более информативным методом по полуширине рефлекса H , которая связана обратно пропорциональной зависимостью с корреляционным радиусом $R_c \approx H^{-1}$ (или размером упорядоченного кластера $D \approx H^{-1}$).

Стабильная регистрация картин СТМ для системы Dy/Mo(112) проведена при значениях напряжения и туннельного тока в интервалах 0,2–1,0 В и 0,1–0,7 нА соответственно.

Для ОЭС анализа поверхности использовались оже-пики Мо (186 и 221 эВ), Be (104 эВ) и Gd(108 эВ), которые имеют самую высокую интенсивность при энергии первичных электронов 2 кэВ и взаимно не перекрываются.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Система Dy/Mo(112)

На рис. 2 представлена полученная методом ДМЭ диаграмма структурных преобразований, которые вызваны отжигом адсорбированных пленок Dy, напыленных на Mo(112) при $T = 100$ К в широком диапазоне степеней покрытия [16,17]. Это не классическая фазовая диаграмма, отражающая равновесное фазовое состояние системы в зависимости от концентрации компонентов (в нашем случае степени покрытия) и температуры, при которой это состояние наблюдается. Диаграмма отжига отображает то состояние системы, которое устанавливается после ее охлаждения до базовой (низкой) температуры. Первоначальный вывод о переходе адпленки в состояние двумерного стекла был сделан на основании исчезновения дальнего порядка в пленках при $\theta = 0,08-0,58$, наступающего в результате отжига при температурах выше $T_{\text{ann}} = 350-450$ К. Этот вывод был подтвержден регистрацией слабых диффузных пятен между так называемыми целочисленными рефлексами ДМЭ (рефлексами от подложки), что является признаком наличия ближнего порядка в адпленке.

Свидетельства о взаимосвязи между переходом адпленки в состояние двумерного стекла и образованием поверхностного сплава получены с помощью регистрации методом КРП изменений работы выхода поверхности ($\Delta\Phi$) при увеличении степени покрытия в области $\theta < 0,58$ и отжиге. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta\Phi(\theta)$, полученные при отжиге до низких температур (кривая 1), при которых сохраняется дальний порядок, и до высоких (кривая 2), при которых он нарушается. В обоих случаях работа выхода снижается



Рис. 2. Диаграмма структурных переходов, вызванных отжигом адпленок Dy на Mo(112). Обозначения на диаграмме: Б/П — беспорядок; $r(n_{\text{var}} \times 2)$ и $s(n_{\text{var}} \times 1)$ — прямоугольная и косоугольная структуры с параметром решетки, изменяющимся со степенью покрытия θ ; другие обозначения соответствуют общепринятым названиям упорядоченных структур. Вертикальные стрелки указывают значения θ , соответствующие наблюдаемым структурам. Температура наблюдений 100 К.

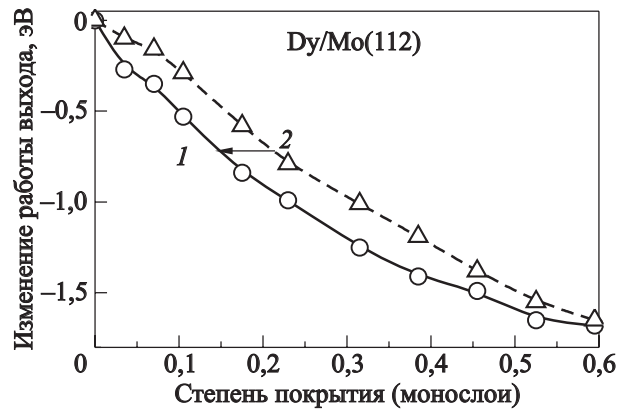


Рис. 3. Зависимость работы выхода системы Dy/Mo(112) от степени покрытия: 1 — для низкотемпературных ($T_{\text{ан}} = 250$ К) и 2 — высокотемпературных ($T_{\text{ан}} = 1000$ К) режимов отжига.

на величину $\Delta\Phi = 1,7$ эВ относительно работы выхода чистой поверхности Mo(112), что соответствует представлением о частично ионном характере адсорбционной связи атомов Dy с Mo(112), характеризующейся дипольным моментом 1,3 Д. Однако в интервале покрытий $0,1 < \theta < 0,4$ кривая 2 на рис. 3 может быть представлена как результат смещения кривой 1 примерно на $\Delta\theta = 0,07$. Этот факт интерпретирован как следствие потери частью атомов Dy (в количестве 0,07 монослоя) дипольного момента, присущего им как адатомам, что вызвано внедрением таких атомов в приповерхностный слой подложки, т.е. образованием поверхностного сплава. Наблюдения в СТМ [19] структуры Dy пленок в интервале $0,07 < \theta < 0,58$, где после высокотемпературного отжига образуется двумерное стекло, обнаружили, что соответствующая Dy адпленка состоит из отдельных наностроек, расположенных на поверхности с соблюдением определенного ближнего порядка (на расстоянии друг от друга в среднем 2 и 3,2 нм в зависимости от направления). Следовательно, поверхностная концентрация этих объектов соответствует $\theta = 0,02$. Поскольку в составе этих объектов содержатся атомы Dy в общем количестве $\theta = 0,07$, то кластеры поверхностного сплава включают в себя по 3–4 атома Dy. Они образуют те малоподвижные центры конденсации островков адсорбата, которые, выступая в роли поверхностных дефектов, могут препятствовать поверхностной диффузии адатомов и установлению дальнего порядка. Специфика формирования поверхностного сплава для системы Dy/Mo(112) состоит в том, что разрастание зародышей сплава блокируется, предположительно, вследствие образования вокруг кластера сплава зоны напряжения подложки, в пределах которой соответствующая реакция между Dy и Mo не происходит.

3.2. Система Sr/Mo(112)

При отжиге адсорбированных пленок Sr в широком интервале степеней покрытия и температур не наблюдалось полной потери дальнего порядка, как в случае системы Dy/Mo(112). Для оценки степени упорядоченности адпленок Sr использована пиковая интенсивность рефлексов ДМЭ, которые соответствуют структуре адпленки. Эти рефлексы были довольно интенсивны даже для свеженапыленных пленок Sr при $T = 100$ К, что указывает на наличие достаточной подвижности адатомов Sr при этой температуре. Последующий отжиг вначале мало влиял на степень упорядоченности вплоть до $T_{\text{ann}} = 500\text{--}600$ К, когда наступала вторая стадия усовершенствования структуры (рис. 4). Двухступенчатый характер упорядочения объясняется значительной анизотропией поверхностной диффузии Sr на бороздчатой подложке [20]. Однако при дальнейшем отжиге интенсивность рефлексов уменьшается, что является признаком деградации структуры. По-видимому, высокотемпературный отжиг, как и для системы Dy/Mo(112), активирует процесс образования малоподвижных дефектов в пленках Sr, однако полное подавление подвижности адатомов Sr при $T \leq T_c$ не происходит. Это может быть обусловлено, с одной стороны, меньшей химической активностью Sr относительно связи с Mo, вследствие чего дефекты генерируются в значительно меньшей поверхностной концентрации, а с другой стороны, достаточно высокой T_c . Для структур стронция $p(8 \times 1)$, $p(5 \times 1)$ и $c(2 \times 2)$, данные для которых приведены на рис. 4, температуры T_c равны 250, 380 и 540 К соответственно, что значительно выше температуры $T_c \leq 100$ К, свойственной пленкам Dy [13,17].

3.3. Система Be/Mo(112)

Методом ДМЭ установлено, что в субмонослойной области покрытий ($\theta < 1$) адатомы Be, напыленные при

$T = 300$ К, застраивают борозды грани Mo(112), образуя псевдоморфную структуру (ПМС) адпленки. Изменений в атомной структуре такой адпленки при отжиге не обнаружено. Исходя из этого нет оснований полагать, что отжиг активирует образование поверхностных сплавов при таких покрытиях. Однако признаки формирования поверхностных сплавов появляются при отжиге слоев Be, в которых не только борозды, но и гребни подложки заполняются адсорбатом. Такие структуры наблюдаются методом ДМЭ в области $1 < \theta < 1,2$ после отжига при 600–800 К и в области $\theta > 1,2$ в пленках, напыленных при 300 К. Отжиг их до $T_{\text{ann}} = 800\text{--}1050$ К вызывает необратимый переход к структуре, характеризующейся ячейкой $c(2,7 \times 1)$. Этому размеру ячейки соответствует плотное заполнение ее двумя молекулами поверхностного сплава Be_2Mo . Рефлексы ДМЭ, соответствующие структуре $c(2,7 \times 1)$, становятся достаточно резкими ($H \approx 0,08$ единиц SBZ) лишь при очень высокой температуре отжига, близкой к температуре десорбции ($T_{\text{ann}} = 1200$ К), что свидетельствует о низкой подвижности пленки. Это указывает на упрочение связи молекул поверхностного сплава Be_2Mo с подложкой по сравнению с адатомами Be. Оценка размера упорядоченного домена этой структуры дает $D \approx 35$ Å. Следует ожидать, что в случае образования поверхностного сплава на подложке, сплошь покрытой пленкой Be (включая как борозды, так и гребни, т.е. при $\theta \approx 2,4$), часть атомов Mo должна выйти на поверхность пленки Be. Действительно, методом ОЭС обнаружено, что поверхность, изначально (без отжига) покрытая такой пленкой, при отжиге в интервале $T_{\text{ann}} = 800\text{--}1050$ К обогащается атомами Mo (рис. 5).

Отличительной особенностью системы Be/Mo(112) по сравнению с рассмотренными выше является то, что поверхностный сплав образуется при довольно высоких степенях покрытиях, в частности, таких, при которых адсорбатом покрыты, хотя бы частично, атомные гребни подложки. Спецификой морфоструктуры по-

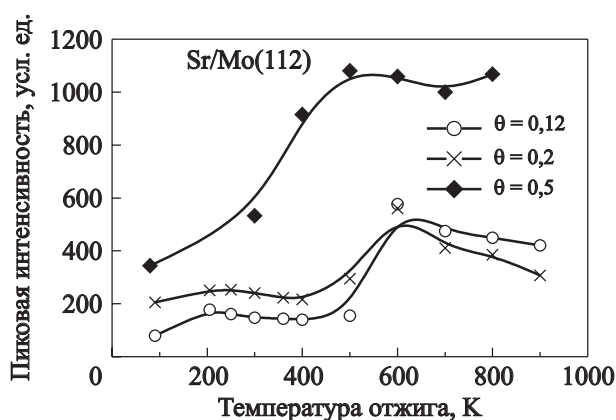


Рис. 4. Изменение пиковой интенсивности рефлексов ДМЭ в результате отжига структур $p(8 \times 1)$, $p(5 \times 1)$ и $c(2 \times 2)$, соответствующих $\theta = 0,12$, $0,2$ и $0,5$ для адсорбированной пленки Sr на Mo(112). Температура измерений 100 К.

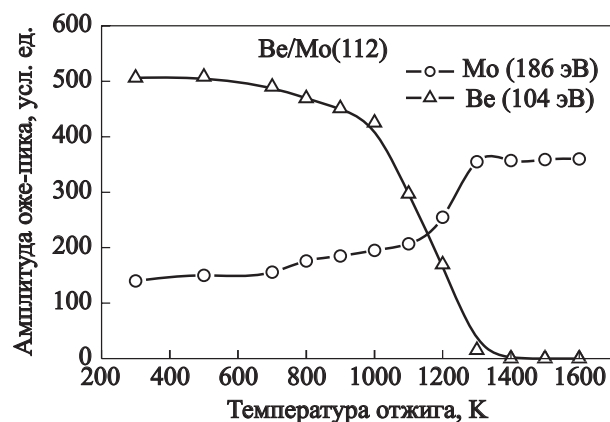


Рис. 5. Изменение амплитуды оже-пику Be и Mo в результате отжига адсорбированной пленки Be на Mo(112) при $\theta = 2,4$. Температура измерений 300 К.

верхностного сплава Ve_2Mo является отсутствие признаков блокирования роста размеров его зародышей вдоль поверхности.

3.4. Система Gd/Mo(112)

Среди адсорбатов, исследованных в этой работе, Gd — ближайший к Dy по строению внешней электронной оболочки и так же проявляет способность к образованию поверхностного сплава Gd–Mo. Однако образование поверхностных сплавов существенно по-разному влияет на процессы упорядочения пленок этих адсорбатов.

Как показали наблюдения методом ДМЭ, в субмонослойной области покрытий самой стабильной структурой, которую приобретает поверхность Gd/Mo(112) в результате отжига, является $p(2 \times 1)$. Морфоструктура этой поверхности, первоначально плоская в пределах террас $350 \times 550 \text{ \AA}$, перестраивается в шероховатую, имеющую вид массивов ступенек шириной $30\text{--}50 \text{ \AA}$. Методами КРП и ОЭС установлено, что при этом работа выхода поверхности повышается незначительно (на $0,1 \text{ эВ}$), а доля Mo в элементном составе поверхности возрастает. Это дает основания полагать, что такая поверхность состоит из островков поверхностного сплава Gd–Mo. В отличие от системы Dy/Mo(112), в которой зародыши поверхностного сплава из-за блокирования их роста напряжениями несоизмеримости с подложкой имеют ограниченные размеры и могут рассматриваться как квазиточечные дефекты, массивы поверхностного сплава Gd–Mo состоят из доменов, рост которых до значительных размеров не блокируется напряжениями. Вероятно, напряжения, возникающие при образовании поверхностного сплава Gd–Mo с собственной структурой $p(2 \times 1)$, ослабляются в результате образования дефектов типа ступенчатых массивов. Вследствие этих различий морфоструктуры в формировании поверхностного сплава при отжиге может вовлекаться весь адсорбат, и в итоге поверхность оказывается покрытой не чистой адпленкой, как для системы Dy/Mo(112), а поверхностным сплавом, который характеризуется более высокой T_c . По-видимому, по этой причине в субмонослоях Gd на Mo(112) при отжиге не происходит двумерного стеклования.

4. Выводы

Для всех рассмотренных в этой работе адсорбционных систем наблюдается образование поверхностных сплавов в большем или меньшем масштабе: от отдельных олигомерных кластеров до сплошного монослойного покрытия. Соотношения атомных радиусов компонентов поверхностных сплавов для этих систем попадают в широкий интервал $R1/R2$ — от $0,81$ (для бериллия) до $1,59$ (для стронция), что согласуется с представлением о не критичности фактора $R1/R2$ для

образования поверхностных сплавов. Однако этот фактор может быть определяющим по отношению к возникновению напряжений в подложке вокруг нанокластера поверхностного сплава, которые блокируют дальнейший рост этого зародыша, а значит, существенно влияют на морфологию покрытой поверхности (фактически определяют ее нанодисперсность). Такие случаи реализуются для систем Dy/Mo(112) и Sr/Mo(112). Для первой из них образование олигомерных кластеров поверхностного сплава вызывает столь значительное ослабление поверхностной подвижности адсорбированного слоя, что реализуется неравенство $T_{\text{mob}} > T_c$, которое является необходимым условием стеклования адпленки.

Для двух других систем, Ve/Mo(112) и Gd/Mo(112), в состав поверхностного сплава может переходить весь адсорбат, образуя при определенных степенях покрытия сплошные пленки. При низкой температуре агрегатное состояние этих пленок является кристаллическим. Более прочная связь поверхностного сплава, чем адатомов, с подложкой несколько уменьшает поверхностную подвижность, поэтому упорядочение поверхностного сплава должно происходить при более высоких температурах T_{mob} . Однако для указанных систем повышение T_{mob} не достигает того предела, при котором выполнялось бы неравенство $T_{\text{mob}} > T_c$, и поэтому стеклования поверхностного сплава не происходит.

Таким образом, образование поверхностных сплавов при отжиге адсорбированных монослоев вызывает подавление поверхностной подвижности в пленке либо через механизм формирования отдельных дефектов типа нанокластеров сплава, либо через упрочение связи сплошной пленки с подложкой. Снижение подвижности поверхностных атомов может быть настолько сильным, что становится возможным переход пленки в состояние двумерного стекла при ее охлаждении (закалке) из разупорядоченного высокотемпературного состояния.

Описанные явления образования поверхностных сплавов и их стеклования могут иметь место не только на свободных поверхностях при их покрытии адсорбированными пленками, но и на межзеренных границах в объеме твердых тел. На этих границах происходит внутренняя адсорбция (сегрегация) различного рода примесей, которые также могут формировать интерфейсные сплавы. Фазовое состояние этих сплавов может существенно влиять на макроскопические свойства твердых тел. В частности, такой эффект был исследован В.Г. Барьяхтаром и др. [21] на примере магнитных свойств.

Следует отметить, что поверхностные стекла являются квазидвумерными объектами. Их дальнейшее исследование представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку они являются системами с максимально возможным коли-

чеством дефектов, которые могут придавать поверхности специфические свойства, полезные для различных применений.

1. D.P. Woodruff (ed.), *Alloy Surfaces and Surface Alloys, The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam (2002), v. 10.
2. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 434 (1995).
3. Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов, *Металловедение тугоплавких металлов и сплавов*, Наука, Москва (1967).
4. Х.Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, Мир, Москва (1971) [H.J. Golgschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworths, London (1967)].
5. Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус, *УФН* **122**, 125 (1977).
6. О.М. Браун и В.К. Медведев, *УФН* **157**, 631 (1989).
7. I. Lyuksyutov, A.G. Naumovets, and V. Pokrovsky, *Two-Dimensional Crystals*, Academic Press, New York (1992).
8. H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
9. R.J. Behm, in: *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, and G. Ertl (eds.), Elsevier, Amsterdam (1989), p. 111.
10. А.Г. Наумовец, *ФHT* **20**, 1091 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 857 (1994)].
11. M. Knoll, *Materials and Processes of Electron Devices*, Springer-Verlag, Berlin (1959).
12. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev, and A.G. Naumovets, in: *Materials of the Int. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-2)»*, Uzhgorod, Ukraine (2009), p. 71.
13. A. Fedorus, G. Godzik, V. Koval, A. Naumovets, and H. Pfnür, *Surf. Sci.* **460**, 229 (2000).
14. C. Waldfried, D.N. McIlroy, and P.A. Dowben, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 10615 (1997).
15. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev, and A.G. Naumovets, *Eur. Phys. J.* **B71**, 47 (2009).
16. A. Fedorus, V. Koval, A. Naumovets, and H. Pfnür, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 1148 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 850 (2001)].
17. A. Fedorus, V. Koval, A. Naumovets, and H. Pfnür, *Eur. Phys. J.* **B24**, 395 (2001).
18. G.J. Dooley III and T.W. Haas, *J. Vac. Sci. Tech.* **7**, 49 (1970).
19. C. Tegenkamp, H. Pfnür, A. Fedorus, and A. Naumovets, *Surf. Sci.* **600**, 978 (2007).
20. A. Fedorus, G. Godzik, A. Naumovets, and H. Pfnür, *Surf. Sci.* **565**, 180 (2004).
21. В.Г. Барьяхтар, С.Д. Вангенгейм, В.Ю. Каменева, *ФММ* **44**, 774 (1977).

Surface alloy formation and two-dimensional vitrification in adsorbed monolayers on (112) molybdenum surface

A.A. Mitryaev, A.G. Naumovets, and A.G. Fedorus

By means of low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, contact potential difference and Auger electron spectroscopy methods we observed the formation of surface alloys under annealing of Dy, Gd, Sr, and Be monolayers adsorbed on the Mo(112) surface. The surface alloys are formed as nanodispersed systems of oligomer clusters in the Dy and Sr films, and as a continuous coverage in the Be and Gd ones. The Dy films, forming Dy–Mo surface alloy on annealing, are shown to undergo a transition to a two-dimensional glass state on subsequent cooling (hardening) to low temperatures while the surface alloys of Be and Gd with Mo(112) are formed in a crystal state.

PACS: 64.70.pe Metallic glasses;
68.43.Fg Adsorbate structure;
61.05.jh Low-energy electron diffraction (LEED).

Keywords: adsorbed layers, surface alloys, structure, two-dimensional vitrification, work function.