

МОНОСЛОЙ ВаО НА ВОЛЬФРАМЕ (100): СТРУКТУРА И РАБОТА ВЫХОДА

© Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.К.Скляр,
В.А.Усенко, А.А.Ясько

Киевский университет им. Т.Шевченко,
252000 Киев, Украина
(Поступила в Редакцию 13 апреля 1995 г.
В окончательной редакции 1 сентября 1995 г.)

Методами ДМЭ, ЭОС, СХПЭЭ и КРП исследованы структура и электронные свойства тонких (порядка монослойных) пленок ВаО на W(100). В области субмонослойных покрытий при температурах 300–500 К в пленке реализуются согласованные с подложкой структуры с концентрациями $3.3 \cdot 10^{14}$ и $5.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Плотнупакованный монослой с согласованной, близкой к гексагональной решеткой имеет $n = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В спектре ХПЭЭ при монослойном покрытии наряду с линиями, характерными для ВаО, наблюдается линия с $\Delta E \sim 3 \text{ eV}$, идентифицируемая с потерей энергии на возбуждение поверхностного плазмона в слое атомов Ва. Предполагается, что появление минимума и максимума на кривой изменения работы выхода $\varphi = f(n)$ связано с металлическими свойствами поверхностного слоя Ва в монослое ВаО.

Известно, что в большинстве металлопористых катодов используется вольфрамовая матрица, вступающая в химическую реакцию с соединениями бария. Продукты реакции, а ими в основном являются Ва и ВаО, мигрируют к поверхности, образуя на ней пленку, близкую к монослойной. Поэтому исследование субмонослоя окиси бария на вольфраме представляет интерес не только для физики поверхности твердого тела, но и для эмиссионной электроники. В общем случае такой поверхностный слой представляет собой некоторую химическую комбинацию атомов бария и кислорода, взаимодействующих друг с другом и с вольфрамом. При излучении реальных катодов и пленочных систем, имитирующих эти катоды, основное внимание, как правило, уделяется электронному (химическому) состоянию бария. Методом спектроскопии ионного рассеяния было показано [1], что верхний слой активированного металлопористого катода состоит в основном из атомов бария, однако интерпретация их химического состояния основывалась только на относительно низкой концентрации кислорода. Спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов [2–5] показала, что приповерхностная область содержит высокий процент металлоподобного бария. В [5] исследовалось угловое распределение фотоэлектронов, на основании которого сделан вывод об ориентации диполя ВаО вдоль нормали к поверхности катода и о металлоподобности поверхностного бария.

Одним из методов, наиболее чувствительных к электронной структуре поверхности, является спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Этот метод использовался в данной работе для исследования системы $W(100)$ - BaO . Кроме метода СХПЭЭ применялись методы электронной оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и контактной разности потенциалов (КРП) в варианте Андерсона. В качестве подложки использовался монокристалл вольфрама с гранью (100). Это одна из наиболее плотноупакованных граней, занимающая преобладающую площадь поверхности отжженного и рекристаллизованного поликристалла вольфрама. Использование монокристалла позволило применить ДМЭ для определения структуры субмонослойных пленок и концентрации молекул BaO . Для контроля чистоты поверхности применялся метод ЭОС.

Измерения были проведены с помощью четырехсетевого квазисферического анализатора задерживающего поля, размещенного в стеклянной колбе. Вакуум в приборе поддерживался ионно-сорбционным насосом типа «Орбитрон», и давление остаточных газов было не более $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Образец вольфрама с гранью (100) был вырезан в виде диска диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. В процессе откачки прибора образец был подвергнут обычной процедуре очистки от углерода путем отжига (1000 К) в кислороде при давлении $\sim 10^{-8} - 10^{-7}$ Торр с периодическими температурными всплесками до 2000 К. Контроль за очисткой кристалла осуществлялся с помощью ЭОС, и процесс прекращался после полного исчезновения линии углерода в спектре оже-электронов. Конденсация окиси бария велась из платиновой трубочки, в которую предварительно загружался спектрально-чистый $BaCO_3$. Разложение карбоната на BaO и CO_2 осуществлялось при нагреве трубочки во время предварительной откачки прибора.

Абсолютное значение плотности молекул в субмонослое определялось по дифракционным картинам. Относительное покрытие ϑ , введенное как отношение плотности адсорбированных молекул к плотности молекул в заполненном монослое, оценивалось по времени конденсации и по амплитуде ионизационной линии $Ba_{N_{4,5}}$ с энергией 91 eV. Кривая I на рис. 1 показывает изменение амплитуды A ионизационной линии Ba в спектре $N'(E)$ в процессе конденсации BaO . Зависимость $A = f(n)$ имеет характерный излом, означающий окончание заполнения первого молекулярного слоя и начало конденсации во втором слое. При определении относительного покрытия учитывалось также совпадение во времени образования излома на кривой $A = f(n)$ и появления соответствующей плотноупакованному монослою дифракционной картины.

Структура пленок BaO на $W(100)$ исследовалась нами ранее [6]. Однако в работе [6] не удалось получить дифракционных картин от субмонослоя без его отжига. Возможно, это связано с недостаточным совершенством использованного в [6] монокристалла. В настоящей работе мы обнаружили несколько новых структур в процессе конденсации BaO при комнатной температуре, а также после небольшого отжига до 500–600 К.

Дифракционная картина чистого $W(100)$ показана на рис. 2, а. Конденсация BaO при 300 К до концентраций порядка $(1-2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ вызывает кроме увеличения фона появление диффузных полос в направлениях $\langle 11 \rangle$. При увеличении степени покрытия полосы постепенно рас-

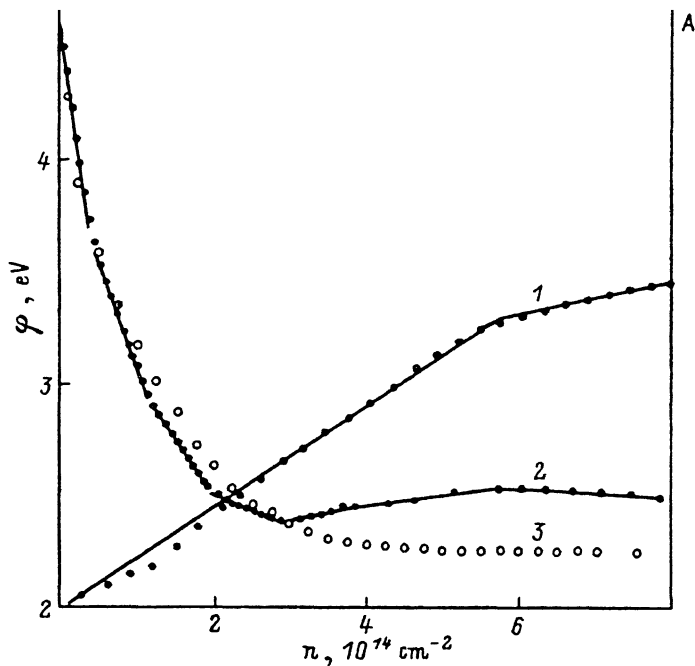


Рис. 1. Изменение амплитуды ионизационной линии $Ba_{N4.5}$ (1) (энергия первичных электронов $E_p = 200$ eV) и работы выхода φ (2, 3) в процессе конденсации BaO.

2 — конденсация на чистом W(100), 3 — конденсация на W(100), покрытом кислородом до степени покрытия ~ 0.6 и отожженном до 1000 K.

щепляются в диффузные рефлексы, образующие картину, показанную на рис. 2, b. Эта картина содержит две группы рефлексов. Одна из них принадлежит структуре $p(\sqrt{2} \times 3/2\sqrt{2}) R45^\circ$ (рис. 3, a) с концентрацией молекул $3.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, другая — структуре $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R45^\circ$ (рис. 3, b) с концентрацией $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Каждая из структур в свою очередь содержит две группы доменов, ориентированных в двух взаимно перпендикулярных направлениях (11).

Диффузный характер картины, представленной на рис. 2, b, и сильный фон являются следствием слабой упорядоченности адсорбированной пленки, что связано с недостаточной подвижностью молекул при комнатной температуре. Была сделана попытка упорядочить пленку. Оказалось, что отжиг образца до 500–600 K существенно улучшает дифракционную картину (рис. 2, c), однако при этом структура $p(\sqrt{2} \times 3/2\sqrt{2}) R45^\circ$ превращается в структуру $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}) R45^\circ$, имеющую ту же концентрацию, но более энергетически выгодное расположение молекул с централизованной ячейкой (рис. 3, c). Концентрация BaO на подложке, нагретой до 500–600 K, дает аналогичный результат (рис. 2, c).

По мере конденсации молекул BaO в области покрытий $(2-5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ положение добавочных рефлексов картины, показанной на рис. 2, b, не меняется. При этом интенсивность рефлексов

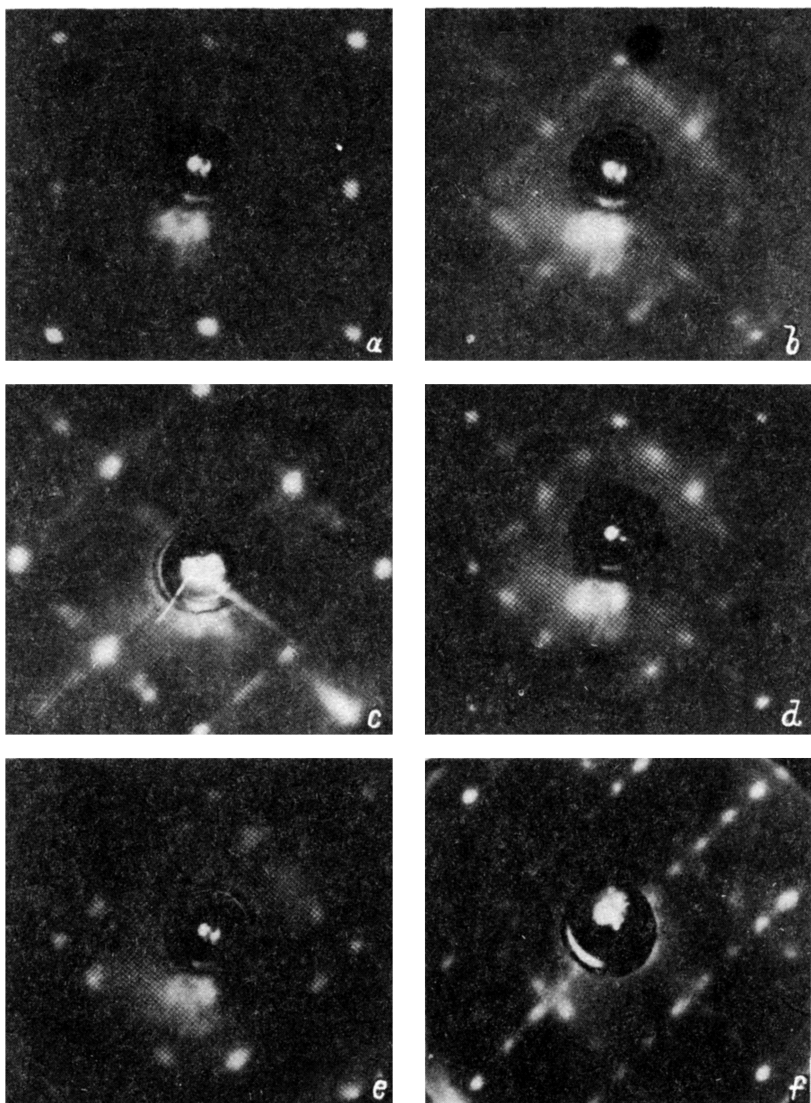


Рис. 2. Дифракционные картины чистого вольфрама (100) (а), W(100), покрытого пленкой ВаО ($n \sim 3.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$) (b), той же пленки после отжига до 500 К (c), пленки ВаО ($n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$) (d), монослоя ВаО ($T = 300 \text{ К}$) (e), монослоя ВаО после отжига до 500 К (f). Все картины сняты при $E_p \sim 50 \text{ eV}$.

структуры $p (\sqrt{2} \times 3/2\sqrt{2}) R45^\circ$ постепенно уменьшается, а интенсивность рефлексов структуры $c (\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R45^\circ$ растет, и картина, показанная на рис. 2, b, превращается в картину, представленную на рис. 2, d, означающую что на подложке присутствует только структура $c (\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R45^\circ$ с концентрацией $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Очевидно, что в данной области покрытий кроме заполнения вакансий в доменах в адсорбированном слое происходит фазовый переход первого рода. В

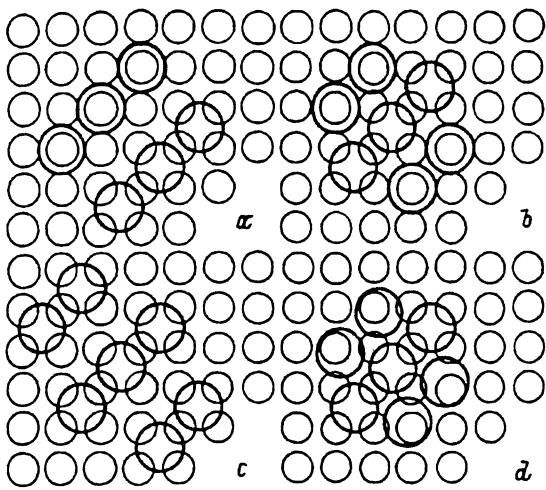


Рис. 3. Структуры молекулярной пленки BaO. Малые кружки — поверхностные атомы W(100), большие — молекулы BaO. *a* — структура $p(\sqrt{2} \times 3/2\sqrt{2}) R45^\circ$, *b* — структура $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R45^\circ$, *c* — структура $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}) R45^\circ$, *d* — структура $c(\sqrt{2} \times 5/3\sqrt{2}) R45^\circ$.

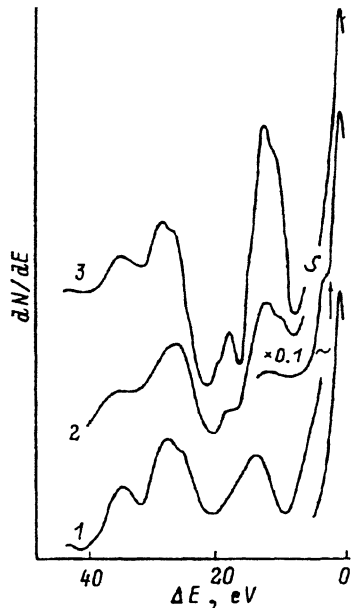


Рис. 4. Спектры ХПЭЭ $N'(E)$. Энергия первичных электронов $E_p = 70$ eV. 1 — чистый W(100), 2 — монослой BaO ($\vartheta = 1.0$), стрелкой указана линия поверхностного плазмона Ba, 3 — пленка BaO с $\vartheta = 3$.

процессе этого перехода домены с более плотной структурой увеличивают свои размеры за счет доменов с менее плотной структурой до тех пор, пока покрытие не становится однородным (рис. 2, *d*).

При продолжении конденсации пленка, оставаясь однородной, начинает уплотняться. Происходит ее сжатие в одном из направлений (11), разных для каждого типа доменов (рис. 3, *b*). Это вызывает смещение добавочных рефлексов типа $(1/4 \ 1/4)$ и $(3/4 \ 3/4)$ по направлению к основным рефлексам подложки и затухание добавочных рефлексов типа $(1/2 \ 1/2)$. Сжатие пленки завершается образованием картины, показанной на рис. 2, *e*, которая соответствует концентрации молекул $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, и появлением излома на зависимости $A = f(n)$ (кривая 1 на рис. 1). На этом процесс заполнения первого молекулярного слоя заканчивается, дальнейшая конденсация окиси бария происходит во втором и последующих слоях, и при средней степени покрытия $\vartheta \sim 4-5$ уже наблюдаются трехмерные кристаллиты BaO.

При комнатной температуре заверченный монослой не согласован с подложкой. Однако в результате отжига системы при температурах до 500–600 К согласование происходит и на экране появляется картина, показанная на рис. 2, *f*, соответствующая структуре $c(\sqrt{2} \times 5/3\sqrt{2}) R45^\circ$ с концентрацией молекул $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 3, *d*). Эта структура имеет почти идеальную гексагональную решетку.

Следует отметить, что рис. 3 дает лишь соотношение между элементарными ячейками адсорбента и адсорбата. Положение молекул ВаО относительно соседних поверхностных атомов вольфрама на рис. 3 является условным, и у нас нет достаточных экспериментальных данных, на основании которых можно было бы точно разместить молекулу ВаО в элементарной ячейке поверхности $W(100)$.

Изменение работы выхода φ в процессе конденсации ВаО на $W(100)$ показано на рис. 1 (кривая 2). Особенности кривой 2 являются линейные участки и наличие минимума при покрытии $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и максимума при покрытии $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, т. е. максимум работы выхода соответствует завершению монослоя ВаО. Разница между максимумом и минимумом φ не превышает 0.2 eV. После максимума, где $\varphi = 2.55 \text{ eV}$, работа выхода постепенно уменьшается по мере конденсации и при средней степени покрытия $\vartheta = 4$ достигает 1.9–2.0 eV. В [7], где мы также наблюдали максимум работы выхода при завершении монослоя ВаО на $W(110)$, была сделана попытка объяснить появление этого максимума более высокой плотностью молекул в завершеном монослое ($8.45 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) по сравнению с плотностью молекул в последующих слоях. Однако для грани (100) такой подход не годится из-за относительно малой плотности адсорбата в монослое.

Одно из возможных объяснений максимума работы выхода основано на результатах СХПЭЭ. На рис. 4 (кривая 1) показан спектр ХПЭЭ $N'(E)$ для чистой поверхности $W(100)$. В спектре присутствуют линии с энергиями ~ 11 и 23 eV , приписываемые обычно потерям на возбуждение поверхностного и объемного плазмонов вольфрама (см., например, [8]), а также линия с энергией $\sim 34 \text{ eV}$, связанная с возбуждением $4f$ -электронов W . В процессе конденсации ВаО, после того как концентрация молекул превысит $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (т. е. после минимума работы выхода), в спектре наряду с другими новыми линиями появляется линия, связанная с потерей энергии $\sim 3.0 \text{ eV}$ (кривая 2 на рис. 4). Как известно [9], эта линия идентифицируется с возбуждением поверхностного плазмона бария. При монослойном покрытии ($6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) линия имеет максимальную интенсивность, а при заполнении второго слоя ее амплитуда постепенно уменьшается. При полном двухслойном покрытии линия поверхностного плазмона Ва уже не видна. Кривой 3 на рис. 4 представлен спектр ХПЭЭ для пленки толщиной три монослоя, не отличающийся от спектра массивной пленки ВаО.

Очевидно, что возбуждение поверхностного плазмона Ва указывает на наличие металлических свойств у атомов Ва в субмонослойной пленке ВаО. Эти свойства являются результатом взаимодействия молекул с поверхностными атомами вольфрама. $6s$ -электроны Ва, локализованные в изолированной молекуле на кислородных связях, при адсорбции замещаются электронами подложки и частично возвращаются в атомы Ва. При определенной степени покрытия ($\vartheta > 0.5$) сближение молекул оказывается достаточным для перекрытия электронных функций соседних атомов Ва, и $6s$ -электроны Ва получают возможность участвовать в коллективных процессах.

Проявление атомами Ва металлических свойств позволяет предположить объяснение хода работы выхода в субмонослойной области покрытия. Увеличение φ в интервале концентраций $(3-6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

может быть связано с увеличением плотности металлического поверхностного слоя атомов Ва, а максимальное значение работы выхода для заполненного монослоя (2.55 eV) гораздо ближе к величине φ для чистого Ва (2.7–2.8 eV), чем к значению работы выхода ВаО. Только конденсация во втором и последующих слоях вызывает уменьшение φ до величины, характерной для окиси бария.

Влияние подложки на электронное состояние молекул ВаО в первом слое подтверждается экспериментом, в котором монослой ВаО осаждается на поверхность с предварительно адсорбированным кислородом. Подготовка поверхности для этого производилась таким образом, что после соответствующей экспозиции в кислороде ($\vartheta \sim 0.6$) и последующего отжига до 1000 К работа выхода поверхности оставалась равной работе выхода чистой грани $W(100)$ [10,11]. Очевидно, что электронный обмен между молекулами ВаО и подложкой с преадсорбированным кислородом будет не таким, как с чистой подложкой, и это должно сказаться на электронном состоянии атомов Ва. Оказалось, что при конденсации ВаО на окисленной подложке линия поверхностного плазмона Ва (3 eV) в спектре ХПЭЭ не появляется. Кроме того, на зависимости $\varphi = f(n)$ не образуется максимума работы выхода при монослойном покрытии (кривая ϑ на рис. 1). Таким образом, подтверждается корреляция между металлическими свойствами поверхностного слоя бария (возбуждение плазмона) и появлением минимума и максимума на концентрационной зависимости работы выхода для ВаО на W.

Альтернативной причиной появления металлических свойств у атомов Ва в первом слое ВаО могла быть диссоциация молекул под действием электронного пучка. Однако мы считаем, что, хотя молекулы ВаО действительно диссоциируют при электронном зондировании, это не оказывает существенного влияния на процессы, происходящие в пленке ВаО. Во-первых, плазменная линия Ва не наблюдается после конденсации двух слоев ВаО на чистой подложке и одного слоя ВаО на подложке с преадсорбированным кислородом, хотя диссоциация молекул электронным ударом происходит и в этом случае. Во-вторых, после конденсации 4–5 слоев на экране наблюдается дифракционная картина кристаллов ВаО, имеющих табличную константу атомной решетки, а энергетическое распределение вторичных электронов полностью соответствует известным спектрам оже-электронов и характеристических потерь в ВаО. В-третьих, как показано в [12], при энергии падающих электронов 150 eV и температуре подложки 710 К число атомов бария, выделяющихся на один первичный электрон, равно $3.9 \cdot 10^{-7}$, т. е. при использованной нами плотности тока ($10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) за время эксперимента ($\sim 20 \text{ min}$) диссоциирует всего лишь 0.05% всех молекул в монослое. Поскольку выделение Ва увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону [12], реальная доля продиссоциировавших молекул при комнатной температуре и энергии пучка 50–70 eV значительно ниже. Кроме того, одновременно с процессом диссоциации идет обратный процесс образования молекул [13]. Все это позволяет при рассмотрении полученных результатов не учитывать диссоциацию молекул ВаО под действием электронного пучка.

На первый взгляд возбуждение поверхностного плазмона Ва в монослое ВаО хорошо согласуется с выводами о наличии металлических свойств у атомов Ва [1–5], и в частности с выводом о вертикальном

расположении молекул, сделанном в [5]. Однако в работах [1-5] результаты в отличие от наших получены для реальных металлопористых катодов, которые отжигались до температур порядка 1400 К. Отжиг монослойной пленки ВаО на W(100) рассматривался нами в [14], где определены структурные преобразования, происходящие в монослое при повышении температуры, и изменения в спектре ХПЭЭ. Первый результат отжига уже до 600-700 К — исчезновение линии поверхностного плазмона Ва. После отжига монослоя ВаО до 1400 К спектр потерь оказывается идентичным спектру потерь для реального металлопористого катода, полученного нами совместно с сотрудником Киевского университета А.Е.Лушкиным. Кроме того, этот спектр не похож на спектр для двухслойной системы окисленный вольфрам-барий, которая была получена раздельной адсорбцией кислорода и бария. Таким образом, выводы о слое металлического бария на поверхности металлопористого катода не вполне согласуются с результатами, которые дает метод СХПЭЭ.

В работе [15] мы показали, что при температурах выше 500 К молекулы мигрируют по поверхности первого плотноупакованного монослоя ВаО на W(100) и собираются в трехмерные кристаллиты. Аналогичный процесс наблюдается и на W(110). При температуре 500-600 К после образования плотного монослоя со структурой $c(\sqrt{2} \times 5/3\sqrt{2}) R45^\circ$ конденсирующиеся во втором слое молекулы в результате миграции стягиваются в кристаллы, имеющие определенную ориентацию. Плоскость (111) кристаллов ВаО при этом параллельна поверхности подложки. Очевидно, что площадь, занимаемая трехмерными кристаллами ВаО, мало по сравнению с площадью поверхности открытого первого монослоя. В этом случае поверхность оказывается «пятнистой» также и с точки зрения работы выхода, так как ϕ монослоя существенно выше, чем ϕ кристаллов ВаО. Аналогичная картина была обнаружена при исследовании металлопористого катода с помощью сканирующего электронного микроскопа [16]. Результаты работы [16] показывают, что при эффективной работе выхода всей поверхности ~ 2.0 eV основная эмиссия идет из небольших участков катода, которые можно отождествить с трехмерными кристаллитами.

Таким образом, пленка ВаО на W(100) образует при субмонослойных покрытиях несколько согласованных с подложкой структур. При этом две структуры ($p(\sqrt{2} \times 3/2\sqrt{2}) R45^\circ$ с $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}) R45^\circ$) имеют одинаковые концентрации молекул ВаО ($3.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), и переход первой во вторую, имеющую более энергетически выгодное расположение молекул с центрированной ячейкой, происходит уже при 500 К. Плотнупакованный монослой имеет (после отжига до 500 К) структуру $c(\sqrt{2} \times 5/3\sqrt{2}) R45^\circ$ с почти гексагональной решеткой и концентрацией молекул $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, сильное латеральное взаимодействие молекул ВаО с большим собственным дипольным моментом оказало определяющее влияние на процесс формирования структуры адсорбированного слоя на подложке, имеющей квадратную решетку поверхностных атомов. Конденсация молекул во втором слое при температурах, обеспечивающих равновесное состояние системы (более 500 К), вызывает рост микрокристаллов ВаО на первом адслое (механизм Странски-Крастанова).

В спектре ХПЭЭ системы W(100)-BaO при субмонослойных покрытиях ($\vartheta > 0.5$) наблюдается линия с энергией ~ 3 eV, идентифицируемая с потерей энергии на возбуждение поверхностного плазмона в Ba. Появление этой линии связано с делокализацией $6s$ -электронов Ba в результате электронного обмена между молекулами BaO и подложкой. Возбуждение плазмона Ba в пленке BaO коррелирует с изменениями работы выхода системы W(100)-BaO, так что максимум интенсивности плазмонной линии совпадает по степени покрытия с максимумом кривой $\varphi = f(n)$ и соответствует плотноупакованному монослою. Такая корреляция позволяет объяснить появление максимума работы выхода при монослойном покрытии металлизацией поверхностного слоя атомов Ba.

Список литературы

- [1] Baun W.L. Appl. Surf. Sci. **4**, 374 (1980).
- [2] Verhoeven J., van Doveren H. Appl. Surf. Sci. **5**, 361 (1980).
- [3] Lampert W.V., Rachocki K.D., Lamartine B.C., Haas T.W. Appl. Surf. Sci. **8**, 66 (1981).
- [4] Lampert W.V., Lamartine B.C., Haas T.W. Appl. Surf. Sci. **9**, 165 (1981).
- [5] Rachocki K.D., Lamartine B.C., Haas T.W. Appl. Surf. Sci. **16**, 40 (1983).
- [6] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 462 (1969).
- [7] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Скляр В.К. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 464 (1979).
- [8] Кораблев В.В. ФТТ **12**, 6, 1639 (1970).
- [9] Kunz C. Z. Phys. **196**, 311 (1966).
- [10] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 1064 (1971).
- [11] Bauer E., Poppe H., Viswanath Y. Surf. Sci. **58**, 517 (1976).
- [12] Yoshida S., Shibata N., Igarashi Y., Arata H. J. Appl. Phys. **27**, 497 (1956).
- [13] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Скляр В.К. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 137 (1994).
- [14] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Скляр В.К. Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 1496 (1988).
- [15] Городецкий Д.А., Мельник Ю.П., Скляр В.К., Ясько А.А. Кристаллография **31**, 367 (1986).
- [16] Ahmed H. Sci. Prog. **57**, 259 (1969).