

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису  
УДК 539.27. . 537.633.6

Скляр Василь Костянтинович

ЕЛЕКТРОННО - АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ БАРІЮ  
НА ВОЛЬФРАМІ (110) ТА (100)

Спеціальність 01.04.07. - фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук:

Київ - 1993.

Роботу виконано у Київському університеті ім. Тараса Шевченка

Наукові керівники Доктор фізико-математичних наук  
професор Городецький Д.О.

кандидат фізико-математичних наук  
о.н.с. Мельник Ю.П.

Офіційні опоненти Доктор фізико-математичних наук  
Панченко О.А.

Доктор фізико-математичних наук  
Косячков О.О.

Провідна організація Інститут хімії поверхні АН України

Захист дисертації відбудеться 10 січня 1993 р. о. "14" год.  
в засіданні спеціалізованої ради К 016.37.01. при інституті  
металофізики за адресою:  
м. Київ, 252680, пр.Вернадського, 36.

Відгукми на автореферат у двох примірниках, що завірені печаткою  
установи, просимо надсилати за адресою 252680 МСП м. Київ,  
пр. Вернадського 36. Інститут металофізики. Вченому секретарю  
спеціалізованої ради К 016.37.01. Федорову О.П.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ІМФ АН України.

Автореферат розіслано 10 грудня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
доктор фізико-математичних наук

О.П. Федоров

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802761 (0)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Поява низькотемпературного оксидного катоду, в якому оксид барію є головною складовою частиною на активній поверхні, сприяла досягненню значних здобутків в електронній промисловості в двадцятих роках нашого сторіччя. Перші дослідження довели, що оксид барію є ефективним засобом зниження роботи виходу електронів з поверхні катодів.

Нова хвиля уваги до оксиду барію пов'язана з п'ятидесятими роками, коли з'явилися металопористі (імпрегновані) термокатоди, які завдяки розвитку та вдосконаленню зрівнялися з оксидними катодами за терміном роботи і перевищили їх за густиною струму емісії. Тому ці катоди знайшли застосування в першу чергу в галузі тривалого та надійного космічного зв'язку та у НБЧ приладах. Незважаючи на те, що вартість імпрегнованих катодів вища, ніж звичайних оксидних, вони застосовуються у електронно-променевих трубках для телебачення з високою якістю зображення. Одна ця обставина виправдовує ті зусилля, які витрачаються на вивчення активної поверхні катодів з метою поліпшення їх параметрів. Не дивлячись на те, що достатньо повного розуміння електричних, кінетичних та хімічних властивостей емісійної поверхні катодів в наш час не існує, проте вже в ренніх прямих з 50-х років, а потім у публікаціях, починаючи з 70-х років, коли для аналізу поверхні катодів почали застосовувати сучасні методики, був досягнутий певний прогрес у розумінні багатьох процесів, які визначають властивості катодів. Зокрема, було встановлено, що на поверхні металопористих катодів знаходиться моносар активної речовини, яка складається переважно з кисню та барію. Проте структура цього шару, електронний стан кисню та барію, орієнтація диполів барій-кисень, кінетика росту активної плівки - всі ці питання до цього часу лишаються об'єктами для вивчення та дискусій.

Структура являє собою одну з важливіших едсорбційних характеристик плівки. Взаємне розташування конденсованих частинок виявляється їх взаємодією одна з одною та з підкладкою, а характер взаємодії та його зміна щільно пов'язані з електричними процесами, які мають місце в плівці. Велика кількість робіт, в яких вивчалися плівки оксиду барію, виконані у своїй більшості вторинно-електронними спектроскопічними методиками, серед яких порівняно мало структурних вимірювань, виконаних методом дифракції повільних електронів. Пероважно у цих роботах вивчалися плівки оксиду барію, які формувалися оксидуванням на підкладці з дією роботи плівки BaO розуміли конденсувані молекули в першій стадії.

Такі плівки дозволили вирішити проблеми з ідентифікацією молекулярної плівки та з визначенням кількості молекул  $\text{BaO}$  на поверхні  $W$ .

Окрім виготовлення катодів, система  $\text{Ba-O-W}$  застосовується в галузі прямого перетворення енергії. Якщо додати барій у цезієву плазму термоемісійного перетворювача (ТЕП) з вольфремовими електродами суттєво поліпшуться властивості ТЕП: підвищується ККД, знижується температура емітера, можливе збільшення міжелектродної відстані до прийнятної розміру ( $\sim 1\text{мм}$ ). Додаткове поліпшення електричних характеристик ТЕП досягається за рахунок підвищення адсорбційної властивості емітера, якщо додати незначну кількість кисню ( $P=10^{-9}\text{Torr}$ ) у міжелектродний простір.

Для плівки поверхні цікаво порівняти характеристики частинок, які мають власний дипольний момент, та атомів, які придбають дипольний момент на поверхні під час адсорбції. За сучасними уявленнями, конденсація лужних та лужно-земельних елементів супроводжується електронними процесами, які проявляються у перенесенні заряду між атомами та підкладкою, тобто у зміні дипольного моменту атомів. Молекули  $\text{BaO}$ , на відміну від атомів  $\text{Ba}$ , мають великий власний дипольний момент, тому можна чекати, що адсорбовані молекули будуть взаємодіяти як диполі для усіх концентрацій у моношарі, а можлива зміна стану адсорбованих молекул буде пов'язана в основному з електричною деполітизацією.

Таким чином, актуальність експериментального дослідження плівок оксиду барію на вольфрамі виправдовується практичною та науковою цінністю цієї системи.

Завдання роботи: дослідження плівок оксиду барію на гранях (110) та (100) монокристалів вольфраму з використанням комплексу методик, таких як дифракція повільних електронів (ДПЕ), електронна спектроскопія (ЕСС), спектроскопія характеристичних втрат енергії електронами (ХБЕЕ) та вимірювання роботи виходу.

Мета роботи: 1. Вивчити початкові (субмоношарні) етапи формування плівок на підкладці з вольфраму для з'ясування механізму росту та умов епітаксії плівок та кристалів  $\text{BaO}$ .

2. З'ясувати природу структур, утворених у процесах конденсації та відпаду плівок оксиду барію, а також визначити зміну електронного стану поверхні, коли молекулярна плівка перетворюється у високотемпературні структури.

Положення, що виносяться на захист:

1. Реконструкція грані  $W(100)$  під час адсорбції кисню спостерігається вже при температурі 300 K, якщо кількість кисню на

поверхні більше за 0,5 моносару ( $\theta > 0,5$ ).

2. Електронний стан іонних молекул  $\text{BaO}$  у моносарі на поверхні метала характеризується наявністю металевого типу зв'язку між атомами  $\text{Ba}$ . З цим пов'язана поява максимума роботи виходу при моносарному покритті.

3. Ефективною емісійною поверхньою системи  $\text{W-BaO}$ , що має мінімальну роботу виходу при високій термостійкості, являє собою квазідвоірна плівка з тримірними кристалами  $\text{BaO}$ , які займають малу частину поверхні. Управляти епітаксіальним ростом тримірних кристалів  $\text{BaO}$  можна за допомогою попередньо утворених на поверхні моносарів з різними структурами.

Наукова новизна та практичне значення роботи:

1. Для ідентифікації зміни електронного стану окремих атомів в молекулах  $\text{BaO}$  адсорбованих на поверхні металу, а також для встановлення факту реконструкції поверхні металу та початку утворення оксиду при адсорбції кисню використані методи ЕОС та ХВЕС.

2. Вивчено спектр ХВЕС  $\text{W}(100)$  при адсорбції кисню. У спектрі знайдені особливості (лінія  $12\text{eV}$ ), які пов'язані з реконструкцією поверхні вольфраму.

3. Визначені структури у моносарній плівці  $\text{Ba}$  на  $\text{W}(100)$ . При субмоносарних покриттях плівка є гомогенною, а елементарні комірки структур, що утворюються на поверхні, за геометрією близькі до гексагональних.

4. Встановлено, що при температурі підкладки  $300\text{ K}$  результати сумісної адсорбції залежать від того, в якому порядку барій та кисень потрапляють на поверхню вольфраму. При високих температурах такої залежності немає.

5. Визначені структури у моносарних плівках  $\text{BaO}$  на  $\text{W}(110)$  та  $\text{W}(100)$ . На концентраційній залежності виявлені мінімум та максимум ( $\Delta\phi$  між мінімумом та максимумом  $\sim 0,2\text{ eV}$ ) та визначені умови їх появи. За результатами ДПЕ, КРП та спектроскопії вторинних електронів визначена кількість молекул  $\text{BaO}$  у моносарі.

6. Спектри вторинних електронів моносарної молекулярної плівки мають особливості, характерні для металевої плівки  $\text{Ba}$ . У спектрі ХВЕС виявлена лінія поверхневого плазмона  $\text{Ba}$ , яка пов'язана з  $\text{Ba}$  електронами. Ці електрони і визначають "металеві" властивості моносару  $\text{BaO}$ .

7. Показано, як спектри вторинних електронів відкладених плівок  $\text{BaO}$  відрізняються від спектра молекулярної плівки та від спектра об'ємного оксиду барія. За відмінностями у спектрі можливо ідентифікувати відповідні плівки. Структура, які викликають при

відпалі, можна пов'язати з виникненням на поверхні сполук типу вольфраматів барію.

8. При відпалі плівки з  $\theta > 1$  молекули у другому шарі перебудовуються таким чином, що на першому шарі виникають тримірні кристали.

9. При епітаксії орієнтація кристалів  $\text{BaO}$  визначається структурою першого шару, на якому виростають кристали. Кристали, які вирости на молекулярній плівці  $\text{BaO}$ , перебудовують її під свою решітку. Кристали на високотемпературній структурі не перебудовують її під свою решітку

10. Показано, що найбільш вигідною поверхнею з точки зору низької роботи виходу є молекулярна моношарна плівка в тримірними кристалами  $\text{BaO}$ , або високотемпературні двомірні структури в тримірними кристалами.

Наукове та практичне значення роботи полягає у тому, що стало можливим уточнити природу високотемпературних структур, які утворюються внаслідок відпалу плівок  $\text{BaO}$  на підкладці з вольфраму. Подібні структури можуть утворюватися на емісійній поверхні металопористих катодів.

Показані можливі засоби зниження роботи виходу катодів з вольфрамовою матрицею. Для цього необхідно формувати на поверхні високотемпературні структури, в яких міститься оптимальне кількість катоду. Додаткове зниження роботи виходу можна отримати, вирощувачи на поверхні катода тримірні кристали  $\text{BaO}$ , які можуть зберігатися до досить високих температур ( $\sim 1400$  K). В роботі показані методи вирощування кристалів  $\text{BaO}$ .

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на XVII - XXI Всесоюзних конференціях з емісійної електроніки, на Всесоюзній конференції "Поверхність" (Черноголовка 1989), на сімposiumі "Емиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзосемиссия" у Львові (1989).

Публікації. За матеріалами дисертації надруковано 14 робіт, серед яких 6 статей у журналах, 8 тез доповідей на конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, шести глав, заключного розділу та списку літератури. Об'єм дисертації містить 110 машинописних сторінок, 68 малюнків, одну таблицю та список літератури з 134 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані завдання, мета роботи та основні положення, що виносяться на захист.

Зіображена новизна та практичне значення роботи. В цьому ж розділі наведено короткий зміст роботи.

В першій главі викладені відомі знання про структури, роботу виходу та спектри вторинних електронів для плівок оксиду барію на поверхні деяких перехідних металів. До часу реалізації програми по вивченню оксиду барію на W(110) та W(100) були відомі структури оксиду барію на вольфрамі та ренії, які виникали лише при високих температурах підкладки. Не дивлячись на велику кількість досліджень природи цих структур не з'ясована.

У другій главі описана методика експерименту. Використані у роботі методи дослідження ДТЕ, ЕОС, СХВБЕ та вимірювання роботи виходу (метод КРП у варіанті Андерсона) реалізовані у окляному вакуумному приладі, в якому для аналізу вторинних електронів за енергіями використовувався чотирьохсітковий аналізатор в затримувачім полем.

У режимі ЕОС, СХВБЕ та вимірювання роботи виходу використовувалася електронна гармата, яка призначалася для отримання дифракційних картин. Для ЕОС була передбачена бокова гармата, яка збуджувала вторинну електронну емісію під кутом  $\sim 15^\circ$ . Застосування двох модулюючих сіток та їх ретельна формовка дозволили виготовити аналізатор з розподільчов адатністю приблизно 0,3-0,5%, що відповідає вимогам ЕОС.

Зразок вольфраму вирізався електроіскровим способом з монокристалічного стержня, очищеного зоннов плавков у вакуумі, і мав форму диска діаметром 8-10 мм та товщиною 0,8-1 мм. Орієнтація зразків контролювалася на рентгеновських приладах. Після шліфування корундовими порошками та електрополіровки поверхня відрізнялася від грані, на яку виводився кристал, на 10-20 хвилин.

Барій, кисень та оксид барію, у разі потреби, мали можливість конденсуватися на поверхню зразка безпосередньо під час вимірювань. Джерело кисню уявляло собою трубку з платини, яке мала можливість нагріватися струмом. Трубка заповнювалася оксидом міді. Під час нагріву оксид міді перетворювався у закис, виділяючи кисень. Як джерело атомів барію використовувалися таблетки геттера Ва<sub>2</sub>, розміщені у титановому тиглі, який мав непряий нагрів вольфрамовою спіраллю. Для джерела оксиду барію використовувалася оптично чистий карбонат барію. Карбонат завантажувався у платинову трубку та під час відкачування прилада на вакуумному посту нагріванням перетворювався на оксид барію.

Безмасляна відкачка приладу проводилася на вакуумному посту, оснащеному іонно-сорбційними насосами. Під час відкачки вольфрамовий

вразок очищувався від вуглець прогрівом в атмосфері кисню ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  Торр). Якість очистки кристала контролювалася за допомогою ЕОС. Тиск залишкового газу вимірювався іонізаційним манометром ІМ-12, та під час вимірювань дорівнював  $(1-2) \cdot 10^{-10}$  Торр. Кількість сконденсованих на поверхні частинок визначалася на підставі узагальнення результатів, отриманих усіма зв'язаними методами.

У третій главі розглянуті деякі особливості плівок кисню та барію на вольфрамі, а також оксидування плівок Ва.

Типовий спектр ХЗЕЕ N(Z) для чистої поверхні W(100) має лінії з енергіями 10 та 24 еВ. Лінія 10 еВ пов'язана з втратами на збудження поверхневого плазмона, а лінія 24 еВ близька до значення енергії об'ємного плазмона, який обчислюється з припущення, що у плазмових коливаннях приймають участь усі  $s$  та  $d$  електрони. Ледь помітна на схилі об'ємного плазмону лінія 21 еВ пов'язується з втратою енергії на збудження поверхневого плазмону, можливо двократної.

Для первинних електронів з енергією 200 еВ, при якій імовірність збудження поверхневого та об'ємного плазмонів вольфраму практично однакові, основні зміни у спектрі при адсорбції кисню спостерігаються навколо лінії поверхневого плазмону. Інтенсивність об'ємного плазмону змінюється мало, переважно за рахунок лінії 21 еВ. Детальніше простежити за змінами у спектрі ХЗЕЕ при експозиції вольфраму у кисні можливо, якщо знизити енергію первинних електронів до 60-80 еВ, при яких імовірність збудження поверхневого плазмону мала та відповідна лінія має малу інтенсивність.

В процесі адсорбції кисню при покриттях від  $\theta=0$  до  $\theta=0,5$  (експозиція 1L) у спектрі формується лінія 7,7 еВ, яку звичайно пов'язують з збудженням  $2p$  електронів кисню. Далі при  $\theta>0,5$  починає зростати лінія 12 еВ. При моношарному покритті (експозиція 3L) лінія 12 еВ за інтенсивністю дорівнює лінії 7,7 еВ і подальша експозиція вольфраму у кисню не приводить до помітної зміни спектра.

Якщо відпалювати вольфрам з адсорбованим киснем, зміни у спектрі ХЗЕЕ починаються при температурі 700 К. Лінія 12 еВ збільшується за інтенсивністю, а лінія 7,7 еВ зменшується і стає малопомітною при 1100-1300 К. Зменшення інтенсивності лінії 12 еВ відбувається при більш високих температурах і пов'язане з десорбіцією кисню.

Лінію 12 еВ можна спостерігати і для відносно невеликої кількості кисню ( $\theta<0,5$ ). У такому випадку вона з'являється після відпалу вольфраму до 700 К, і її поява корелює з кардинальними змінами структури та роботи виходу. Структура  $p(4 \times 1)$ , яка спостерігається при  $\theta=0,5$ , перетворюється у  $p(2 \times 1)$ , а робота виходу

знижується на 0,4 еВ. Структурний перехід, який супроводжується значним зниженням роботи виходу, у літературі пов'язується з реконструкцією поверхні та можливим проникненням атомів кисню у об'єм кристала. Така перебудова повинна привести до зміни електронного стану атомів кисню, і можливо в цим пов'язана поява лінії 12 еВ при відпаді кристала з киснем з  $\theta < 0,5$ . Стереодна кореляція зміни електронного стану поверхні з перебудовою поверхневого шару та значним зниженням роботи виходу дозволяє припустити, що зростання лінії 12 еВ при великих покриттях кисню ( $\theta > 0,5$ ) також пов'язане з реконструкцією поверхні кристала, яка у такому випадку відбувається при кімнатній температурі.

У другому розділі глави 3 вивчені структури та спектри характеристичних втрат у плівці барію на  $W(100)$ . На щільноупакованій грані  $W(110)$  барій у моношарі утворює структури з гексагональними та квазігексагональними решітками. Як з'ясувалося, на грані  $W(100)$  з квадратною симетрією  $W_0$  також має структури з гексагональними та квазігексагональними решітками. На початковому етапі конденсації атомів  $W_0$  поверхня вольфраму заповнюється як решітка з вакансіями. Поля заповнення вакансій починається стиснення плівки, яке завершується утворенням щільноупакованого моношару з гексагональною структурою та концентрацією  $\sim 5,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . У процесі збудови моношару спостерігаються узгоджені з решіткою підкладки структури, за якими обчислена абсолютна шкала концентрації.

У спектрі ХВЕС найбільш характерними для барію є лінії, які пов'язані з втратами на збудження об'ємного (6,6 еВ) та поверхневого (2,8 еВ) плазмонів. Ледь помітна лінія (15-17) еВ пов'язана з збудженням міжзонних переходів. Ця лінія помітна у спектрі, вже при мінімальних концентраціях  $W_0$ , проте навіть у товстому шарі (6-10). Вона має амплітуду меншу ніж лінії об'ємного та поверхневого плазмонів. Енергія об'ємного плазмона 6,6 еВ добре співпадає з обчисленим значенням, якщо для визначення електронної густини виходити з наявності у атомів барію двох 6s електронів. Разом з тим енергія поверхневого плазмона 2,8 еВ значно нижче значення 4,7 еВ, яке пропонує теорія. Можливо, це пов'язане з тим, що частини 6s електронів виявляються локалізованими на поверхневих атомах, й тому виключені з плазмових коливань. Збудження плазмонів починається при досягненні у моношарі визначених концентрацій. Втрата енергії на збудження поверхневого плазмона фіксується у спектрі після  $\theta = 0,5$ . об'ємного  $\theta = 0,8$ .

У третьому розділі глави 3 розглянута сумісна адсорбція барію та кисню на  $W(100)$ .

При адсорбції кисню на моношарній плівці барію дифракційні рефлекси від моношару поступово гаснуть, і після експозиції, яка дорівнює 1 Л, на екрані лишається лише рівномірний фон. При такій експозиції в кисні поверхнева концентрація атомів барію та кисню стає однаковою, тобто їх співвідношення відповідає стехіометрії BaO. Основні зміни в спектрі ХВЕЕ пов'язані з лінією поверхневого плазмона Ba з енергією  $\sim 3$  еВ. Зона починає зменшуватися за інтенсивністю та зсуватися по енергії до пружного піку. Повністю поверхневий плазмон зникає також після експозиції, яка дорівнює 1 Л. При окисдуванні моношару Ba значно збільшується амплітуда іонізаційної лінії 15-17 еВ, яка пов'язана з міжзонними переходами 6s електронів Ba. Очевидно локалізація 6s електронів та зміна зонної структури приповерхневого шару підвищує ймовірність збудження 6s електронів. Ця особливість характерна для усіх іонізаційних ліній Ba. У результаті окисдування моношару Ba спектр ХВЕЕ стає подібним до спектра об'ємного BaO.

При зворотньому порядку адсорбції, конденсація одного моношару Ba на кисневу структуру р(4x1) перебудовує поверхню таким чином, що при кімнатній температурі з'являється структура, яка характерна для моношару BaO. Цей процес супроводжується зростанням лінії поверхневого плазмона  $\sim 3$  еВ у спектрі ХВЕЕ. Не дивлячись на те, що на поверхні знаходиться достатня кількість атомів кисню, не всі 6s електрони стають локалізованими. Відповідно і ймовірність збудження іонізаційних ліній Ba для системи Ba-O менша, ніж для системи O-3a.

У четвертій главі досліджені структури молекулярних плівок оксиду барію на грані (110) та (100) вольфраму. На обох гранях моношарна плівка є однорідною, в якій формуються двомірні структури з квазігексагональними решітками. Різниця у геометрії підкладок пов'язана з процесом забудови першого шару. На більш щільній грані (110), починаючи з мінімальних концентрацій, моношар забудовується як суцільна плівка. Після утворення на початковому етапі конденсації структури  $c(3x4)$  з зсувотою центральною молекулою, плівка ущільнюється у напрямку  $\langle 011 \rangle$ , внаслідок чого утворюється структура  $c(3x1)$ . На цьому ущільненні плівки у напрямку  $\langle 011 \rangle$  закінчується і, якщо кількість молекул збільшується, стала поверхневої решітки зменшується тільки у напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Внаслідок зменшення сталої поверхневої решітки послідовно утворюються структури  $c(7/3x1)$  та  $c(5/3x1)$ .

На менш щільній підкладці з квадратною симетрією (грань (100) вольфраму) заповнення моношару починається з утворення доменів з двома різними структурами -  $p(3/2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$  з концентрацією

молекул  $3,3 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$  та  $0(2/2 \times \sqrt{2})R 45^\circ$  з концентрацією молекул  $5 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ . При конденсації разом з заповненням вакансій на поверхні відбувається фазовий перехід першого роду, завдяки якому доменні з щільнішою структурою збільшують свої розміри за рахунок доменів з менш щільною структурою. Закінчується фазовий перехід утворенням однорідного покриття з більш щільною структурою.

Якщо продовжувати конденсацію, плівка, залишаючись однорідною, починає ущільнюватися в напрямку  $(110)$ . Ущільнення закінчується утворенням на поверхні неузгодженої з підкладкою структури, з формуванням якої процес заповнення першого молекулярного моношару завершується. Якщо таку плівку нагріти до  $500 \text{ K}$ , то відбувається узгодження плівки з підкладкою в утворення структури  $0(5/3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$ , яка має майже ідеальну гексагональну решітку та концентрацію  $6 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ . Через те, що при такій низькій температурі випаровування молекул не відбувається, тому можна вважати, що моношар утворений плівкою з концентрацією  $6 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ , але внаслідок недостатньої рухливості молекул на підкладці при кімнатній температурі, остання у моношарі структура виявляється неузгодженою з підкладкою.

Подальша конденсація оксиду барію відбувається у другому та наступних шарах з утворенням тримірних кристалів. Перехід від плівки до кристалів супроводжується поступовим зменшенням інтенсивності рефлексів дифракційної картини від останньої у першому моношарі структури та появи після другого шару дифракційної картини від тримірних кристалів.

Забудова моношару за терміном співпадає зі зламами на концентраційних залежностях інтенсивності оже-сигналів від підкладки та плівки. Такий збіг дозволив сумістити шкалу відносних покриттів з абсолютною шкалою концентрацій молекул на поверхні вольфраму.

Концентраційна залежність  $\phi = f(n)$  на обох гранях вольфраму має мінімум та максимум. Різниця між значенням роботи виходу у мінімумі та у максимумі не перевищує  $0,2 \text{ eV}$ . Після максимуму робота виходу поступово зменшується і при середньому покритті  $\theta = 4$  на  $W(110)$  та  $W(100)$  досягає однакового значення ( $1,9-2,0$ )  $\text{eV}$ , тому, що після другого шару на обох підкладках починається зростання тримірних кристалів  $\text{BaO}$  однакової конфігурації.

Низькоенергетична частина спектра оже-електронів моношарної плівки  $\text{BaO}$  суттєво відрізняється від спектра товстого шару. Він вподобав спектру чистого  $\text{Ba}$  та в той же самий час має характерну для оксиду барію лінію  $68 \text{ eV}$ , яка пов'язана з перехрестиними переходами в молекулі (вакансія утворюється в атомі  $\text{Ba}$ , а електрон з  $\text{Zr}$  стану

кисню). У першому шарі окоріш зростають лінії, які характерні для металевого Ва. Але, починаючи з покриття  $\theta > 0,5$ , переважно зростають лінії, що характерні для оксиду барію (68 eВ). З забудовою першого шару завершується ріст "металевих" ліній. Інтенсивність їх зменшується і після другого шару вони відсутні у спектрі. Замість них з'являються лінії, які характерні для ВаО.

У процесі конденсації ВаО в спектрі ХЗЕЕ при оптимальному покритті ( $\theta > 0,5$ ) з'являється лінія  $\sim 3,0$  eВ, яка за положенням збігається з лінією поверхневого плазмона у спектрі Ва. Максимальну інтенсивність лінія має при моношарному покритті, а при заповненні другого шару поступово зменшується. У повністю заповненому другому шарі в спектрі присутні лише лінії, які пов'язані із збудженням об'ємної (27 eВ) та поверхневої плазмової втрати (12 eВ) в плівці ВаО. При заповненні другого шару разом з зменшенням лінії  $\sim 3$  eВ спостерігається помітне зростання іонізаційної лінії (15-17) eВ. Між цими лініями існує така ж залежність, яка спостерігалася при окисдуванні Ва. Інтенсивність лінії (15-17) eВ несе інформацію про локалізацію 6s електронів, тобто про хімічний стан молекули ВаО.

Таким чином, між оже-спектром та спектром характеристичних втрат ВаО існує певна кореляція. Їх "металеві" властивості виявляються лише у першому шарі, і після того, як другий шар покриває перший, обидва спектра мають властивості, характерні для об'ємного ВаО. Поява лінії поверхневого плазмона ( $\sim 3$  eВ) у першому шарі пов'язана мабуть з тим, що частина електронів, які у молекулі були локалізовані на 5p кіоневих станах, на поверхні вольфраму зміщені електронами підкладки. Заміщені електрони повертаються у 6s стан Ва, та, коли щільність молекул у плівці стає достатньою, вони можуть брати участь у плазмових коливаннях, які характерні для Ва.

Для можливої колективізації електронів, окрім зближення молекул на відстань, при якій було б можливе перекриття 6s орбіталів, певно необхідна однакова орієнтація молекул у моношарі. Зильш переважною для цього є орієнтація диполів молекул за нормаллю до підкладки, при якій у контакт з вольфрамом знаходяться атоми кисню, а поверхневий шар утворений атомами Ва, де і виникає збудження поверхневого плазмона ( $\sim 3$  eВ). Така орієнтація підтверджується дослідями з послідовною конденсацією кисню та Ва.

Структурні та спектральні особливості першого шару, певно, пов'язані з взаємодією молекул ВаО з поверхнею підкладки. Другий шар, "віддалений" від поверхні підкладки, формується вже як оксид барію, і коли перший шар повністю екранується другим, оже-спектр відповідає об'ємному ВаО. Спектр, характерний для об'ємного ВаО,

можна спостерігати і у першому шарі, якщо конденсувати  $\text{BaO}$  на попередньо окисдований вольфрам. На окисдованій підкладці не спостерігаються і дифракційні картини, які характерні для першого шару на чистій підкладці. При конденсації  $\text{BaO}$  на окисдованій підкладці робота виходу зменшується монотонно і крива залежності  $\Phi-f(n)$  не має особливостей, які спостерігаються на кривій  $\Phi-f(n)$  при адсорбції  $\text{BaO}$  на чистій підкладці.

Поява максимумів роботи виходу у системі  $\text{W-BaO}$  корелює зі збудженням поверхневого плазмона  $\text{Ba}$  в молекулярному моношарі  $\text{BaO}$ . Очевидно, що у цьому випадку шар поверхневих атомів має властивості металевого  $\text{Ba}$ , з чим порівняна і ділянка висока, ніж для  $\text{BaO}$ , робота виходу. При заповненні другого шару, коли електронна система поверхні придбає властивості  $\text{BaO}$ , робота виходу знижується.

У главі 5 подані результати дослідження взаємодії  $\text{BaO}$  з  $\text{W}$  при високих температурах.

На обох гранях вольфрему (110) та (100) невеликий відпал (до 500-600 K) плівки з  $\theta > 1$  підвищує рухливість молекул другого шару і вони стягуються у тримірні кристали на першому моношарі. Разом з утворенням кристалів відновлюється спектр оже-електронів першого шару. За геометричними міркуваннями припускається, що практично уся поверхня підкладки зайнята молекулярною плівкою, в об'ємні кристали займають незначну частину поверхні. Кристали  $\text{BaO}$  ростуть таким чином, що їх напрямок  $\langle 111 \rangle$  зорієнтований по нормалі до поверхні підкладки. Кристали  $\text{BaO}$  досить термостійкі, вони існують на поверхні до 1200-1400 K. Моношар під кристалами перебудовується під решітку кристалів вже при кімнатній температурі та зберігає її при температурах (300-1200) K, не дивлячись на те, що у цьому інтервалі температур моношарна молекулярна плівка між кристалами зазнає структурних перетворень. Про це свідчить відсутність м'яру на дифракційній картині, який може з'являтися при подвійному розсіянні електронів першим шаром та шаром  $(111)\text{BaO}$ .

На  $\text{W}(110)$  при температурі 1300 K кристали, у яких напрямок  $\langle 111 \rangle$  нормальний до підкладки, починають перебудовуватися таким чином, що нормальним підкладці стає напрямок  $\langle 100 \rangle$   $\text{BaO}$ . На поверхні  $\text{W}(100)$  при підвищенні температури кристали  $\text{BaO}$  не перебудовуються і руйнуються при температурі 1300 K. При відпалі плівки з  $\theta = 1$  структура моношарної плівки зберігається до 1000 K. У інтервалі (1000-1600) K на  $\text{W}(110)$  існують три нові структури  $a(3/2 \times 3/2)$ ,  $a(4/3 \times 2)$  та  $a(5/3 \times 5/3)$ . На  $\text{W}(100)$  внаслідок відпалу моношару з'являються дві нові структури: після 1500 K утворюється структура  $a(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ , а після 1600 K -  $p(3\sqrt{2})$ . За температурами, при яких вимірювали температури

структури перетворюються одна у другу, структури присутні на поверхні одночасно, утворюючи ділянки, між якими може бути окисдований вольфрам. Утворення високотемпературних структур супроводжується не тільки десорбією частини атомів Ва, але і стягуванням кисню та барію, що лишилися на поверхні, у островки, в яких локальна щільність атомів кисню може бути вища, ніж у початковому моношарі. При цьому частина підкладки стає оголеною. При відпалі моношарної плівки ВаО на поверхні W оже-лінія барію зменшується швидше, ніж лінія кисню, і при температурах іонування нових високотемпературних структур співвідношення кисню та барію на поверхні міняється на користь кисню. На кінцевому етапі десорбції на поверхні лишається тільки кисень, що підтверджується кисневими структурами.

Перехід від молекулярної плівки до високотемпературних структур пов'язаний з хімічною взаємодією ВаО з W (зі зміною електронного стану поверхні) та дісоціацією молекул. Оже-спектр моношарної плівки практично не змінюється при високотемпературних структурних перетвореннях, якщо не враховувати зміну інтенсивностей ліній. Оже-спектр з подібним співвідношенням ліній спостерігали для металопористих катодів, і на підставі таких спектрів робилися висновки про наявність на поверхні металевого барію, не сполученого з киснем. Але таке припущення не узгоджується зі змінами спектра ХРЕЕ при відпалюванні плівки з  $\theta < 1$ . Характерна особливість спектра - лінія поверхневого плазмона Ва ( $\sim 3$  еВ) - зникає вже при 500-600 К. Після 800 К помітно росте інтенсивність лінії (15-17) еВ, яка пов'язана зі збудженням 5р електронів Ва. Ці ж особливості зміни спектра спостерігалися при окисдуванні барію та при відпалі подвійних плівок барій - кисень. Зростання іонізаційної лінії 5р електронів Ва (15-17 еВ) при кімнатній температурі після  $\theta > 1$  означає утворення об'ємного ВаО, а при високих температурах - утворення структур, які є хімічними сполуками вольфраму, кисню та барію. Після 800 К суттєво змінюється взаємодія ВаО з підкладкою. Це виявляється як зміною у спектрі ХРЕЕ, в якому в інтервалі 5-12 еВ з'являється особливість, характерна для кисню, який взаємодіє з вольфрамом. Зникнення лінії 3 еВ та зростання іонізаційної лінії 5р електронів означає, що 6s електрони стали локалізованими. Але припустити що 6s електрони локалізуються на кисневих 2р станах важко, тому що наявність особливості у спектрі 5-12 еВ означає, що до 2р стану кисню переходять електрони вольфраму, а не барію. Очевидно, у високотемпературних структурах атоми Ва знаходяться не над атомами кисню (як у моношарній молекулярній плівці), а безпосередньо на

поверхні вольфраму. При такому положенні атомів є можливість для обміну електронами з підкладкою як для кисню, так і для  $\text{W}$ .

Не дивлячись на те, що в оже-спектрі високотемпературних структур є лінії, до формування яких мають відношення  $6s$  електрони,  $\text{W}$  не утворює шар з металевим типом зв'язку. На поверхні утворюються нові сполуки, відмінні від металевої та оксидованої плівки  $\text{W}$  - вольфрамети, вони мають власну електронну структуру, у якій  $6s$  стани можуть бути частково заповненими.

Зіставляючи залежність роботи виходу від температури відпалу плівок  $\text{W}_2\text{O}$  на гранях  $(110)$  та  $(100)$  з структурними вимірюваннями можна дійти висновку, що на вольфрамі найбільш вигідною, з точки зору роботи виходу, поверхнею є двовірна молекулярна плівка з тримірними кристалами  $\text{W}_2\text{O}$ , або високотемпературна структура з тримірними кристалами. Не дивлячись на те, що кристали займають незначну частину поверхні, значення роботи виходу не підіймається вище  $2$  еВ, поки на поверхні присутні кристали.

Зменшення роботи виходу при  $1400-1500$  К співпадає з появою на поверхні високотемпературної структури  $s(5/3 \times 5/3)$  на  $W(110)$  та  $r(3 \times 2)$  на  $W(100)$ . Це пов'язане з деякою оптимальною кількістю кисню на поверхні, яка, як і відповідні структури, визначається початковою кількістю  $\text{W}_2\text{O}$ . Тому зменшення роботи виходу добре спостерігається на залежностях  $\phi - f(T)$ , якщо відпалювати плівку в покриттях  $1 < \theta < 10$ .

Глава 6 призначена дослідженню законів орієнтованого вирощування кристалів  $\text{W}_2\text{O}$ .

Напрямок росту кристалів, їх форма та орієнтація визначаються структурою першого моношару, який утворюється на поверхні при конденсації або в результаті відпалу молекулярної плівки.

При кімнатній температурі підкладки конденсація  $\text{W}_2\text{O}$ , в усякому разі, для декількох перших моношарів, відбувається за схемою Франка - ван дер Мерве з перебудовою від структури моношару до  $\text{W}_2\text{O}(111)$ , з наступною автоепітаксією та огранкою кристалів площиною  $(100)$ , яка має найменшу вільну енергію. Проте такий процес не є рівноважним, тому, що підвищення температури суттєво змінює його. Нагрів підкладки до  $450-500$  К, не впливаючи на структуру першого моношару, збільшує рухливість молекул у другому шарі, внаслідок чого замість забудови поверхні шар за шаром відбувається ріст тримірних кристалів  $\text{W}_2\text{O}$  безпосередньо на першому моношарі. В цьому випадку дифракційна картина кристалів  $\text{W}_2\text{O}$  з'являється при середньому покритті  $1 < \theta < 2$  та співіснує з картиною моношару, оскільки значна частина першого шару оголена. Таким чином, у рівноважних умовах плівка  $\text{W}_2\text{O}$  на  $W$  росте за механізмом Странського-Кростанова.

У молекулярній плівці на гранях (110)W та (100)W, після другого шару ростуть кристали  $\text{BaO}$ , площина (111) яких паралельна підкладці, хоч для грані (100) W більш природним був би рост кристалів  $\text{BaO}$ , в яких паралельна підкладці грань (100). У решітки кристала  $\text{BaO}$  в напрямку (111) чергуються шари барію та кисню. Можливо нормальна орієнтація молекул у першому шарі, в доповнення до орієнтуючого впливу його структури, утворює сприятливі умови щодо росту кристалів  $\text{BaO}$  в паралельною підкладці площиною (111).

На високотемпературних структурах типу  $o(2 \times 4/3)$  на  $W(110)$  та  $s(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$  на  $W(100)$  вигідним є ріст кристалів  $\text{BaO}$  таким чином, що грань (100) паралельна підкладці. Певно, у цьому випадку суттєвим є не тільки геометрія решітки першого шару, але і розташування у цих структурах атомів кисню та барію на підкладці в одні шар. Таке положення атомів кисню та барію ближче до грані (100)  $\text{BaO}$ , ніж до грані (111)  $\text{BaO}$ .

У заключенні узагальнені основні положення процесу взаємодії  $\text{BaO}$  з поверхнею W.

Конденсація  $\text{BaO}$  при кімнатній температурі на вольфрамі не супроводжується дисоціацією молекул. Плівка росте шар за шаром у перших двох шарах, у третьому шарі формуються тримірні кристали  $\text{BaO}$ . У першому шарі полярні молекули  $\text{BaO}$  зорієнтовані за нормаллю до поверхні, киснем до вольфраму. Моношарна плівка на  $W(110)$  та  $W(100)$  є суцільною і заповнення моношару супроводжується утворенням впорядкованих, за геометрією близьких до гексагональних, структур.

Спектри оже-електронів та ХБЕЕ впорядкованої молекулярної плівки першого шару мають особливості, які характерні для плівки металевого барію. Після того, як другий шар покриває перший, спектри вторинних електронів (оже та ХБЕЕ) придбають особливості, характерні для об'ємного  $\text{BaO}$ .

Поява мінімуму та максимуму на залежності  $\phi-f(n)$  при конденсації молекул на вольфрам (температура вольфраму дорівнює кімнатній) пояснюється зміною електронного стану плівки в процесі зміни концентрації молекул  $\text{BaO}$  на поверхні.

При відпалі структура молекулярної плівки зберігається до 1000 K, а електронний стан молекул змінюється вже при 500 K - 600 K.

У інтервалі температур 1000-1500 K на поверхні вольфраму утворюються двомірні структури, які за своєю природою, можливо, близькі до ополук типу вольфраматів. Не дивлячись на те, що в оже-спектрі цих структур є лінії, які характерні для металевого барію, барій не утворює на поверхні плівки з металевим типом зв'язку.

При температурах 1400 - 1500 К утворюються структури, які знижують роботу виходу на 0,1-0,2 еВ. Особливістю цих структур є те, що їх утворення потребує оптимальної кількості катоду, яка може бути на поверхні вольфраму.

Найбільш вигідною конфігурацією поверхні, з точки зору роботи виходу, є двовірна моношарна плівка з тривірними кристалами ВаО. Кристали займають незначну частину поверхні, а двовірною плівкою може бути структура молекулярної моношарної плівки або високотемпературна структура.

Рівноважним механізмом росту епітаксильної плівки ВаО на W(110) та W(100) при температурі, що забезпечує достатню рухливість молекул, є механізм Странокого - Крастанова, тобто ріст тривірних кристалів на першому моношарі.

На кінцевому етапі утворення плівки при кімнатній температурі підкладки ростуть кристали ВаО з нормальною решіткою. При цьому перший шар може перебудовуватися під впливом поверхневих шарів.

Орієнтація кристалів ВаО у процесі росту визначається структурою підкладки. У данному разі за підкладку мається на увазі не стільки власне кристал вольфраму, скільки тонкий двовірний поверхневий шар.

На впорядкованих молекулярних моношарних плівках ВаО вигідним є ріст кристалів, у яких напрямок  $\langle 111 \rangle$  нормальний до підкладки. На високотемпературних структурах, утворених відпадом моношару, ростуть кристали ВаО, у яких нормальним до підкладки є напрямок  $\langle 100 \rangle$ .

Основні результати дисертації опубліковані у роботах.

1. Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, и В.К.Скляр. Изв. АН СССР. 1979. т.43. с.464.
2. Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.К.Скляр Кристаллография 1978 т.23. вып.5. с.1093.
3. D.A.Gorodetski, Yu.P.Melnik, W.K.Sklyar, V.A.Uzenko. Bulg Sci. 1979. v.85. p.503.
4. Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.К.Скляр, А.А.Ясько Кристаллография. 1986. №2. т.31. с.367.
5. Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.К.Скляр. Изв. АН СССР. 1988. т.52. №3. с.1496.
6. Д.А.Городецкий, Ю.П.Мельник, В.К.Скляр и др. В сборнике: Физико-химические структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела. 1992. УМК ВС стр. 138-152.

---

Підписано до друку 25.II.1993 р. Форм. бум. 60x84/16.  
Друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 0,99. Зам. 2237

---

Друкарня КВІУС

463810

AB 28.741