11;12 Температурный эффект автоэлектронной эмиссии островков циркония на вольфраме

© Е.Л. Конторович, Т.И. Судакова, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.

Экспериментально определены коэффициенты изменения работы выхода с температурой α_T для двумерных островков Zr на и в окрестности грани {001}W. α_T на порядок превышают значения, типичные для чистых металлов. Это связывается с изменением энергии связи адатом-адатом по мере роста температуры.

Двумерные островки циркония формируются в окрестности граней куба {001} кристалла вольфрама и на самих этих гранях. Такие островки наблюдаются как яркие пятна в полевом электронном микроскопе [1,2]. Цирконий обычно напыляют на холодный вольфрам в высоком вакууме. При температуре T 1000–1400 К цирконий перераспределяется по поверхности (еще не диффундируя вглубь и не испаряясь) и скапливается вокруг граней куба. Островки наиболее контрастны, если количество осадка невелико: 0.05-0.1 моноатомного слоя. Специальными экспериментами [1,3] было доказано, что такие островки действительно плоские (моноатомной толщины), а не представляют собой трехмерные микропирамиды, и что их сильная автоэлектронная эмиссия обусловлена снижением работы выхода φ поверхности от 4.4–4.5 eV для исходного чистого вольфрама до 2.5-3 eV [1] для островков. Размер островков невелик, обычно 30-100 Å, что соизмеримо с разрешением полевого электронного микроскопа. Пример таких островков показан на рисунке. Варьируя температуру, островки можно "растворять" (т. е. испарять их в пределах адсорбированного слоя) и снова выращивать. По скорости этих процессов были определены энергии межатомной связи в двумерном кристалле, а также энергии активации, определяющие рост и растворение островков [2,4,5].

69



Автоэлектронное изображение островков Zr в окрестности граней куба {001} монокристалла W. Zr в количестве около 0.1 моноатомного слоя был напылен на W при комнатной температуре и затем перераспределен в результате прогревов до 1300–1400 K. Снимок сделан при T W-острия 1000 K, при напряжении V = 3790 kV и токе эмиссии 40 nA. Масштаб задается расстоянием между центрами граней {001} около 5000 Å.

В итоге обсуждения деталей двумерных фазовых переходов в подобных адсорбционных системах, в частности величин предэкспоненциальных коэффициентов в уравнениях Аррениуса, определяющих кинетику переходов, возникла задача поиска аномалий в температурном коэффициенте работы выхода двумерных адсорбированных фаз [6]. Решение этой задачи для островков Zr на W и является главной целью данной работы. Для этого экспериментально определялся температурный эффект автоэлектронной эмиссии островков, который сравнивался с известной теорией такого эффекта [7].

Многократные измерения тока эмиссии островков при комнатной температуре и при повышенной температуре, лежащей ниже температуры их формирования, были проведены в трех стеклянных отпаянных приборах на трех остриях из W. Вакуум в приборах на уровне

 $10^{-9}-10^{-11}$ torr позволял устранить влияние адсорбции остаточных газов на измеряемые токи. Количество исходного осадка Zr варьировалось от 0.05 до 0.5 моноатомного слоя. Островки вокруг граней {100}W формировались при *T* около 1400 К. Измерения токов эмиссии (в пределах от 1 до 500 пА) проводились в интервале температур от комнатной (293 K) до 1330 К. Рост тока эмиссии с температурой при *T*, начиная от 500 К, был значительным и измеримым. Однако следовало выяснить, в каких случаях этот рост превышает ожидаемый по теории Морфи и Гуда [7] и в какой степени.

По теории [7] отношение тока актоэлектронной эмиссии при температуре T I(T) к току при 0 К I(0) в тех случаях, когда I(T)/I(0) < 10, подчиняется формуле

 $I(T)/I(0) = \pi\omega/\sin\pi\omega,$ (1)

$$\omega = 4\pi \sqrt{2m} \cdot k \sqrt{\varphi} \cdot t(y) \cdot T / he \cdot E, \qquad (2)$$

m — масса электрона, k — постоянная Больцмана, φ — работа выхода, h — постоянная Планка, T — абсолютная температура, E — напряженность электрического поля, t(y) — табулированная функция поправочного характера (см., например, в [8]), близкая к 1.

Если измерять φ в eV, а *E* в V · cm⁻¹, принять $t(y) \approx t(0.5) = 1.044$ [8] и подставить значения всех констант, получим

$$\omega \approx 9.22 \cdot 10^3 \sqrt{\varphi} \cdot T/E. \tag{3}$$

Практически минимальный ток измеряется не при 0 K, а при комнатной температуре ($T_{\rm k} = 293$ K), и к нему относится ток при высокой T(I(T)). Опыты проводятся при одном и том же E, и в первом приближении предполагается, что φ при повышенной T не изменяется. ¹ Тогда

$$I(T)/I(T_k) = T \cdot \sin \pi \omega_k / T_k \cdot \sin \pi \omega_T, \qquad (4)$$

где и ω_k и ω_T — значения ω при T_k и T соответственно. Для удобства сравнения измеренных и рассчитанных $I(T)/I(T_k) \equiv D(T)$ были рассчитаны подробные таблицы D в зависимости от T и от параметра $P = (\sqrt{\varphi}/E) \cdot 10^7 (\varphi$ в eV, E в V · cm⁻¹).

¹ Если затем учесть изменение φ с ростом *T*, это даст лишь небольшую поправку к величинам α_T , указанным в конце статьи.

Измерения *D* для сильно эмиттирующих пятен на и вокруг {001}W обнаружили, что не всякие подобные образования из Zr отличаются температурным эффектом эмиссии, выходящим за рамки теоретического. Слабым избыточным над (4) эффектом обладали как малоконтрастные островки ($\varphi \approx 4.2 \,\mathrm{eV}$), образующиеся при малых количествах осадка на начальных стадиях формирования островков, так и слишком плотные, выглядящие сплошными, образования вокруг полюсов {001} при относительно больших количествах осадка (от 0.3 моноатомного слоя и более). Сильным температурным эффектом обладали контрастные по φ островки (φ от 2.5 до 3 eV), формирующиеся при нагреве осадка с исходной концентрацией 0.05–0.15 моноатомного слоя (типа данного на рисунке). Для таких островков *D* превышало расчетное в зависимости от параметров φ , *E*, *T* в *N* раз. В зарегистрированных случаях *N* варьировалось от 1.2 до 4.9.

Избыточный рост D относился за счет снижения φ с ростом температуры, и при известной величине E на основе теории Фаулера– Нордгейма [8] находилась пониженная работа выхода φ_T , а затем делением изменения $\varphi \ \Delta \varphi$ на температурный интервал $\Delta T = T - T_k$ находился средний температурный коэффициент работы выхода α_T :

$$\alpha_T = (\varphi_T - \varphi_K) / \Delta T, \tag{5}$$

где φ_T и φ_K — работа выхода при T и T_K соответственно.

Такого рода вычисления были проведены для новых измерений *D* в интервале ΔT от 500 до 1000 grad, а также для измерений *D*, проведенных в [3], в интервале 200–400 grad. Все они обнаружили коэффициенты α_T , на порядок превышающие типичные для металлов α_T , лежащие в пределах 10^{-5} eV grad⁻¹ [9]. Для островков с работой выхода φ от 2.5 до 3 eV при изменении ΔT от 500 до 1000 grad коэффициент α_T составлял $-(1.6 \div 2.2) \cdot 10^{-4}$ eV grad⁻¹. Для островков с φ от 2.5 до 4 eV для ΔT 300–400 grad было получено $\alpha_T = -(3 \div 7.5) \cdot 10^{-4}$ eV grad⁻¹.

Таким образом, именно те двумерные кристаллы Zr на W, которые претерпевали обратимые двумерные фазовые переходы, обнаруживая "нетеоретические" предэкспоненциальные множители в уравнениях Аррениуса, отличались аномально высоким отрицательным коэффициентом α_T . Это подтвержадает идею о существенной роли перераспределения связей в системе адатом–адатом адатом–подложка при тепловом расширении кристалла [6]. Такое перераспределение вносит заметный

вклад в снижение энергии межатомной связи Zr–Zr в двумерных островках с ростом температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект N 97-02-18066.

Список литературы

- [1] Шредник В.Н. // ФТТ. 1961. Т. З. № 6. С. 1750–1761.
- [2] Шредник В.Н., Одишария Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 536–543.
- [3] Шредник В.Н. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 7. С. 1134–1139.
- [4] Одишария Г.А., Шредник В.Н. // ДАН СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 542–544.
- [5] Проблемы современной кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова. М.: Наука, 1975. С. 150–171.
- [6] Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 11. С. 34–39.
- [7] Murply E.L., Good R.H. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 6. P. 1464-1473.
- [8] Ненакаливаемые катоды / Под ред. М.И. Елисона. М.: Сов. радио, 1974. С. 166–173.
- [9] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.