

УДК 537.533

© 1990

## ФОРМИРОВАНИЕ, РОСТ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОКИСИ БАРИЯ

*Н. В. Васильева, В. А. Иванов, Т. С. Кирсанова, Т. А. Тумарева*

В автоэмиссионном проекторе, снабженном энергоанализатором с высоким разрешением, выращены и исследованы скопления окиси бария в виде микрокристаллов. Определены их форма, огранка и характерные размеры. Обнаружено, что энергетические спектры электронов имеют сложный характер, зависящий от размеров микрокристаллов.

Пленочные системы, широко используемые на практике, могут состоять из отдельных скоплений адсорбата — от малых (кластеров), обладающих особыми свойствами, до достаточно больших (микрокристаллов), в которых проявляются свойства массивного вещества адсорбата. Автоэлектронный проектор является прекрасным инструментом для исследования атомных скоплений. Он позволяет выращивать объекты исследования *in situ* и определять их размеры, форму, структуру, а также исследовать их электронные свойства.

В настоящей работе приведены результаты исследования микрокристаллов окиси бария — вещества, имеющего широкое применение в эмиссионной электронике.

Окись бария наносилась термическим распылением на поверхность (110) ориентированного монокристаллического вольфрамового острия. Ранее [1] сообщалось, что при напылении на острие, находящееся при  $T \sim 650 \div 700$  К, пленок толщиной более 2.5—3 монослоев возможно образование трехмерных агломератов окиси бария, которые при больших количествах вещества на поверхности образовывали дендриты. Однако в [1] не были получены данные о размерах и кристаллографическом строении скоплений адсорбата.

В результате проведенных в настоящей работе исследований было обнаружено, что после специальной термической и полевой обработки пленок ВаО, имеющих первоначально приблизительно однородную толщину по поверхности, можно получить качественно новое автоэмиссионное изображение в виде правильного треугольника со слабо эмиттирующей центральной областью (рис. 1, а). Резкое возрастание фактора поля при появлении изображения (рис. 1, а) свидетельствует о трехмерности скоплений на поверхности острия, а регулярность изображения — об упорядоченности их структуры. Третий порядок вращательной симметрии позволяет заключить, что микрокристаллы растут в направлении [111].

Можно предположить, что влияние полевой обработки, необходимой для образования микрокристаллов ВаО, сводится к ориентации ее дипольных молекул вдоль электрического поля, т. е. перпендикулярно поверхности подложки, что создает благоприятные условия для роста кристаллов в направлении [111].

При большом количестве вещества на поверхности на автоэмиссионном изображении имеется несколько треугольников (рис. 1, б), иногда перекрывающих друг друга (рис. 1, в), т. е. на поверхности реализуется несколько микрокристаллов. Перекрывание их автоэмиссионных изобра-

жений связано с тем, что, согласно [2], расстояния между центрами трехмерных выступов передаются на экран с тем же линейным увеличением  $M_0$ , что и для гладкой поверхности острия, тогда как сами выступы изображаются с гораздо большим увеличением  $M > M_0$ .

Преимущественным местом роста микрокристаллов ВаО является грань (110)W, причем микрокристаллы имеют две фиксированные азимутальные ориентации в соответствии со вторым порядком симметрии грани (110)W. На рис. 1, а на автоэмиссионное изображение вольфрама-подложки наложено изображение кристалла ВаО с сохранением относительных

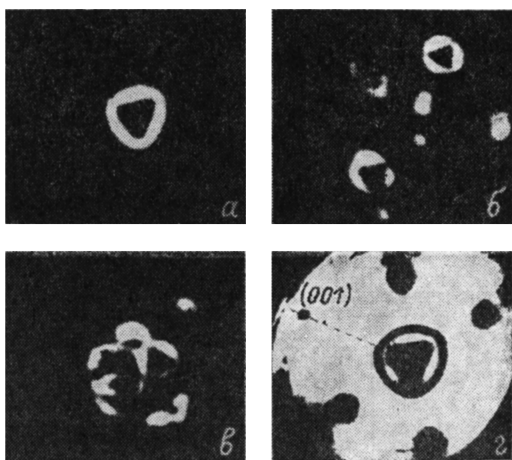


Рис. 1. Автоэмиссионные изображения микрокристаллов окиси бария.

а — отдельный микрокристалл на центральной грани (110) вольфрама; б — два микрокристалла; в — семейство микрокристаллов на центральной грани (110) вольфрама; г — изображение микрокристалла окиси бария, наложенное на изображение вольфрамовой подложки с сохранением локализации, взаимной ориентации и размеров.

размеров и взаимной ориентации. Видно, что зоной линии {100}W параллельна зонная линия {110} решетки ВаО, т. е. направления [100] и [011]W параллельны направлениям [011] и [211] ВаО соответственно.

Из кристаллографических соотношений векторов трансляции ВаО и W (2 : 3 в направлении [011]W и 4 : 5 по [100]W) видно, что существуют благоприятные условия для роста грани (111)ВаО на (011)W.

Вывод о росте микрокристаллов ВаО в направлении [111] согласуется с данными [3, 4], в которых методом дифракции медленных электронов показано, что после прогрева при 650—1000 К пленки ВаО на W(110) состоят из микропирамид ВаО с направлением [111], перпендикулярным плоскости подложки. Азимутальная ориентация пирамид соответствует полученной в настоящей работе из анализа автоэмиссионных изображений.

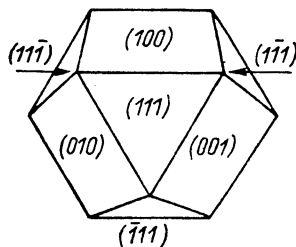


Рис. 2. Вероятная форма микрокристаллов окиси бария.

{111} и {100} (рис. 2). Активно эмиттирующие области, образующие светлые стороны на автоэмиссионном изображении микрокристалла, соответствуют ребрам стыка боковых граней {100} с центральной темной гранью (111).

Низкую величину эмиссии из области (111)ВаО нельзя объяснить одним лишь уменьшением геометрического фактора поля вследствие уплощения на вершине микрокристалла. Вероятно, выращенные в настоящей работе кристаллы, заканчиваются полярной гранью {111}, образованной электроотрицательными атомами кислорода. В пользу такой точки зрения говорит сопоставление автоэмиссионных характеристик исследованной здесь грани (111)ВаО (рис. 3) и полярной грани (0001), заполненной только атомами кислорода кристалла ZnO [7]. В обоих случаях наблюдались низкая величина эмиссии и высокий уровень нестабильности автоэмиссионного тока (рис. 3, 3). Полученные экспериментальные ре-

результаты дают возможность определить характерные размеры выращенного микрокристалла. В [8, 9] показано, что для трехмерных выступов на поверхности плоских электродов усиление фактора поля у поверхности  $\beta/\beta_0$  ( $\beta_0$  — геометрический фактор поля поверхности, свободной от выступов) является функцией отношения  $h/r$ , где  $h$  — высота выступа,  $r$  — радиус его вершины. Результаты работ [8, 9] должны быть справедливы и для случая образования выступа на подложке в виде острия с радиусом кривизны  $R \gg r$ ,  $h$ .

На рис. 3 видно, что наклон линейного участка вольт-амперной характеристики для гладкой пленки в 2.5—3 раза больше, чем для микрокристалла. Так как уменьшение наклона характеристики в данном случае связано в основном с изменением геометрического фактора поля  $\beta$  у поверхности трехмерных микрокристаллов BaO, то можно заключить,

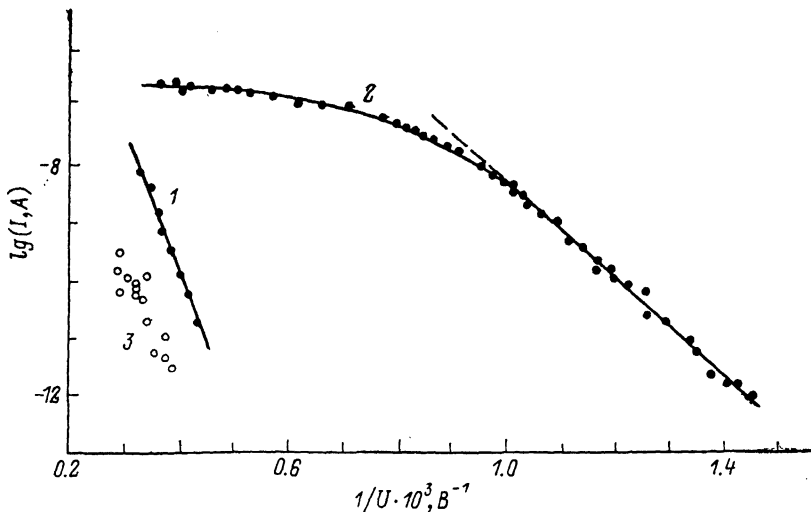


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для гладкой пленки окиси бария (1), эмиссионно-активной области микрокристалла окиси бария (2), центра темной треугольной области (3).

что  $\beta$  у поверхности микрокристаллов в соответствующее число раз выше, чем на гладком острие (т. е.  $\beta/\beta_0 \sim 3$ ). Тогда, согласно расчетам [8, 9], для исследуемых микрокристаллов, у которых  $\beta/\beta_0 \sim 3$ , поперечные размеры близки к продольным ( $h/r \approx 1$ ).

Из [2] известно, что локальное увеличение электронного проектора для поверхности трехмерных выступов с  $h \approx r$  на вершине острия-подложки

$$M = 1.5 (R/r)^{1/2} M_0, \quad (1)$$

где  $R_0$  — радиус острия-подложки;  $M_0$  — линейное увеличение проектора для поверхности острия, свободного от выступов.

Используя формулу (1), было определено, что характерный размер микрокристаллов, обладающих регулярным автоэмиссионным изображением, составляет сотни ангстрем. Для наиболее крупных микрокристаллов (рис. 1, а) оценка размеров дала  $r \approx 500 \text{ \AA}$ .

Применение результатов работ [8, 9] для оценки размеров микрокристаллов BaO является вполне корректным, так как соблюдается основное допущение  $r \ll R$ . Однако расчеты [8, 9] выполнены для абсолютно проводящих выступов на поверхности, т. е. таких, поверхность которых составляет одну эквипотенциаль с поверхностью подложки.

Оценить погрешность в определении размеров микрокристаллов окиси бария помогают опыты по исследованию энергетических спектров автоэлектронов [10]. Определенное по сдвигу энергетических спектров изменение потенциала на поверхности микрокристаллов по отношению к под-

ложке не превышало  $1.5 \text{ В}$  при поле у поверхности подложки  $10 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ . Изменение потенциала на  $1.5 \text{ В}$  происходит при таких полях на расстоянии  $\sim 15 \text{ \AA}$  от поверхности подложки, что эквивалентно «укорочению» выступа на эту величину. При реальном размере микрокристалла в сотни ангстрем неэквивипотенциальность поверхности кристаллов ВаО с подложкой не должна оказывать существенного влияния на результаты проведенных оценок.

При исследовании автоэмиссионных спектров были обнаружены существенные различия их вида для микрокристаллов разных размеров.

Энергетическое распределение автоэлектронов из микрокристалла окиси бария имеет вид пика асимметричной формы. Максимум спектра занимает положение, близкое к уровню Ферми вольфрамовой подложки. При увеличении электрических полей спектры смещаются в область

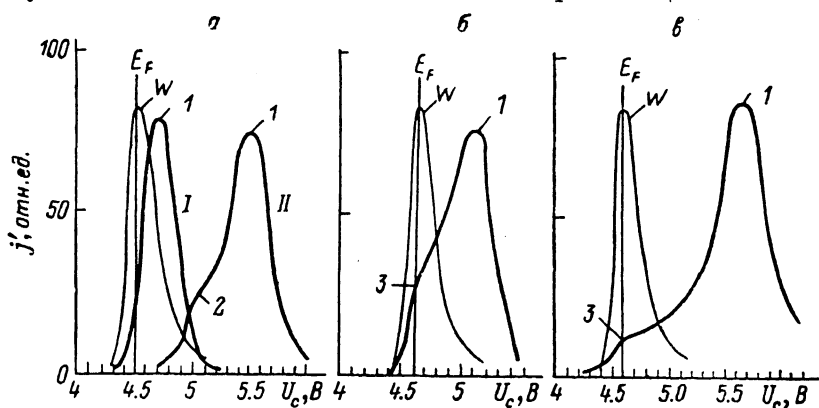


Рис. 4. Энергетические спектры автоэлектронов: W — для грани (110) вольфрама, 1 — 3 — особенности на спектрах для микрокристаллов ВаО разных размеров. Вертикальные линии указывают положение уровня Ферми в металле-подложке,  $j' = dj/dU_e$ ,  $U_e$  — потенциал смещения.

более низких энергий. Вид и динамика изменения спектров с изменением напряженности электрического поля связываются [11] с эмиссией электронов из зоны поверхностных энергетических уровней, перекрывающихся с объемной зоной проводимости ВаО.

В случае микрокристалла в  $500 \text{ \AA}$  (рис. 4, а) увеличение полей выше  $10 \cdot 10^8 \text{ В/м}$  отражается появлением на высокоэнергетическом фронте распределения нового пика 2, который растет при сохранении постоянного расстояния от первого пика;  $U=900 \text{ (I)}$  и  $1300 \text{ В (II)}$ . С ростом поля оба пика сдвигаются вместе. Наблюдаемый вид спектра не имеет пока однозначного объяснения. Одной из вероятных причин двухпикового характера спектра, реализующегося при больших полях, является наличие двух долин в зоне проводимости окиси бария [11], что можно предположить на основе работы [12]. Возможно также, что пики на спектральной характеристике являются следствием двух поверхностных состояний, определенных методом фотоэлектронной спектроскопии [13] для щелочных металлов.

При увеличении напряженности электрического поля вблизи микрокристаллов с характерным размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  (рис. 4, б) также было обнаружено смещение максимума распределения в сторону низких энергий и появление нового максимума. Однако в отличие от случая микрокристалла  $\sim 500 \text{ \AA}$  энергетическое положение нового пика 3 совпадало с положением уровня Ферми вольфрама-подложки (рис. 4, б) и не изменялось с ростом поля.

Аналогичный пик был обнаружен при исследовании периферийных областей крупного микрокристалла, т. е. там, где толщина кристалла меньше (рис. 4, в). Эти результаты позволяют связывать пик 3 с элект-

тронами, не испытывшими потерь энергии при движении от вольфрамовой подложки к эмиттирующей поверхности.

В микрокристаллах с характерным размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  не было обнаружено дополнительного пика 2, наблюдаемого для микрокристалла  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Возможно, в малом микрокристалле энергетическая структура еще окончательно не сформировалась.

Таким образом, непосредственно в автоэмиссионном проекторе выращены микрокристаллы окиси бария, могущие служить новым и интересным объектом исследования. Определены их форма и кристаллографическая ориентация (грань (111) параллельна подложке, огранка плоскостями (111) и (100)), преимущественное место роста (грани {110} вольфрама), оценены характерные размеры (сотни ангстрем). Обнаружен сложный многопиковый характер энергетических спектров электронов, зависящий от размеров микровыступов.

#### Список литературы

- [1] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41. № 12. С. 2679—2682.
- [2] Rose R. D. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. N 3. P. 215—220.
- [3] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Файнберг В. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1160—1164.
- [4] Андронов А. Н., Лепешинская В. Н., Малышев С. В., Вайткевич С. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 642—646.
- [5] Ohsato H., Suigimure T. // Crystal Growth. 1982. V. 57. N 12. P. 603—604.
- [6] Fujii K., Zaima Sh., Shibata Y., Atachi H., Oteni Sh. // Appl. Phys. B. 1985. V. 57. N 2. P. 1723—1728.
- [7] Rihon N. // Surf. Sci. 1978. V. 70. P. 92—100.
- [8] Latham R. V. High voltage vacuum insulation. The Physical Basis, Academic Press, 1981. P. 245.
- [9] Порожников А. А., Родневич Б. Б. // Измерит. техн. 1984. № 8. С. 52—54.
- [10] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Иванов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 9. С. 1721—1724.
- [11] Тумарева Т. А., Иванов В. А., Кирсанова Т. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 212—217.
- [12] Thomas R. E., Shih A., Haas G. A. // Surf. Sci. 1978. V. 75. P. 239—255.
- [13] Ley L., Kerker G. P., Martensson N. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 6. P. 2710—2717.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 мая 1989 г.