

УДК 573.533

© 1990

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ СКОПЛЕНИЯ ЦЕРИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР

*А. П. Дручинина, Т. С. Кирсанова, И. И. Столяров, Т. А. Тумарева*

Исследованы электронные свойства зерен, составляющих диспергированную пленку церия. Выращивание и исследование трехмерных скоплений церия проводились в автоэлектронном проекторе с энергоанализатором высокого разрешения. Обнаружена зависимость формы автоэмиссионных спектров и динамики их изменения при изменении величины поля от размеров скоплений церия. Показано, что электронная структура, характерная для массивного образца церия, начинает формироваться в скоплениях с характерным размером более 100 Å.

При наращивании количества вещества на поверхности неясно, начиная с каких толщин (в случае пленок) или какого количества вещества (в случае скоплений) можно рассматривать его как массивное твердое тело, имеющее определенные физические свойства, в частности, характеризующееся определенной энергетической структурой. Существующие методы расчета [1] дают крайне противоречивые результаты о критическом размере кластеров для перехода от молекулярных свойств к свойствам соответствующего массивного вещества. Проведенные эксперименты [1] сложны в интерпретации и касаются в основном случаев обобществления  $d$  и более глубоких оболочек.

В настоящей работе исследовалось изменение электронной структуры при увеличении количества вещества в скоплениях церия. Этот редкоземельный элемент с электронами на  $f$ -оболочке представляет значительный интерес для эмиссионной электроники.

Используемый в работе метод автоэмиссионного проектора с энергоанализатором высокого разрешения [2] позволял непосредственно в экспериментальном приборе выращивать исследуемые пленки, наблюдать за процессом роста и формой островков, оценивать их размеры и регистрировать энергетические спектры эмиттированных электронов.

Появление изображений в виде отдельных ярко эмиттирующих пятен в сочетании с резким падением напряжения, необходимого для получения фиксированного тока, связанным с усилением электрического поля у мест роста скоплений, свидетельствовало об образовании трехмерных скоплений церия.

Автоэмиссионное изображение микровыступов церия обычно имело вид ярких пятен, не обладающих регулярным автоэмиссионным изображением. В некоторых случаях можно было предположить треугольную огранку пятен, что вместе с достаточно высокой (для церия) температурой их формирования (равной приблизительно  $2/3$  температуры плавления церия) давало основание предположить их кристаллическую структуру. Вероятно, малые размеры скоплений не позволяют выявить на автоэмиссионном изображении кристаллическую структуру и ориентацию скоплений церия более детально.

Форма скоплений оценивалась на основе анализа изменения геометрического фактора  $\beta$  у вершины по сравнению с фактором поля у свободного от выступов острия  $\beta_0$  [3]. Типичные значения  $\beta/\beta_0$  были 3—5, что

свидетельствует о близости высоты выступа  $h$  и его радиуса  $r$  и позволяет характеризовать размеры скоплений диаметром у основания  $D = 2r$ .

Величина  $r$  оценивалась по размерам эмиттирующей площади поверхности скоплений из вольт-амперных характеристик, снятых для данного микровыступа через зондовое отверстие в экране.

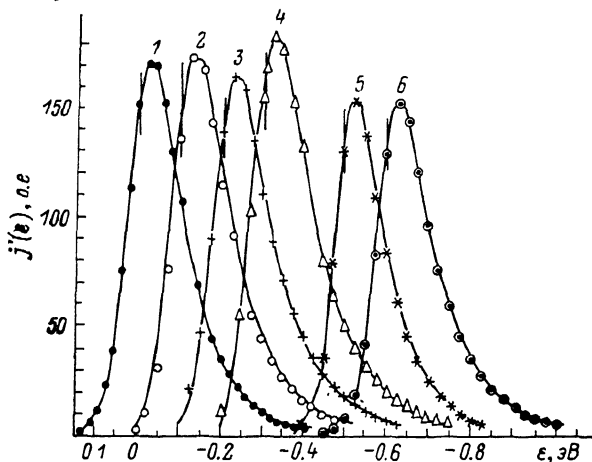


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (точки) спектры автоэмиссии при разных напряжениях на аноде.

1 — 7.4, 2 — 8.61, 3 — 8.27, 4 — 9.14, 5 — 7.42, 6 — 10.47 кВ. Кривые, кроме первой, условно сдвинуты по оси энергий. Положение уровня Ферми для каждой кривой отмечено вертикальной линией. Данные для объекта с характерным размером эмиттирующей поверхности  $\sim 50 \text{ \AA}$ .

Росту скоплений церия на вершине острия при боковом его осаждении способствовало поле автоионной полярности [4] во время термической обработки предварительно напыленных пленок толщиной более 5 монослоев. В результате термополевой обработки наблюдался не только рост

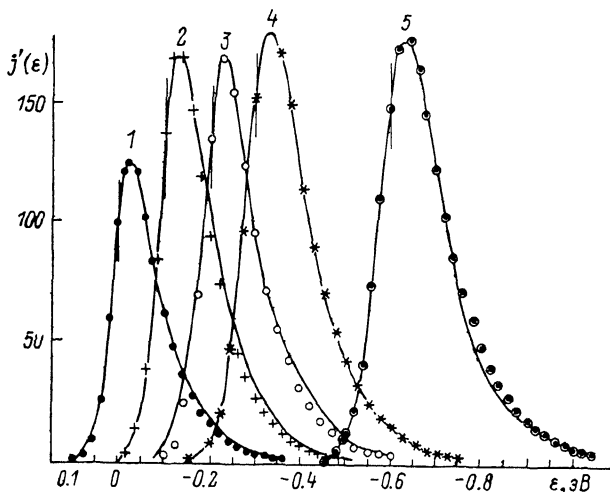


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (точки) спектры автоэмиссии при разных напряжениях на аноде.

1 — 7.19; 2, 3 — 7.44; 4 — 8.3; 5 — 8.99 кВ. Кривые, кроме первой, условно сдвинуты по оси энергий. Уровень Ферми для каждой кривой обозначен вертикальной линией. Данные для объекта с характерным размером эмиттирующей поверхности  $200 \text{ \AA}$ .

уже имеющихся скоплений, но и появление новых цериевых микровыступов, что сопровождалось еще большим снижением напряжения, необходимого для отбора фиксированного тока.

В настоящей работе были сформированы и исследованы скопления церия с характерным размером от 30 до  $500 \text{ \AA}$ .

Автоэмиссионные спектры электронов, эмиттированных микровыступами церия, были узкими — полная ширина на половине высоты при малых электрических полях достигала 0.11 эВ. Высокая крутизна высокоэнергетического фронта вызвана охлаждением эмиттера при залипании азота в ножку с острием. Как показали термопарные измерения, температура острия при таком охлаждении снижалась до 120 К. Высокая крутизна низкоэнергетического фронта связана с малой работой выхода церия (2.7 эВ), что позволяет регистрировать спектры при малых значениях электрических полей.

Спектры автоэлектронов обычно описываются с помощью фактора усиления  $R(\epsilon)$ , определяемого отношением полученного в эксперименте распределения автоэлектронов по энергиям  $j'(\epsilon)$  к вычисленному по формуле Янга  $j'_0(\epsilon)$  для реальных значений работы выхода и поля. Фактор  $R(\epsilon)$  пропорционален локальной плотности состояний электронов на поверхности эмиттера, направленных перпендикулярно поверхности.

На рис. 1 показаны экспериментально полученные и расчетные спектры для микровыступа с размером эмиттирующей поверхности 50 Å при различных

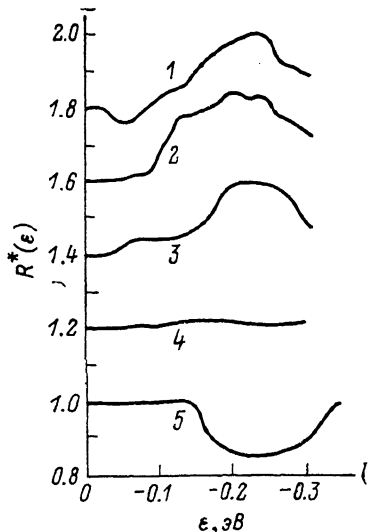


Рис. 3. Зависимость фактора  $R^*$  от энергии при разных значениях напряжения на аноде.

1 — 7.19; 2, 3 — 7.44; 4 — 8.3; 5 — 8.99 кВ. Все кривые, кроме нижней, условно сдвинуты вверх. Данные для объекта с характерным размером эмиттирующей поверхности 200 Å.

значениях напряжения на аноде. Как видно, экспериментальные кривые достаточно хорошо совпадают с расчетными. Аналогичные кривые наблюдались и для микровыступов с характерными размерами 30 и 70 Å.

Спектры, полученные для микровыступов 110, 140, 200, 300 и 500 Å, имели особенности при  $\epsilon \approx 0.25 \div 0.28$  эВ ниже уровня Ферми на фоне экспоненциального спада низкоэнергетического фронта (рис. 2, кривые 1—3).

Особенно наглядно видно изменение плотности электронных состояний на ходе приведенного фактора усиления  $R^*(\epsilon)$  (рис. 3).<sup>1</sup> Ход  $R^*(\epsilon)$  (рис. 3, кривые 1—3) имеет максимум, который появляется лишь в спектрах, полученных для микровыступов с  $r > 100$  Å. Подобный рост плотности состояний наблюдался в [4] и связывался с вкладом эмиссии электронов 4f-оболочки кристаллического церия.

Полученный нами экспериментальный материал показывает, что рост плотности состояний при  $\epsilon \sim 0.25 \div 0.28$  эВ, характерный для массивного церия, появляется лишь в скоплениях с характерным размером более 100 Å.

Для микровыступов размером менее 100 Å ход  $R^*(\epsilon)$  не имел особенностей во всем исследованном диапазоне напряжений. У микровыступов больших размеров (свыше 100 Å) с ростом напряжения особенность на  $R^*(\epsilon)$  переставала наблюдаться и обнаруживалось хорошее совпадение экспериментальной характеристики с расчетной (рис. 3, кривая 4), а при наиболее высоких из исследованных значений напряжений наблюдалось уменьшение плотности состояний при  $\epsilon \sim 0.25$  мВ (рис. 3, кривая 5).

<sup>1</sup> В настоящей работе зарегистрированные спектры сравнивались не с  $j'_0(\epsilon)$ , а с функцией  $j'_0^*(\epsilon)$ , «искаженной» в анализаторе с гауссовой функцией пропускания и разрешением  $\sim 30$  мэВ, т. е. с характеристиками, близкими к характеристикам экспериментального прибора.

Этот интересный факт наблюдался неоднократно, но не нашел пока однозначной интерпретации. Возможно, он связан с особыми физико-химическими свойствами церия.

Таким образом, обнаружено, что вид спектров зависит от размеров микровыступов церия. Электронная структура, характерная для массивного образца церия, начинает формироваться при характерных размерах скоплений больше  $100 \text{ \AA}$ .

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 367 с.
- [2] Иванов В. А., Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 664—668.
- [3] Latham R. V. // High voltage vacuum insulation. N. Y. : Acad. Press, 1981. 251 p.
- [4] Иванов В. И., Кирсанова Т. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 82—85.

Ленинградский политехнический институт  
М. И. Калинина

Поступило в Редакцию  
17 октября 1989 г.