

УДК 537.533

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ В ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ ОКИСИ БАРИЯ

Т. А. Тумарева, Т. С. Курсанова

Исследованы спектры распределения островков окиси бария по размерам методом автоэлектронного проектора. Показано, что как в процессе осаждения окиси бария на острие из вольфрама при комнатной температуре, так и в процессе прогрева напыленной пленки эффективной толщиной около 13 мономолекулярных слоев, в области низких температур 300—750 К, происходит укрупнение одних островков и дробление других. Процесс коалесценции характеризуется увеличением разброса островков по размерам. На начальных этапах наблюдается послойный зародышевый механизм роста Странского—Крастанова. На сформированной тонкой пленке из окиси бария в дальнейшем образуются более крупные островки.

Автоэлектронный проектор — уникальный прибор, позволяющий с высоким разрешением $\sim 30 \div 50 \text{ \AA}$ [1] проследить механизмы формирования и структурных преобразований в процессе напыления на острие или прогрева пленки чужеродных веществ. Возможности метода существенно возрастут, если от визуального описания этих процессов перейти к количественному подсчету распределений островков по размерам. Кроме того, метод позволяет сопоставить наблюдаемые распределения с автоэмиссионными (АЭ) свойствами адсорбционных систем. Известно, что образование кластеров на поверхности острия может привести к значительному снижению напряжения при отборе АЭ тока, что имеет определенное практическое значение.

В настоящей работе прослежено за изменением распределений по размерам пятен, образующихся в процессе осаждения или прогрева пленки окиси бария на вольфрамовом острие, и проведено сопоставление этих распределений с АЭ свойствами системы.

Пленки окиси бария осаждались на вольфрамовом острие, находящемся при комнатной температуре, с периодическим наблюдением картин и измерением соответствующей им величины $u_{0,25}$ — напряжения, необходимого для получения фиксированного тока автоэлектронной эмиссии $i=0,25 \text{ мкА}$. Методика осаждения и прогрева пленок описана в [2]. Последовательности АЭ картин, наблюдавшиеся в процессе напыления и прогрева окиси бария на вольфрамовом острие, подробно описаны [3].

На рис. 1 в качестве примера приведены характерные АЭ изображения, по которым в настоящей работе определялось распределение эмиттирующих островков окиси бария по размерам. Квадрат на АЭ изображении ограничивает площадь, внутри которой производился подсчет островков. Анализируемая площадь начиналась у края центральной грани {110}, простиралась вдоль зонной линии [100], захватывая рыхлые грани типа {023}, {012}, {124}, и составляла 3,5 % эмиттирующей площади вольфрама. Увеличение изображения на обрабатываемых фотографиях АЭ изображений было таково, что расстояние в 1 мм на них соответствовало $\sim 50 \div 70 \text{ \AA}$ на острие.

Результаты обработки АЭ изображений построены в виде гистограмм (рис. 2, 4), где по горизонтальной оси x отложены размеры островков

на АЭ изображении в мм, по вертикали на оси y — количество островков, а по оси z — либо толщина исследуемой пленки в монослоях (в процессе напыления; рис. 2), либо температура прогрева (при прогреве; рис. 4). Части спектра, относящиеся к одной и той же толщине пленки или температуре прогрева, обозначены определенной буквой. Так как пленки иссле-

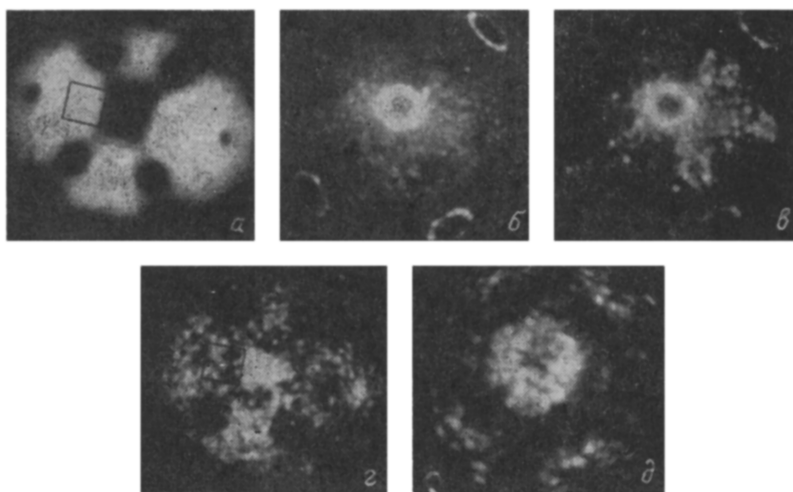


Рис. 1. Характерные автоэмиссионные изображения, наблюдаемые в процессе напыления (б—г) и прогрева (д) системы ВаО—W.

а — вольфрам, б — $\theta = 0.15$, в — 0.5, г — 13, д — $T_{\text{пр}} = 550$ К. Квадратом на фотографии показана исследуемая область.

дованы очень подробно, то для удобства восприятия результаты изображены двумя сериями вдоль двух расположенных параллельно осей z , для чего масштаб по оси x (размеры островков) повторяется дважды. На рис. 4 в правую серию вынесены результаты прогрева при той же тем-

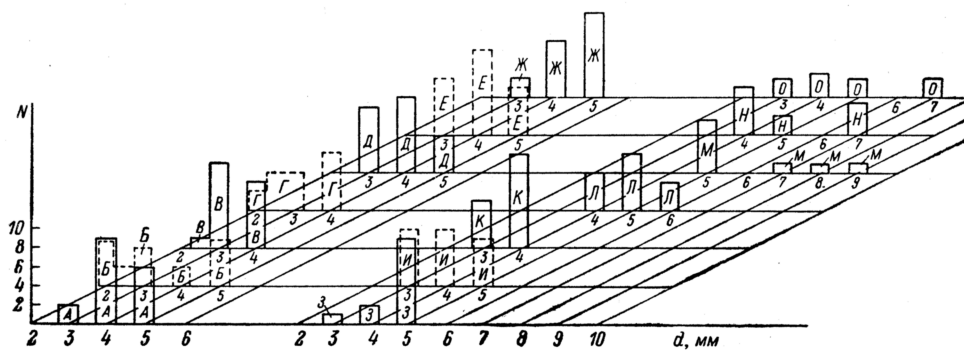


Рис. 2. Распределение островков окиси бария по размерам d в процессе напыления пленки на острие при комнатной температуре.

θ , м. с.: А — 0.07, Б — 0.1, В — 0.15, Г — 0.3, Д — 0.5, Е — 0.63, Ж — 0.8, З — 1.3, И — 1.5, К — 2, Л — 3, М — 4.5, Н — 8, О — 13. 1 мм соответствует 50—70 Å.

пературе, что и приведенные в левой серии, но параметром последовательных спектров является время прогрева.

На рис. 2 представлены спектры распределения эмиттирующих пятен по величине по мере осаждения пленок окиси бария толщиной от 0.07 до 13 монослоев. Прежде всего необходимо отметить большое разнообразие видов спектров. Практически каждое допыление небольшого количества вещества приводит к изменению спектров. Тем не менее при подробном рассмотрении можно увидеть определенную последовательность в рас-

положении спектров конкретного вида. Так, близкий к симметричному спектр обнаруживается при покрытии $\Theta=0.5 \div 0.6$ (спектры *Д*, *Е*), затем при покрытии $\Theta=1.5$ спектр *И* и, наконец, при покрытии $\Theta=3$ спектр *Л*. Вид спектра, характерный для монослойного покрытия (*Ж*, *З*), повторяется еще раз при покрытии $\Theta=2$ (*К*) с той разницей, что в последнем преобладают мелкие частицы и разброс пятен меньше, чем в случае спектра частиц для монослоя. Для спектров при покрытиях больше трех монослоев, как правило, характерен значительный вес больших пятен.

Описанная последовательность спектров свидетельствует о том, что на начальных этапах нами наблюдается послойный зародышевый механизм роста Странского—Крастанова. На сформированной таким образом пленке

толщиной в два-три монослоя начинают образовываться более крупные островки. Как нами было показано методом дифракции медленных электронов, слой окиси бария, непосредственно примыкающий к подложке, является ориентированным и на нем образуются кристаллы окиси бария [4].

Процесс формирования каждого слоя оказывается неожиданным. Видно, что при самых малых покрытиях $\Theta \sim 0.07 \div 0.3$ м. с. (спектры *А—Г*) наб-

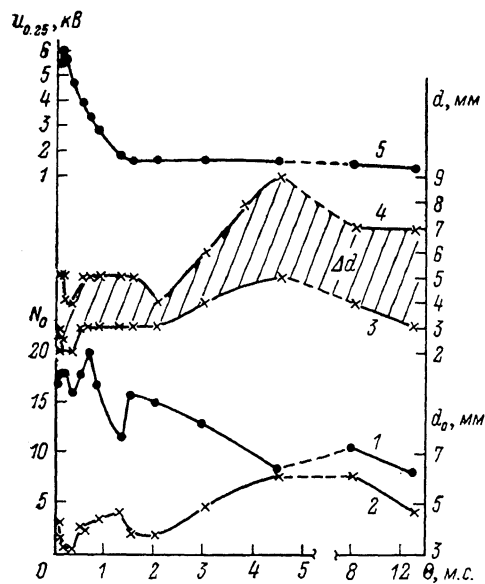


Рис. 3. Зависимости общего количества пятен N_0 (1) в наблюдаемом квадрате, среднего размера пятна d_0 (2), разброса пятен по размерам Δd (3 — d_{\min} , 4 — d_{\max}) и $u_{0.25}$ (5) от эффективной толщины покрытия.

людается не рост размеров пятен, как можно было бы предполагать, а, наоборот, уменьшение их размеров, и только после напыления $\Theta \sim 0.5$ (*Д*), а затем $0.6-0.8$ м. с. (*Е* и *Ж*) происходит укрупнение пятен. Наблюдаемое укрупнение можно рассматривать как первый процесс коалесценции, который продолжается вплоть до формирования монослойного покрытия, когда в пленке преобладают достаточно крупные пятна (спектр *З*). Формирование 2-го слоя (*И* и *К*) опять-таки начинается с мелких пятен, т. е. в спектре *И* ($\Theta \sim 1.5$) больших пятен становится меньше, а число малых, наоборот, нарастает; в спектре *К* ($\Theta \sim 2$) наибольших по размеру пятен (~ 5 мм) просто не наблюдается. Необходимо отметить, что АЭ изображение, относящееся к этому покрытию, является наиболее равномерным и соответствует АЭ изображению чистого вольфрама с измененными размерами плотных граней, как отмечалось ранее [3]. При дальнейшем росте количества напыляемого вещества вновь обнаруживается укрупнение пятен, особенно сильно выраженное для толщины покрытия $\Theta = 4.5$ м. с. (*М*). Пленка проходит через второй процесс коалесценции, после которого пятна снова становятся меньше (*Н* и *О*). Необходимо отметить, что появление наиболее крупных пятен (*М*) не исключает наличия в спектре большего количества пятен меньшего размера.

На рис. 3 представлены зависимости среднего размера пятен d_0 , общего числа пятен N_0 в наблюдаемом квадрате, их разброса по величине Δd и $u_{0.25}$ от толщины покрытия. Для того чтобы показать разброс пятен Δd , на рис. 3 приведены изменения минимального d_{\min} и максимального d_{\max} размеров островков по мере увеличения количества вещества на поверхности. Видно, что между числом пятен и средним размером пятна наблюдается неплохая корреляция: уменьшение числа пятен при $\Theta=1.3$

и 4.5 м. с. сопровождается ростом среднего размера пятна. Особое внимание хочется обратить на то, что каждому процессу коалесценции, приводящему к увеличению среднего размера пятна, предшествует его уменьшение. Преобразования в структуре пленок по мере осаждения окиси бария вплоть до 13 м. с. на острие при комнатной температуре мало сказываются на зависимости $\mu_{0,25}$ от толщины покрытия. Вероятно, это обусловлено тем, что пленки вплоть до 13 м. с. являются дисперсными с атомарной шероховатостью по поверхности. Итак, основные особенности роста пленок окиси бария в процессе осаждения вещества на острие при комнатной температуре, помимо указанного механизма Странского—Крастанова, сводятся к следующему.

1) Процесс коалесценции наблюдается по крайней мере два раза: первый — в области покрытия около одного мономолекулярного слоя и второй — при покрытиях около 4.5 м. с.

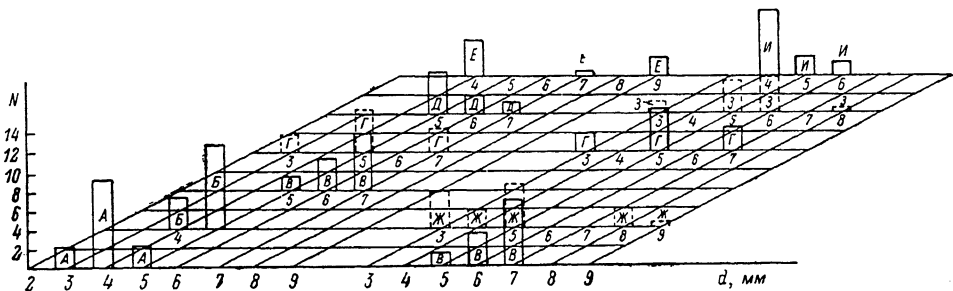


Рис. 4. Распределение островков окиси бария по размерам в процессе прогрева пленки эффективной толщины $\theta=13$ м. с.

T (К), время (мин): А — 360, 7; В — 400, 6; В — 490, 6; Г — 550, 3; Д — 630, 6; Е — 750, 6; Ж — 490, 9; З — 550, 9; И — 550, 21. 1 мм соответствует 50—70 Å.

2) Каждому процессу коалесценции предшествует стадия появления мелких пятен, что особенно необычным кажется в случае малых покрытий порядка нескольких десятых монослоя.

3) Механизмы двух процессов коалесценции значительно различаются друг от друга: в первом случае (Д, Е, Ж, З) наблюдается постоянное нарастание крупных пятен, предельный размер которых соответствует 5 мм. Хотя разброс пятен по величине практически не меняется, общее количество пятен и прежде всего за счет мелких пятен заметно понижается. Во втором случае разброс пятен в спектре возрастает, однако он состоит в основном из крупных пятен, причем отдельные большие пятна (7—9 мм) отчетливо видны на фоне пятен порядка 5 мм (спектр М).

На рис. 4 представлены спектры распределения пятен по величине в процессе прогрева пленки эффективной толщины порядка 13 м. с. Видно, что спектр в значительной степени зависит как от температуры, так и от времени прогрева напыленной пленки. Небольшое повышение температуры от комнатной до 360 К приводит к тому, что исчезают наиболее крупные пятна (ср. спектр О рис. 2 со спектром А рис. 4). Однако в последовательности спектров для низких температур 360—490 К (А, В, В; рис. 4) прогрев пленки вновь сопровождается постепенным укрупнением пятен, причем происходит как рост количества более крупных пятен, так и появление пятен размером, большим, чем в предшествующем распределении. Создается впечатление, что термодинамически оказывается выгодным именно укрупнение пятен в этой области температур. Однако если увеличить время прогрева при 490 К (В и Ж — правая последовательность спектров на рис. 4), то можно увидеть, что со временем прогрева происходит не только увеличение, но и уменьшение отдельных пятен. В спектре Ж появляются крупные пятна размером 9 мм, но одновременно и мелкие (3 мм), которых в предшествующем спектре В не было. То же самое наблюдается в случае высоких температур (ср. спектр Е при температуре 750 К и предшествующий ему спектр Д при 630 К). Проследим

за распределением пятен по размерам, полученным при одной и той же температуре 550 К (*Г*, *З*, *И* в правой серии на рис. 4). Можно увидеть, что по мере перехода к более продолжительному прогреву от 9 (*З*) к 21 мин (*И*) широкий спектр снова сужается за счет исключения как наиболее крупных, так и наиболее мелких пятен, т. е. вся структура пленки перестраивается. Таким образом, несмотря на преобладающую роль укрупнения пятен в процессе прогрева пленки в области «миграционных» температур, оно не является единственным процессом, сопровождающим прогрев. Прослеживается четкая особенность — появление аномально крупного пятна (8—9 мм) происходит одновременно либо с появлением, либо с увеличением количества мелких пятен.

На рис. 5 представлены зависимости $u_{0,25}$ общего числа пятен и разброса пятен по величине от температуры прогрева. Видно, что количество пятен с увеличением температуры постепенно снижается. Стрел-

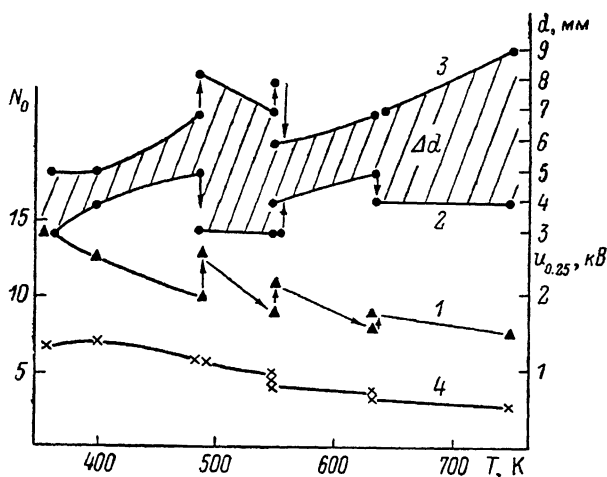


Рис. 5. Зависимости общего количества пятен в наблюдаемом квадрате N_0 (1), разброса пятен по размерам Δd (2 — d_{\min} , 3 — d_{\max}) и $u_{0,25}$ (4) от температуры прогрева.

ками показана роль времени прогрева при данной температуре. Так, с увеличением времени прогрева при определенной температуре, как правило, число пятен нарастает. Разброс пятен по величине либо нарастает (490, 630 К), либо в начале нарастает, а затем снижается, как при температуре 550 К. Во всяком случае основная тенденция состоит в увеличении разброса пятен по величине по мере роста температуры прогрева. Уменьшение числа пятен N_0 с увеличением температуры прогрева, вызванное увеличением размеров пятен, отражается на зависимости $u_{0,25}$ от температуры. Наименьшее значение $u_{0,25}$ наблюдается при температуре 750 К, которое согласуется с наименьшим числом пятен N_0 и наблюдением пятен наибольшего размера ~ 9 мм. В сравнительно неширокой области температур 300—750 К можно выделить температуры ~ 500 и ~ 700 К, вблизи которых процессы укрупнения—дробления происходят наиболее активно.

Согласно [5], исходя из вида наблюдаемых в нашем случае спектров, распределение островков по размерам в процессе напыления можно было бы объяснить либо укрупнением за счет присоединения напыляемых молекул (*З* — рис. 2, правая серия), либо за счет коалесценции (*М* — рис. 2, правая серия). Однако такая интерпретация представляется не совсем обоснованной. Как видно из рис. 3, каждому укрупнению среднего пятна d_0 предшествует измельчение пятен. Если процесс измельчения, наблюдаемый при $\Theta \sim 2$ м. с., можно связать с началом построения нового слоя на уже сформированном, то объяснить этот процесс при $\Theta \sim 0.5$ м. с. с таких позиций не представляется возможным. Из анализа спектров видно, что увеличение среднего размера пятна по мере осаждения вещества

всегда сопровождается уменьшением количества пятен в изучаемом квадрате. Отсюда следует, что как в случае первого вида спектра, так и второго в разрастании пятен в большей или меньшей степени принимает участие процесс коалесценции.

Сложная смена последовательностей распределения островков не противоречит физической подоплеке кинетических теорий зародышеобразования, на основании которых можно ожидать обмена атомами между островками, образующими пленку [6].

Исследуемая нами область кристалла вольфрама относится к достаточно рыхлым граням, прилегающим к плотноупакованной грани (110). Однако в процессе напыления вещества и тем более в процессе прогрева пленки под воздействием реконструктивной адсорбции грань (110) расширялась. Поэтому часть исследуемого квадрата оказывалась непосредственно в реконструированной области. Известно, что процессы формирования пленок в значительной степени определяются структурой подложки. Как указывалось нами ранее [7], в случае окиси бария рост пленки происходит через зародыши независимо от того, сингулярная или нет грань является подложкой. В связи с этим нет оснований предполагать, что реконструкция может существенным образом влиять на основные выводы настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Shrednik V. // Soviet Science Review. 1972. P. 135—243.
- [2] Немченко Р. Л., Тумарева Т. А. // РиЭ. 1968. Т. 13. № 2. С. 321—327.
- [3] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Шайхин Б. М. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1331—1335.
- [4] Кирсанова Т. С., Киселева Л. А., Тумарева Т. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 12. С. 2291.
- [5] Петров Б. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 367 с.
- [6] Борзяк П. Г., Кулюпин Ю. А. Электронные процессы в островковых пленках. Киев, 1980. 237 с.
- [7] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 582—586.

Ленинградский
политехнический институт
им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 января 1988 г.
В окончательной редакции
24 марта 1988 г.