

Исследование закономерностей формирования пленок окиси бария на вольфрамовом острие полевыми методами

© Т.А. Тумарева, И.Г. Крупина

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1996 г.)

В процессе увеличения количества окиси бария на поверхности анализировались автоэмиссионные изображения, вольт-амперные характеристики (ВАХ) и электронные спектры. Обнаружено изменение эмиссионной способности системы в течение всего времени адсорбции, а также появление нелинейных ВАХ и смещение положения спектров относительно уровня Ферми вольфрама-подложки после адсорбции на поверхности окиси бария в количестве, зависящем от грани подложки. Совокупность экспериментальных данных позволяет предположить модель формирования многослойной пленки ВаО на W.

Развитие вакуумной микроэлектроники определило повышенный интерес к автоэммитерам, принципиально способным обеспечить большие плотности токов при малых рабочих напряжениях. Эффективные низковольтные эмиттеры могут быть созданы на основе адсорбционных систем [1]. Их эмиссионная активность определяется не только снижением работы выхода при нанесении покрытия, но и формированием на поверхности выступов, у которых происходит усиление поля. Представлялось необходимым провести исследование процесса формирования и характеристик объемных структур активного вещества на нескольких кристаллографических гранях подложки при разных толщинах адсорбата.

Объектом исследования была система W–ВаО, перспективная для создания эффективных автоэммитеров.

Исследования проводились автоэмиссионными методами. Использование автоэмиссионного проектора с энергоанализатором высокого (~ 30 meV) разрешения [2] дало возможность определять локальные эмиссионные и электронные характеристики и таким образом разобраться в сложных процессах формирования адсорбционного слоя.

В процессе напыления ВаО на находящееся при комнатной температуре острие анализировались автоэмиссионные изображения, регистрировались вольт-амперные характеристики и автоэмиссионные спектры. Подробнее всего исследовались процессы на двух различных по своей кристаллографической структуре гранях вольфрама: наиболее плотной (110) и рыхлой (124). Начальные стадии формирования тонких пленок описаны нами ранее [3].

В настоящей работе основное внимание было уделено процессу формирования толстых (до 100 монослоев) покрытий, при которых пленка, казалось бы, практически не должна испытывать влияние подложки.

В проведенных экспериментах тем не менее обнаружен непрерывный рост эмиссионной активности системы при увеличении толщины ВаО от 2 до 100 монослоев (см. таблицу).

В качестве характеристики эмиссионной активности использовалась величина отношения напряжения U , необходимого для получения некоторого фиксированного

автоэмиссионного тока с системы W + ВаО, к напряжению для получения такого же тока с чистого вольфрама. Как видно, при увеличении покрытия от 2 до 80 монослоев эмиссионная активность области (110) возросла более чем в 3 раза, а области (124) — в ~ 1.5 раза. Для острия в целом этот рост составил ~ 1.3 раза.

Автоэмиссионное изображение системы также непрерывно изменяется при увеличении толщины покрытия. Хлопьевидное свечение рыхлых граней, характерных для начальных субмонослойных покрытий, становится практически равномерным при достижении покрытия в 2 монослоя [3]. В этот момент автоэмиссионное изображение практически совпадает с картиной чистого вольфрама с несколько увеличенными размерами рыхлых граней. Вероятно, при 2 монослоях заканчивается формирование сплошной пленки ВаО, и она эпитаксиально повторяет структуру вольфрама-подложки. Дальнейшее увеличение количества вещества на поверхности вызывает возрастание степени пересыщения в пленке, и становится возможным рост небольших скоплений адсорбата. Автоэмиссионное изображение вновь имеет зернистый вид. При покрытиях 3–10 монослоев на изображении появляется большое количество отдельных ярко светящихся и мерцающих пятен. Эти пятна распространяются по всей эмитирующей поверхности, изображение становится гораздо менее контрастным по сравнению с картиной чистого вольфрама. Создается впечатление, что на следующем этапе вся картина должна равномерно покрыться хлопьями, при этом полностью закроется структура W. Однако при покрытиях ~ 15 –17 монослоев грани (124)

Изменение величины отношения $U_{W+BaO}/U_W|_{I=const}$ по мере адсорбции окиси бария

Исследуемая область вольфрама	Количество окиси бария, монослоев								
	2	5	10	15	20	25	30	45	80
Острие в целом	0.26	0.27	0.22	0.2	0.19	0.18	0.17	0.15	0.14
(110)	0.39	0.23	0.17	0.15	0.15	0.15	0.13	0.09	—
(124)	0.28	0.28	0.24	0.20	0.21	0.22	0.22	0.30	—

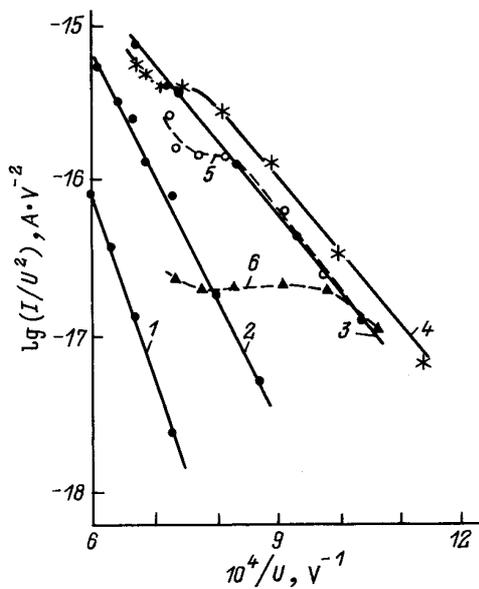


Рис. 1. Изменение характеристик Фаулера–Нордгейма для автоэлектронов, эмитированных с грани (124) W по мере адсорбции на ней пленок окиси бария различной толщины: 1 — 5.2 монослоя, 2 — 10, 3 — 13, 4 — 16, 5 — 22, 6 — 24.

вольфрама начинают темнеть. Темная область охватывает и другие рыхлые грани W, которые находятся вокруг центральной грани (110), а области граней (110), как центральной, так и периферийных, продолжают светиться. При больших покрытиях (≥ 25 монослоев) практически вся эмиссия сосредоточена в местах выхода плотных граней типа (110).

Влияние подложки на состояние пленки при столь больших ее толщинах мы попытались рассмотреть с помощью анализа зондовых характеристик, измеренных при прохождении электронов через входную диафрагму анализатора. Характеристики Фаулера–Нордгейма регистрировались после напыления каждого монослоя. На рис. 1 приведены характеристики для грани (124). Видно, что на начальных стадиях напыления они линейны в широком диапазоне изменения токов (прямые 1–3 на рис. 1) и изменяют свой наклон в соответствии с изменением работы выхода системы. После достижения на поверхности покрытия ~ 12 монослоев, наклон характеристик практически не изменяется до 16 монослоев, когда сам вид характеристики становится иным (кривые 4–6 на рис. 1). Такой вид вольт-амперной характеристики типичен для автоэмиссии полупроводниковых острий. Форма нелинейных характеристик хорошо воспроизводится при снятии их при возрастании и при уменьшении анодного напряжения.

Вольт-амперные характеристики для областей (110) изменяют наклон в течение всего времени напыления и продолжают оставаться линейными вплоть до толщин ~ 25 монослоев. Лишь при покрытиях: более 25–27 монослоев были зарегистрированы нелинейные характеристики. В отличие от нелинейных характеристик, полученных с областей (124), эти характеристики были

нестабильны и отличались при снятии их в сторону увеличения и уменьшения анодного напряжения, что, вероятно, связано с воздействием сильного электрического поля на состояние пленки на поверхности.

На рис. 2 приведены энергетические спектры автоэлектронов для грани (124) W по мере адсорбции на ней слоев окиси бария. Вертикальной линией на спектрах обозначено положение уровня Ферми для соответствующей грани чистого вольфрама.

По мере напыления максимумы спектров смещались относительно уровня Ферми вольфрама. Наиболее наглядно это смещение ($\Delta\epsilon_m$) показано на рис. 3, где собраны значения величины смещения максимумов спектров, снятых для фиксированного тока ($\sim 0.25 \cdot 10^{-9}$ А) через зондовое отверстие. Из этого рисунка видно, что максимумы спектров электронов, эмитированных с области (124), сдвигаются незначительно относительно уровня Ферми W до тех пор, пока толщина слоя не достигает ~ 18 монослоев, после чего смещение максимумов сильно увеличивается. Заметный рост величины смещения максимума на спектрах, полученных для граней (110), начинается при толщинах более 20 монослоев.

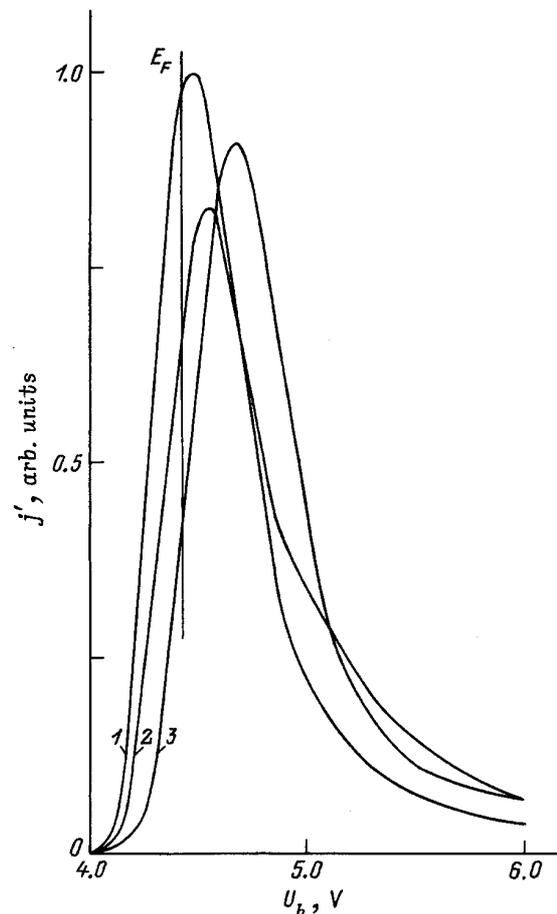


Рис. 2. Энергетические спектры автоэлектронов, эмитированных с грани (124) W по мере адсорбции на ней пленок окиси бария. Все спектры приведены для полного тока через зондовое отверстие $\sim 0.25 \cdot 10^{-9}$ А. Толщина пленок: 1 — 5.2 монослоя, 2 — 13, 3 — 22.

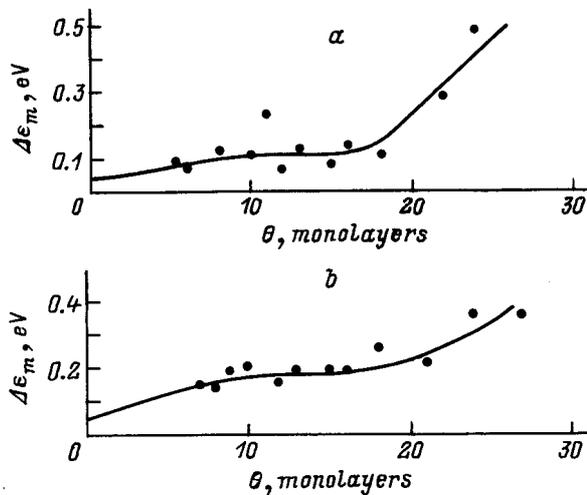


Рис. 3. Зависимость величин смещения максимумов спектра $\Delta \epsilon_m$ от количества монослоев θ пленки окиси бария. Данные приведены для спектров, снятых при значениях токов через зондовое отверстие порядка $0.25 \cdot 10^{-9}$ А. *a* — для области (124) W, *b* — для области (110) W.

На основе анализа автоэмиссионных изображений, вольт-амперных характеристик и автоэмиссионных спектров представляется возможным предложить механизм формирования многослойной пленки окиси бария на вольфраме при комнатной температуре. В процессе напыления на разных участках острия образуются зародыши адсорбата разной величины, формы и при разных количествах вещества на поверхности. Размеры зародыша и скорость его зарождения зависят от связи адсорбата с подложкой [4]. Чем прочнее связь адсорбированного вещества с подложкой, тем меньше размеры зародышей и больше скорость их зарождения. На рыхлых гранях вольфрама можно ожидать существования состояний с более прочной, чем на плотных гранях, связью с подложкой [5,6]. Этим, в частности, можно объяснить хлопьевидный характер свечения на самых ранних стадиях адсорбции на эмитирующих рыхлых гранях вольфрама. При некотором количестве вещества на поверхности, когда это становится энергетически более выгодным, мелкие островки начинают сливаться, причем процесс коалесценции при формировании толстых покрытий может происходить несколько раз. Первый процесс коалесценции в рассматриваемом здесь случае наблюдается при покрытиях 2–3 монослоя. На сформированной таким образом пленке по мере напыления начинают вновь образовываться островки-скопления адсорбата. Вероятно, потемнение автоэмиссионного изображения в области рыхлых граней при 15–17 монослоях ВаО на поверхности связано со вторым этапом коалесценции. Образовавшаяся при этом на рыхлых гранях достаточно гладкая пленка уступает по эмиссии шероховатой пленке (110), где процесс коалесценции еще не произошел.

Сформированная в процессе второй коалесценции пленка на грани (124) имеет достаточную толщину (15–17 монослоев), и ВаО начинает проявлять объем-

ные полупроводниковые свойства, о чем свидетельствует участок ограничения автоэмиссионного тока, появляющийся на характеристиках Фаулера–Нордгейма (рис. 1). В случае полупроводниковых острий такой вид вольт-амперной характеристики связывают с ограничением скорости доставки носителей тока к поверхности полупроводника. Ограничение тока в области больших рабочих напряжений также является причиной потемнения области рыхлых граней на автоэмиссионном изображении.

Практически одновременно с возникновением нелинейных вольт-амперных характеристик для областей (124) наблюдалось изменение в энергетическом положении спектров электронов, эмитированных этими участками острия.

Если при увеличении толщины пленки до 16 монослоев положение спектра по энергетической оси мало изменилось при изменении толщины пленки, то при увеличении толщины свыше 18 монослоев спектр существенно сместился в сторону более низких энергий электронов. Смещение спектров по энергетической шкале мы [7] связываем с падением напряжения на адсорбированном слое. Вероятно, при толщинах менее 16 монослоев пленка ВаО еще не сформировалась, не сформировались и такие объемные свойства, как электрическое сопротивление.

На плотных гранях (110) W, где связь адсорбата с поверхностью слабее, скопления адсорбата должны образовываться при большем количестве вещества, и размеры их должны быть больше. Крупные скопления, вероятно, сливаются с образованием трехмерных агломератов. Именно поэтому области (110) становятся наиболее эмиссионно-активными. При адсорбции на поверхности достаточно большого количества ВаО, а именно более 25 монослоев, агломераты укрупняются настолько, что начинают проявляться полупроводниковые свойства. К этому моменту вольт-амперная характеристика для тока с грани (110) становится нелинейной.

Однако крупные скопления, сформированные на (110) при комнатной температуре, являются неустойчивыми и распадаются в сильных электрических полях ($\sim 1 \cdot 10^7$ В/см).

Список литературы

- [1] Т.А. Тумарева. IVMC'95 Technical Digest. Portland (1995). P. 143.
- [2] В.А. Иванов, Т.С. Кирсанова, Т.А. Тумарева. ФТТ **23**, 3, 664 (1981).
- [3] Т.С. Кирсанова, Т.А. Тумарева, Б.М. Шайхин. ФТТ **11**, 5, 1331 (1969).
- [4] К.А. Нейгебауэр. Физика тонких пленок. Мир, М. (1967). Т. 2.
- [5] Дж.А. Беккер. В кн.: Катализ. Электронные явления. ИЛ, М. (1958). С. 152.
- [6] А.Р. Шульман, Т.С. Кирсанова, А.И. Соловьева, Д.Л. Наталде. ДАН СССР. Сер. физ. **28**, 1346 (1964).
- [7] Т.А. Тумарева, В.А. Иванов, Т.С. Кирсанова, Н.В. Васильева. ФТТ **31**, 2, 12 (1989).