

11,12

Температурная зависимость работы выхода островков гафния на вольфраме

© О.Л. Голубев, Т.И. Судакова, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 2000 г.)

С применением методов полевой электронной микроскопии изучены островки двумерной фазы гафния в области граней (100) вольфрама и их террас. Для островков измерена энергия двумерной сублимации, оказавшаяся равной 6.1 ± 0.5 eV. Островки обнаруживали существенный эффект усиления полевой электронной эмиссии с температурой, значительно превышавший теоретически ожидаемый. Отрицательный температурный коэффициент изменения φ α_T для островков составил по величине $4-6 \cdot 10^{-4}$ eV \cdot grad $^{-1}$ или более, тогда как для вольфрама было получено $\alpha_T = 2 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot grad $^{-1}$.

Введение

Атомы гафния, осажденные в количестве 0.05–0.2 монокристаллическую поверхность вольфрама, собираются при достаточном нагреве в двумерные ассоциации — островки. Эти островки выделяются как яркие пятна на фоне подложки при наблюдении их в полевом электронном микроскопе. Наиболее контрастные островки Hf на W формируются на грани куба {100} и в ее окрестностях (рис. 1). Для подобных островков Zr (аналога Hf) на W была обнаружена значительная температурная зависимость работы выхода [1]. Двумерные фазовые переходы в системе Zr–W (см., например, в [2]) дали большой материал не только по энергиям активации для образования и разрушения островков, но и по соответствующим этим процессам кинетическим параметрам, образующим предэкспоненциальные множители в уравнениях Аррениуса [3]. Отклонение значений этих параметров от теоретически ожидаемых потребовало привлечь соображения о "растянутости" решетки адсорбата и о перераспределении межатомных связей при тепловом расширении кристалла [3]. Последний эффект должен был реализовываться в том числе и в аномалии температурного коэффициента работы выхода, что и наблюдалось в [1].

Адсорбционная система Hf–W и соответственно свойства двумерных фаз Hf изучены далеко не так полно, как система Zr–W. В [4] было показано, что аналогично цирконию гафний образует контрастные эмиттирующие пятна в областях {100} вольфрама. В [5] описаны примеры определения энергий активации, связанных с двумерными фазовыми переходами при наличии примеси азота в адсорбированном слое. Наконец, в [6] подобные величины были определены для системы Hf–Mo, близкой по свойствам к системе Hf–W. Во всех этих работах, выполненных с применением полевого электронного микроскопа, изменения автоэлектронного тока с температурой не являлись предметом исследования.

Главной целью данной работы было изучение температурных изменений эмиссионных свойств островков Hf на W. Как и в случае Zr на W [1], обнаружение аномалий температурного эффекта работы выхода должно было пролить свет на природу "нетеоретических" предэкспонент в уравнениях Аррениуса для двумерных фазовых переходов.

Техника эксперимента

Опыты проведены в отпаянном полевом электронном микроскопе при давлении остаточных газов на уровне 10^{-10} Torr. Вольфрамовое острие очищалось при T до 2500 К. При этом на его конце формировался скругленный монокристалл, ориентированный, как обычно, по направлению [110]. Гафний напылялся из размещенного сбоку от острия источника, который представлял собой тонкий штабик из металлического Hf, приваренный к молибденовым вводам. Штабик прогревался проходящим током. Обычно рабочая температура источника Hf при напылении составляла $T = 2000-2100$ К. Количество осажденного гафния определялось температурой источника и временем напыления.

Напряжение на промежутке острие–анод V подавалось от стабилизированного источника BC-20-10 и измерялось цифровым вольтметром В7-40. Эмиссионный ток I измерялся микроамперметром М-95.

Температура острия контролировалась по проходящему через дужку с острием току после градуировки по пирометру PYRO с интерполяцией температуры по сопротивлению дужки.

Напряженность электрического поля F определялась по наклону вольт-амперной эмиссионной характеристики Фаулера–Нордгейма $\lg(I/V^2) = f(1/V)$ для чистого вольфрама в предположении его работы выхода $\varphi = 4.4$ eV. Работа выхода поверхности с адсорбированным гафнием при известном F определялась также из наклона соответствующих прямых Фаулера–Нордгейма.

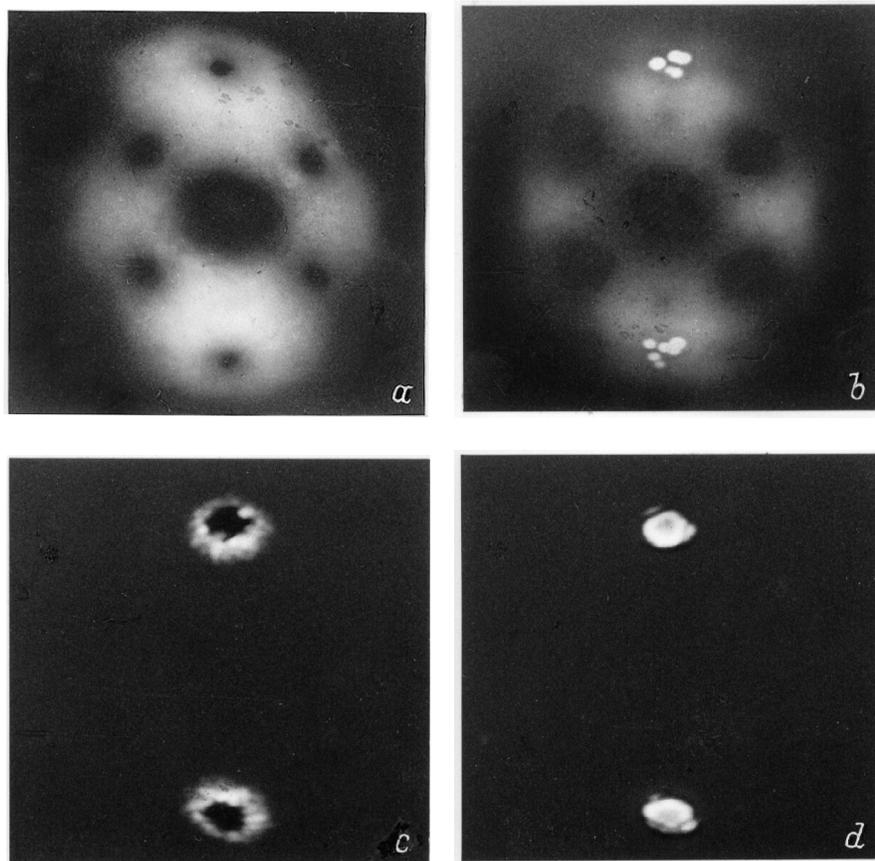


Рис. 1. Полевые электронные изображения чистого кристалла вольфрама (*a*) и островков гафния на его поверхности (*b–d*). Ток эмиссии при фотографировании во всех случаях в пределах 50–70 нА. Радиус закругления кристалла около 5000 Å. Температура острия комнатная. *a* — напряжение при фотографировании $V_0 = 6.5$ кВ; *b* — островки Hf в областях {100} W, сформировавшиеся после осаждения малого количества Hf (около 2% моноатомного слоя) и прогрева острия до 1100 К в течение 2 min $V_0 = 6.3$ кВ; *c* — островки Hf вокруг полюсов {100} W после осаждения Hf в количестве около 10% моноатомного слоя и прогрева острия ($F = 0$) при 1550 К в течение 15 s, $V_0 = 5.4$ кВ, работа выхода $\varphi = 3.68$ эВ; *d* — островки Hf в области полюсов {100} W, сформировавшиеся после осаждения Hf (10% моноатомного слоя) и прогрева острия ($F = 0$) при 1550 К в течение 1 min, $V_0 = 4.8$ кВ, $\varphi = 3.3$ эВ.

Образование островков HF в области {100} W и их термическая прочность

Гафний, напыленный на чистый вольфрам (рис. 1, *a*), уже при весьма малых количествах (рис. 1, *b* \approx 2% моноатомного слоя) проявлял себя после соответствующего термического перераспределения в виде мелких островков в областях {100}. При наращивании количества осадка до 10% моноатомного слоя эмиссионный контраст и величина островков возрастают по мере приближения двумерной фазы гафния к полюсам {100} (рис. 1, *c, d*). Диаметр атома Hf (3.14 Å [7]) близок к постоянной решетки W (3.1585 Å [7]). Это способствует образованию на грани {100} W и ее террасах (т.е. в ее окружении) плотноупакованных адсорбированных слоев Hf, в которых глубоко сидящие в потенциальных ямах адатомы сильно взаимодействуют и друг с другом. При миграционном равновесии атомы Hf должны накапливаться в этих областях. Плоский характер островков Hf

(именно островков, а не микропирамид) подтверждается их термической устойчивостью и сильным температурным эффектом полевой эмиссии [8].

Чтобы разрушить двумерные островки (типа островков на рис. 1, *d*), нужно затратить немалую энергию. Двумерная сублимация таких островков происходит за измеримые времена при температурах 1570–1700 К. Повторение процедуры растворения островков при 5 значениях T позволило определить из наклона графика Аррениуса (рис. 2) энергию двумерной сублимации $Q_{\text{sub}} = 6.1 \pm 0.5$ эВ. Эта величина согласуется с измерениями работы [5],¹ где для Q_{sub} в случае Hf с примесью азота в областях {100} W были определены значения 6.4 и 6.8 эВ. Получить соответствующий график Аррениуса для выращивания островков в этой области не удалось. Первые островки двумерно конденсированной

¹ Определенная из $\lg t_0$ при $1/T = 0$ предэкспонента составила $t_0 = 7 \cdot 10^{-16}$ с, что также согласуется с данными [5]. Для t_0 они обсуждены в [3].

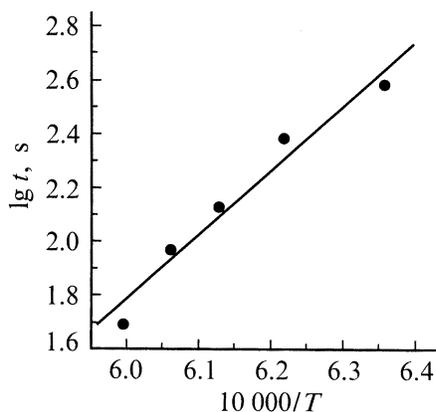


Рис. 2. График Аррениуса для зависимости времени t двумерной сублимации (растворения) островков Hf на W типа тех, что на рис. 1, d , от температуры T . Энергия активации $Q_{\text{sub}} = 6.1 \pm 0.5 \text{ eV}$ с отсечкой на оси ординат $\lg t_0 = -15.15$, что отвечает $t_0 = 7 \cdot 10^{-16} \text{ s}$.

фазы образовывались за время 1–2 с уже при остывании дужки. (Обычно удобным для измерения реперным состоянием при выращивании фазы выбирают именно такие первые островки). В этом случае не удастся “закалить” систему с состоянием двумерного газа. Тем не менее по аналогии с измерениями, выполненными для Zr на W [2], энергию образования островков, связанную с миграцией, Q_m можно оценить как 1–2 eV. Тогда энергия связи в двумерном кристалле Hf на {100} W составит $Q_b = Q_{\text{sub}} - Q_m = 4–5 \text{ eV}$, что, по-видимому, представляет собой слишком большую величину. Поэтому и в нашем случае (как и в [5]) следует допустить присутствие на поверхности азота, усиливающего межатомную связь адсорбат–адсорбат. Тем интереснее было выяснить и в таком случае, как поведет себя эта связь при нагревании кристалла.

Температурная зависимость полевой эмиссии и работы выхода островков гафния на вольфраме

Зависимость полевой эмиссии от температуры определялась в пределах таких интервалов T , когда никаких изменений эмиттирующей поверхности не наступало. Это проверялось по эмиссионным изображениям и по возврату эмиссионного тока к первоначальному значению при возвращении к комнатной температуре. Для островков Hf на W это означало, что наибольшая температура T при измерении $I(T)$ была много меньше T формирования островков (1550 K), а для чистого W максимальная T была меньше первых признаков перестройки поверхности в поле.

Результаты измерений тока полевой эмиссии от температуры представлены на рис. 3. Показаны относительные величины тока: ток полевой эмиссии при температуре T I_T отнесен к току эмиссии этого же объекта при комнат-

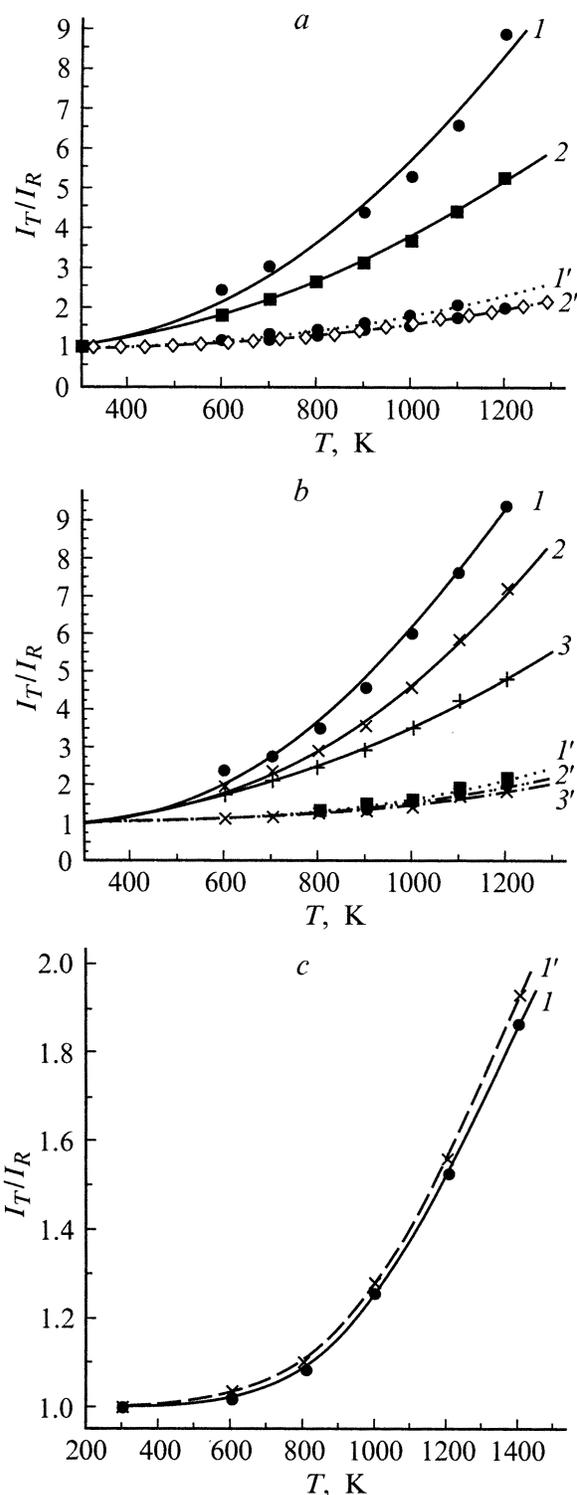


Рис. 3. Кривые относительного приращения тока I_T/I_R с ростом температуры T за счет температурного эффекта полевой эмиссии. a — случай островков Hf на W, подобных рис. 1, d ($\varphi = 3.3 \text{ eV}$), для двух F , V/cm: 1 — $2.95 \cdot 10^7$, 2 — $3.22 \cdot 10^7$; b — случай островков Hf на W, подобных рис. 1, c ($\varphi = 3.68 \text{ eV}$), для трех F , V/cm: 1 — $3.31 \cdot 10^7$, 2 — $3.45 \cdot 10^7$, 3 — $3.65 \cdot 10^7$; c — случай чистого W ($\varphi = 4.4 \text{ eV}$), $F = 4.48 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$.

ной температуре I_R . Сплошные кривые соответствуют измеренным экспериментальным значениям. Последние складываются из двух эффектов: из температурного эффекта полевой эмиссии (при постоянной φ , отвечающей комнатной температуре φ_R) и из добавки, связанной с изменением φ от φ_R к φ_T — значению работы выхода при повышенной температуре. Для первого эффекта существует строгая теория. По теории [9] Морфи и Гуда рассчитаны пунктирные кривые (обозначены цифрами со штрихами). Подробности таких расчетов изложены в [1]. Отметим лишь, что эти расчеты корректны при не слишком больших I_T/I_R . Практически это означает, что I_T должны быть таковы, чтобы I_T/I_R были меньше 10. В наших случаях это условие выполнено не только для пунктирных кривых (для которых оно и должно строго выполняться), но даже и для сплошных, экспериментальных, кривых.

Измерения проведены для разных типов островков (рис. 3, *a, b*) и при различных полях, фиксированных в каждом случае, а также для чистого вольфрама (рис. 3, *c*). Из кривых на рис. 3, *a, b* следует сильный измеренный температурный эффект полевой эмиссии островков Hf на W. Сравнение с пунктирными кривыми обнаруживает значительное его превышение над эффектом, связанным с тепловым возбуждением электронов в металле. Весь избыток I_T/I_R над пунктиром мы относим к изменению $\varphi(T)$.

И для пунктирных, и для сплошных кривых на рис. 3, *a, b* характерна одинаковая качественная зависимость от F : чем ниже F , тем температурный эффект эмиссии сильнее. В случае эффекта по теории [9] (пунктир) влияние поля следует из формул, а физически это означает, что для менее прозрачного потенциального барьера (меньших F) доля термически возбужденных электронов относительно невозбужденных оказывается более весомой (хотя абсолютно токи с падением F , разумеется, убывают). В случае снижения φ больший относительный эффект при меньшем F связан с усилением эмиссионного контраста по работе выхода, наблюдаемого чаще в пространстве. Однако в нашем случае он связан с температурой. Эффект снижения высоты барьера (снижение φ) проявляется (относительно) сильнее при более непрозрачном барьере. Физическая причина этих особенностей обоих эффектов в принципе одна и та же.

Интересно вычислить температурный коэффициент изменения работы выхода α_T . Для этого при избранной T (или нескольких T) следует вычислить ту пониженную (в случае рис. 3, *a, b*) φ , которая обеспечит при данном F наблюдаемое превышение сплошной кривой над пунктирной. Эта пониженная φ находится на основе теории Фаулера–Нордгейма [10]. Будем использовать формулу Фаулера–Нордгейма для плотности тока полевой эмиссии j в удобном для расчета упрощенном виде из [11, формула (6.11)]

$$j = 1.4 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\varphi} 10^{4.39\sqrt{\varphi}} \cdot 10^{-2.82 \cdot 10^7 \frac{\varphi^{3/2}}{F}}. \quad (1)$$

В расчетах предполагается, что вдоль пунктирной кривой φ не изменяется и соответствует φ_R . Для сплошной кривой φ_T будет искомой. Величина $\delta = I_{T \text{ exp}}/I_{T \text{ theor}}$ определяется снижением φ при данной T .

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{I_{T(\text{exp})}}{I_{T(\text{theor})}} \\ &= \frac{\varphi_R}{\varphi_T} 10^{4.39(\sqrt{\varphi_T} - \sqrt{\varphi_R})} \cdot 10^{\frac{2.82 \cdot 10^7}{F}(\varphi_T^{3/2} - \varphi_R^{3/2})}. \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнение (2) трансцендентно относительно φ_T и решается методом последовательных приближений. Напомним, что величины F и φ_R заданы и фиксированы. Учитывая, что ожидаемое φ_T не будет слишком сильно отличаться от φ_R , при первом шаге допустим, что

$$C = \frac{\varphi_R}{\varphi_T} \cdot 10^{4.39(\sqrt{\varphi_T} - \sqrt{\varphi_R})} \quad (3)$$

равно 1. Тогда при известном δ легко вычислим φ_T . Затем при втором шаге подставим это φ_T в (3), а вычисленное, уже не равное единице C — в (2) и вычислим уточненное φ_T . Затем подставим это φ_T в (3), новое C — в (2) и т.д. Обычно трех-четыре шагов (а пять шагов с избытком) хватает, чтобы уточнения φ_T стали менее экспериментальной погрешности определения φ (она у нас не мала и составляет 0.1–0.2 eV). Вычисленная φ_T позволяет определить температурный коэффициент изменения φ_T как

$$\alpha_T = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \frac{\varphi_T - \varphi_R}{T - T_R}, \quad (4)$$

где T_R — комнатная температура ($T_R \approx 300$ K).

Нестрогость таких вычислений состоит в том, что при расчете пунктирных кривых по [9] при всех T

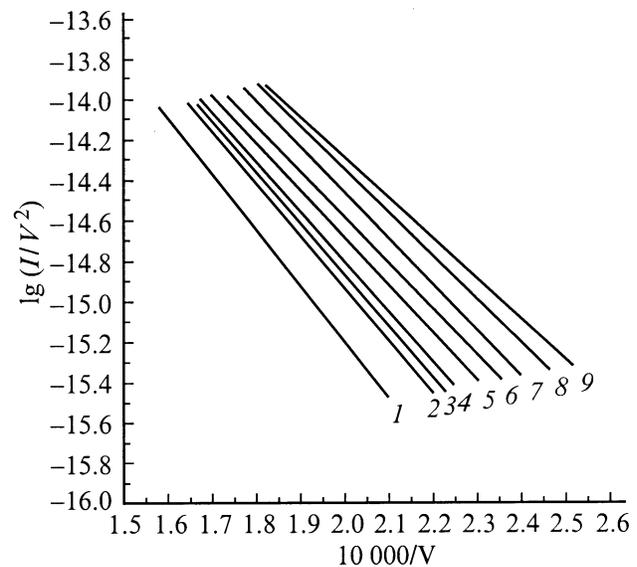


Рис. 4. “Веер” прямых Фаулера–Нордгейма для островков Hf на W, подобных рис. 1, *c*, полученных по мере повышения T (1–9 — значения T и φ , указанные в табл. 2).

Таблица 1.

№	Объект	φ_R , eV	$F \cdot 10^{-7}$, V/cm	α_T , eV/grad	φ_T , eV (при 1100 К)
1	Островки Hf на гранях {1000} W	3.3	2.95	$-4.0 \cdot 10^{-4}$	2.98
2	(рис. 1, d; 3, a)		3.32	$-4.0 \cdot 10^{-4}$	2.98
3	Островки Hf вокруг граней {1000} W	3.68	3.31	$-6.0 \cdot 10^{-4}$	3.2
4	(рис. 1, c; 3, b)		3.45	$-5.25 \cdot 10^{-4}$	3.26
5			3.65	$-4.0 \cdot 10^{-4}$	3.36
6	Чистый вольфрам	4.4	4.48	$+2.0 \cdot 10^{-5}$	

φ полагалась равной φ_R , хотя по мере роста T она снижалась в соответствии с α_T . Для оценки связанной с этим ошибки мы приняли в случае наибольшего α_T и при наибольшей T полученную φ_T в качестве исходной для расчета пунктирной кривой (очевидно, что такой подход дает завышенную ошибку). Оказалось, что "уточненная" φ_T стала ниже на 17%, а α_T стал больше в 1.8 раза. Реально ошибка меньше. Ясно, что учет снижения φ с T только усиливает эффект больших α_T . Поэтому для простоты мы проводили вычисления, не учитывая изменения φ вдоль пунктирных кривых. Для островков (рис. 3, a, b) расчеты проводили для $T = 1100$ К в пять приближений в каждом случае. Для вольфрама (рис. 3, c) расчет проведен в 1 шаг. Результаты вычислений α_T , а также φ_T при $T = 1100$ К собраны в табл. 1. Погрешности α_T , связанные с погрешностью измеренных φ_R и F , могут достигать 10%. Если учесть снижение φ по ходу роста T при расчете тока полевой эмиссии, то, как отмечено выше, коэффициенты α_T могут (в случае островков Hf на W) дополнительно увеличиться (но не более чем в 2 раза). Итак, несомненно, что α_T для изученных островков на порядок выше, чем α_T для чистых металлов [12]. Для монослойных островков Hf на W α_T отрицателен: с температурой φ сильно снижается. Для вольфрама в полном соответствии с известными данными [12] α_T имеет порядок 10^{-5} eV · grad⁻¹ и коэффициент α_T положителен, что характерно для рыхлых граней W с наименьшими φ .

Учитывая невысокую точность определения α_T , можно утверждать, что в пределах пяти рассмотренных случаев α_T не зависит ни от F , ни от φ или зависит от этих параметров слабо. Отметим также, что в пределах точности опытов было не важно, какую температуру в интервале от 600 до 1200 К выбрать для расчета α_T . Для избранной кривой на рис. 3 они оказывались практически теми же самыми.

Эксперименты по прецизионному определению α_T в случае островков и вообще двумерных фаз, подобных изученным, интересная специальная задача. Она требует определения исходных φ_R и действующих полей F с высокой точностью и адекватной этой точности математической обработки с самосогласованием φ при вычислении как сплошных, так и пунктирных кривых типа кривых на рис. 3. При надежной высокой точности возможно будут замечены какие-либо корреляции α_T с F и φ_R .

В итоге же данной работы, а также работы [1] можно уверенно утверждать, что моноатомные островки Hf на W и Zr на W характеризуются аномально высокими (сравнительно с чистыми металлами) отрицательными температурными коэффициентами работы выхода α_T . Такие коэффициенты могут быть объяснены перераспределением межатомных связей в системе адсорбат-адсорбент при тепловом расширении кристалла и увеличении межатомных расстояний в и без того растянутой решетке адатомов. В свою очередь это может быть связано с существенной температурной зависимостью энергии связи в двумерном кристалле, убывающей с ростом температуры. А это последнее обстоятельство помогает объяснить аномальные значения предэкспоненциальных коэффициентов в формулах Аррениуса, определяющих кинетику двумерной сублимации [3].

В заключение отметим еще одну яркую иллюстрацию сильной температурной зависимости работы выхода островков Hf на W. Для островков вокруг полюсов {100} (подобных на рис. 1, c) была занята серия характеристик Фаулера-Нордгейма при повышении температуры (рис. 4). Прямые легли веером с постоянным уменьшением наклона и сдвигом вправо. По наклону характеристик были вычислены эффективные работы выхода, показанные (наряду с T) в табл. 2. Эти значения φ несколько ниже тех, что могут быть вычислены на основе α_T для 3–5 в табл. 1, поскольку в этом случае весь эффект роста эмиссии отнесен к падению φ , а эффектом по теории [9] здесь пренебрегли.

Тем не менее из сравнения этих эффективных φ с вычисленными через α_T , равно как и из кривых рис. 3, a, b, следует, что для рассматриваемых двумерных

Таблица 2.

№ кривой	T , К	φ , eV
1	300	3.68
2	551	3.51
3	642	3.46
4	747	3.39
5	852	3.33
6	965	3.27
7	1079	3.21
8	1171	3.11
9	1265	2.96

фаз эффект роста эмиссии за счет теплового возбуждения электронов заметно слабее влияния на эмиссию снижения φ с температурой. Объемный электронный эффект, присущий любому металлу, оказывается слабее специфических поверхностных эффектов, характеризующих двумерную фазу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 97-02-18066.

Список литературы

- [1] *Конторович Е.Л., Судакова Т.И., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 10. С. 69–73.
- [2] Проблемы современной кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова. М.: Наука, 1975. С. 150–171.
- [3] *Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 34–39.
- [4] *Шредник В.Н., Одишария Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 536–543.
- [5] *Шредник В.Н.* Всесоюз. совещание по автоионной микроскопии. Харьков: Изд-во ХФТИ, 1976. С. 9–18.
- [6] *Голубев О.Л., Одишария Г.А., Шредник В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 2. С. 345–350.
- [7] *Лившиц Б.Г.* Физические свойства металлов и сплавов. М.: Машгиз, 1956.
- [8] *Шредник В.Н.* // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 7. С. 1134–1139.
- [9] *Murphy E.L., Good R.H.* // Phys. Rev. 1956. Vol. 102. N 6. P. 1464–1473.
- [10] *Fowler R.H., Nordheim L.* // Proc. Roy. Soc. 1928. Vol. 119. N A781. P. 173–181.
- [11] Ненакаливаемые катоды / Под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов. радио, 1974. С. 165–173.
- [12] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.