

13.1

Причины низкого значения работы выхода гексаборида лантана как эффективного электронного эмиттера

© И.В. Тваури¹, И.В. Силаев¹, В.Б. Заалишвили^{1,2}, О.Г. Ашхотов¹, З.Т. Созаев¹, Т.Т. Магкоев^{1,2}

¹ Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

² Геофизический институт — филиал Владикавказского научного центра РАН, Владикавказ, Россия

E-mail: TT.Magkoev@nosu.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2021 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2021 г.

Принято к публикации 20 декабря 2021 г.

Для установления механизма высокой эмиссионной эффективности гексаборида лантана как одного из наиболее широко используемых электронных эмиттеров проведено сравнительное исследование состояния атомов La и В в двойной пленочной системе La–В с одной стороны и в пленках La и В в отдельности с другой посредством изучения состояния адсорбированных на их поверхности молекул оксида углерода как тестовых частиц, чувствительных к деталям электронного и атомного строения адсорбента. Показано, что формирование дипольного слоя La–В на поверхности является основной причиной высокой эмиссионной эффективности гексаборида лантана. Субнанометровые пленочные системы La–В могут быть перспективны в качестве электронных эмиттеров высокой степени пространственной локальности.

Ключевые слова: тонкопленочные системы, лантан, бор, работа выхода, гексаборид лантана.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.06.52202.18903

В последнее время наблюдается вновь возросший интерес к гексабориду лантана вследствие его перспективности в качестве стабильного и высокоэффективного источника электронов, в частности, в наноскопии и нанолитографии [1–3]. Несмотря на повышенный интерес, который привлекает этот материал в течение десятилетий, единой точки зрения на природу присущего ему низкого значения работы выхода не существует. С одной стороны, считается, что низкое значение работы выхода обусловлено электронным строением массивного кристалла LaB₆, с другой — формированием поверхностного электроположительного дипольного слоя La⁺–В[–] [4,5]. Как показано ранее, для двойных пленок La–В в равновесном состоянии характерна величина работы выхода (2.6 eV), близкая к величине, присущей массивному гексабориду лантана [6]. При этом такая пленочная система обладает довольно высокой стабильностью, что наряду с характерным для нее значением работы выхода позволяет рассматривать ее в качестве прототипа массивного LaB₆. Открытым остается вопрос о том, насколько состояние атомов La и В в двойном слое отличается от их состояния в каждом отдельном слое. Вместе с тем именно этот вопрос следует считать ключевым, определяющим синергизм двойного слоя La–В. В связи с этим целью настоящей работы является установление характера изменения состояния атомов La и В при их совместном осаждении на поверхность подложки (Mo(110)) по сравнению с состоянием в отдельных слоях. Новизна работы заключается в исследовании вопроса о том, насколько состояние атомов La и В в двойном слое отличается от их состояния в каждом

отдельном слое и какой механизм отвечает за низкое значение работы выхода гексаборида лантана.

Исследования были проведены в условиях сверхвысокого вакуума на установке VGS Escalab MkII (давление остаточных газов $2 \cdot 10^{-10}$ Torr) методами электронной оже-спектроскопии с использованием однокаскадного цилиндрического анализатора с коаксиальной электронной пушкой. Измерения работы выхода осуществлялись методами Андерсона, инфракрасной фурье-спектроскопии и спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии с использованием полусферического 150-градусного анализатора Escalab и ионов He⁺ с энергией 1000 eV. Пленки лантана и бора контролируемым образом наносились *in situ* термическим и электронно-лучевым напылением соответственно. Плотность потока напыляемых атомов и, следовательно, их поверхностная концентрация измерялись с помощью кварцевого резонатора и контролировались измерением ослабления интенсивности оже-сигнала подложки Mo M ν (188 eV) и изменением работы выхода. Адсорбция молекул CO на поверхности пленочных систем La–В, предварительно охлажденных до температуры 95 K, осуществлялась посредством контролируемого напуска газообразного CO в сверхвысоковакуумную камеру до парциального давления 10^{-7} Torr. В качестве величины экспозиции CO в 1 L (Langmuir) принималось значение 10^{-6} Torr · s. Для регистрации ИК-спектров использовался инфракрасный фурье-спектрометр Nicolet Nexus 870, адаптированный для измерения колебательных мод адсорбированных молекул в нормальном к плоскости поверхности адсорбента направлении. Для этого ИК-луч, поляризованный в плоскости падения, направлялся

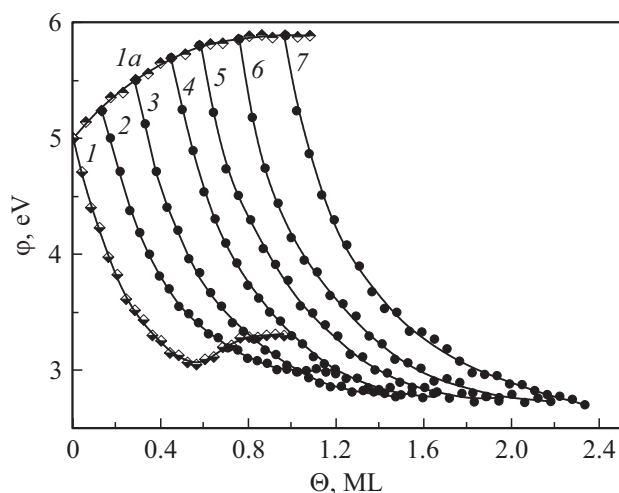


Рис. 1. Зависимость работы выхода от степени покрытия атомов лантана при их адсорбции на поверхности Mo(110), предварительно покрытой различным количеством атомов бора. Для удобства все зависимости сгруппированы вместе. Кривые 1 и 1а — соответственно зависимости работы выхода лантана и бора на поверхности Mo(110). Степень покрытия предварительно нанесенных на поверхность Mo(110) атомов бора перед последующим нанесением атомов лантана составляет 0.15 (2), 0.30 (3), 0.50 (4), 0.70 (5), 0.90 (6) и 1.0 ML (7).

на исследуемую поверхность под скользящим углом падения — конфигурация наиболее чувствительная к колебательным свойствам адсорбционных систем рассматриваемого типа [7]. Степень покрытия (Θ) атомов La и В принималась равной единице ($\Theta = 1$ ML (монослой)) при их поверхностной концентрации, равной $1.1 \cdot 10^{15}$ и $2.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ соответственно [6,8].

Повышение поверхностной концентрации атомов La на поверхности Mo(110) при поддержании комнатной температуры приводит к снижению работы выхода до стационарного значения 3.2 eV, достигаемого при единичном покрытии, в то время как нанесение атомов бора приводит к повышению работы выхода до значения 5.8 eV (кривые 1, 1а на рис. 1). Нанесение атомов La на поверхность подложки с предварительно нанесенными атомами бора кардинальным образом меняет концентрационную зависимость работы выхода. Одним из возможных объяснений такой существенной трансформации концентрационных зависимостей работы выхода было бы предположение о формировании химических связей между атомами La и В при их совместном осаждении на поверхность подложки. Однако против такого предположения свидетельствует отсутствие химических сдвигов оже-линий La и В в двойной пленке по сравнению с соответствующими одинарными пленками. Двойную пленку La–В можно рассматривать как совокупность отдельных атомов La и В без заметных признаков химического связывания. Это приводит к тому, что атомы бора довольно легко диффундируют сквозь пленку лантана на границу с вакуумом даже при комнатной температуре [6]. Такое

пространственное перераспределение атомов бора при нанесении атомов лантана можно приписать тому факту, что осажденная на поверхность Mo(110) пленка бора находится, как показано ранее [8], в неравновесном слабо связанном с поверхностью состоянии. Относительно небольшая при этом величина энергии связи бора с поверхностью Mo(110), равная 0.4 eV [8], компенсируется существенно большей величиной энергии адсорбции La (4.9 eV)[6], индуцирующей отрыв атомов бора с поверхности Mo(110) и их диффузию к границе раздела с вакуумом сквозь пленку лантана.

Для установления того, каково соотношение концентраций атомов лантана и бора в поверхностном слое, непосредственно граничащем с вакуумом, проведены исследования методом спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ). Характер изменения спектров в процессе роста концентрации атомов лантана на поверхности пленки бора толщиной 5 ML приведен на рис. 2. По мере роста концентрации атомов La спектральная линия при энергии 327 eV, соответствующая рассеянию ионов He^+ на атомах бора (спектр 1), уменьшается по интенсивности (спектры 2–6), но не исчезает даже при значительном покрытии лантана в 30 ML (спектр 6). При этом линия рассеяния при энергии 784 eV, соответствующая La, увеличивается по интенсивности, стабилизируясь при покрытии 20 ML. При дальнейшем росте покрытия до 30 ML спектр не претерпевает заметных изменений. Это свидетельствует о том, что непосредственно в самом поверхностном слое поддерживается определенное соотношение концентраций атомов лантана и бора. Данное обстоятельство находится в согласии с результатами электронной оже-спектроскопии. Для наглядности соответствующий оже-спектр системы La–В, иллюстрирующий наличие линии бора даже для достаточно толстой пленки лантана поверх слоя бора, приведен на рис. 2 (правая вставка). Для количественной оценки соотношения концентраций атомов La и В проведено сопоставление интегральных интенсивностей линий СОРИНЭ бора для сплошного слоя бора на поверхности Mo(110) и двойной пленки, образованной нанесением 30 ML La на пленку бора толщиной 5 ML (левая вставка на рис. 2). С учетом указанной выше величины поверхностной концентрации сплошной пленки бора на поверхности Mo(110) ($2.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) и уменьшения интенсивности приведенных линий СОРИНЭ (линии 1 и 6) в 5.4 раза концентрация атомов бора в самом верхнем слое двойной системы La–В составляет $0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, что приблизительно в 2 раза меньше, чем концентрация атомов лантана ($1.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Это указывает на то, что поверхностный атомный слой двойной пленки La–В можно рассматривать как совокупность сопланарно расположенных атомов лантана и бора с соотношением концентраций 2 к 1 соответственно. При этом, несмотря на существенное отличие от соотношения концентраций компонентов в кристалле LaV_6 (1 к 6), работа выхода

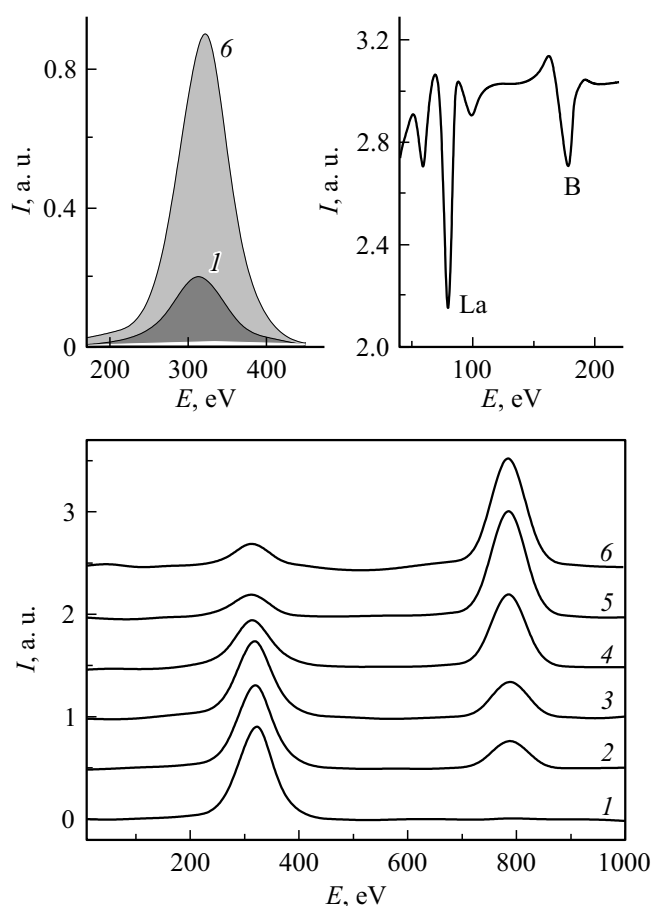


Рис. 2. Характер изменения СОРИНЭ-спектров в процессе роста концентрации атомов лантана на поверхности пленки бора толщиной 5 ML. Степень покрытия лантана, ML: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 30. На вставках: справа — оже-спектр системы La–B, иллюстрирующий наличие линии бора даже для достаточно толстой пленки лантана поверх слоя бора, слева — сопоставление интегральных интенсивностей линий СОРИНЭ бора для сплошного слоя бора на поверхности Mo(110) и двойной пленки, образованной нанесением 30 ML La на пленку бора толщиной 5 ML.

пленочной системы тем не менее близка к работе выхода гексаборида лантана.

Для подтверждения данного предположения проведены дополнительные исследования с использованием метода инфракрасной фурье-спектроскопии, направленные на изучение состояния тестовых молекул, а именно CO, адсорбированных на поверхности исследуемых систем. Колебательное состояние таких молекул обладает повышенной чувствительностью к деталям электронного строения подложки [7]. Сопоставление ИК-спектров молекул CO, адсорбированных на отдельных пленках La и B толщиной 3 ML и на равновесной двойной пленке La–B, охлажденных до температуры 95 K, приведены на рис. 3. Спектры, соответствующие отдельным пленкам, состоят из линий при значениях волнового числа 2082 и 2160 cm^{-1} для La и B соот-

ветственно (спектры 1 и 3). Эти значения волновых чисел соответствуют внутримолекулярным колебаниям CO, связанным по линейной геометрии непосредственно с атомами La и B. ИК-спектр, соответствующий CO на поверхности двойной системы La–B (спектр 2), с достаточно хорошей точностью может быть представлен в виде суперпозиции линий CO на отдельных пленках La и B. При этом наблюдается довольно незначительный фиолетовый сдвиг (8 cm^{-1}) компоненты, соответствующей La, в то время как энергетическое положение компоненты для B не претерпевает заметных изменений по сравнению со случаем отдельных пленок. Такое подобие ИК-спектров для отдельных пленок La и B и двойной пленочной системы La–B подтверждает предположение об отсутствии химического взаимодействия между атомами La и B.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что в равновесном состоянии двойная тонкопленочная система La–B толщиной от единиц до долей нанометра на поверхности Mo(110) имеет величину работы выхода, близкую к таковой для массивного гексаборида лантана. При этом не обнаружено формирования химической связи между атомами лантана и бора. Последние имеют состояние, близкое к наблюдаемому для отдельных пленок La и B. Низкое значение работы выхода в пленочной системе La–B следует считать обусловленным формированием электроположительного слоя в приповерхностной области системы за счет поляризации заряда $\text{La} \rightarrow \text{B}$. Близость значений работы выхода двойной пленочной системы La–B и массивного гексаборида лантана свидетельствует в пользу

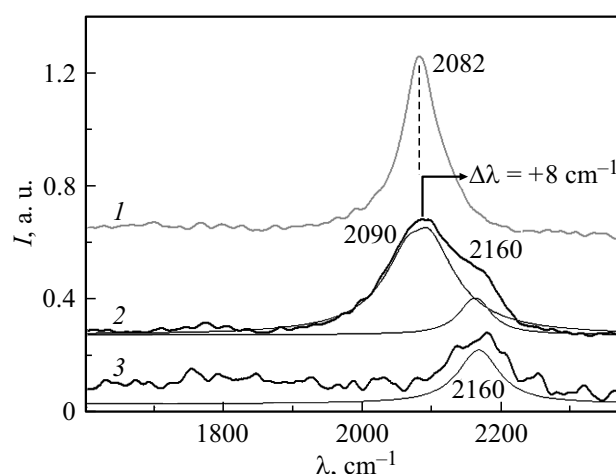


Рис. 3. ИК-спектры молекул CO, адсорбированных на поверхности отдельных пленок лантана (1) и бора (3) толщиной 3 ML и на поверхности двойной пленки La (2 ML)–B (2 ML) (2). Температура подложки 95 K. Для наглядности демонстрации компонент спектров 2 и 3 приведена их аппроксимация функциями Гаусса с максимумами при значениях волновых чисел 2090 и 2160 cm^{-1} (спектр 2) и 2160 cm^{-1} (спектр 3). Волновое число максимума спектра 2 (2090 cm^{-1}) смещено в фиолетовую область относительно максимума спектра 1 (2082 cm^{-1}) на 8 cm^{-1} ($\Delta\lambda = +8 \text{ cm}^{-1}$).

того, что высокая эмиссионная эффективность последнего обусловлена не столько особенностями его электронного строения, сколько формированием дипольного слоя $\text{La}^+ - \text{B}^-$ на его поверхности. С прикладной точки зрения возможность замены массивного электронного источника на основе LaB_6 соответствующей наноразмерной пленочной системой имеет перспективу применения в наноскопии и нанолитографии, в частности, для дальнейшего уменьшения размеров исследуемых и формируемых систем.

Финансирование работы

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния Северо-Осетинского государственного университета с использованием оборудования лабораторий физики адсорбционных явлений и физики поверхности и катализа в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код научной темы FEFN-2021-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.-C. Potrivitu, L. Xu, S. Huang, M.W.A.B. Rohaizat, S. Xu, *J. Appl. Phys.*, **127**, 64501 (2020). DOI: 10.1063/1.5142019
- [2] C. Uechi, K. Ohoyama, Y. Fukumoto, Y. Kanazawa, N. Happo, M. Harada, Y. Inamura, K. Oikawa, W. Matsuhira, F. Iga, A.K.R. Ang, K. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **102**, 054104 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.054104.
- [3] G. Singh, R. Bücke, G. Kassier, M. Barthelmess, F. Zheng, V. Migunov, M. Kruth, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 093101 (2018). DOI: 10.1063/1.5039441
- [4] H. Kawano, *Prog. Surf. Sci.*, **83**, 1 (2008). DOI: 10.1016/j.progsurf.2007.11.001
- [5] M. Bakr, M. Kawai, T. Kii, H. Zen, K. Masuda, H. Ohgaki, *J. Appl. Phys.*, **117**, 064503 (2015). DOI: 10.1063/1.4908004
- [6] T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, G.A. Roump, *Surf. Sci.*, **602**, 1705 (2008). DOI: 10.1016/j.susc.2008.03.002
- [7] C. Hirschmugl, *Surf. Sci.*, **500**, 577 (2002). DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01523-0
- [8] T.T. Magkoev, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, D.G. Panteleev, G.G. Vladimirov, G.A. Rump, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 485007 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/48/485007