

УДК 537.533

## АВТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ВаО РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Г. А. Тумарева, В. А. Иванов, Т. С. Кирсанова, Н. В. Васильева

Исследованы энергетические спектры автоэлектронов для тонких ( $\Theta \leq 10$  м. с.) пленок ВаО, имеющих как однородную по поверхности толщину, так и состоящих из отдельных кристаллов ВаО размером до  $500 \text{ \AA}$ . Для пленок первого типа наблюдался характер эмиссии, удовлетворительно описываемый теорией автоэмиссии для металлов. Для микрокристаллов ВаО обнаружен ярко выраженный неметаллический эмиссионный режим, заключающийся в нелинейности ВАХ, появлении многопиковых спектров, существенном влиянии температуры на величину тока и форму спектров. Полученные результаты объясняются с точки зрения модели электронной структуры кристаллов ВаО, включающей зону поверхностных состояний и предполагающей наличие в зоне проводимости второй (высокоэнергетической) долины.

Совместное изучение автоэмиссионных изображений и энергетических спектров автоэлектронов, эмиттированных образцом, дает возможность сопоставить структурные преобразования с изменениями в энергетическом строении изучаемых объектов, определить условия формирования в тонких пленках электронной структуры, характерной для массивного образца, что представляет несомненный интерес для физики твердого тела. О существенной зависимости автоэмиссионных характеристик тонких пленок ВаО от строения покрытия ранее сообщалось в [1, 2]. В настоящей работе будут обобщены данные, полученные методом автоэлектронной спектроскопии для гладких пленок ( $0 < \Theta < 10$  м. с.) и трехмерных микрокристаллов ВаО различных размеров ( $200\text{--}500 \text{ \AA}$ ). Автоэлектронный проектор с зондовым отверстием и энергетическим анализатором позволял проводить измерения эмиссионных характеристик для локальных участков поверхности [3]. Эксперименты выполнялись при  $T=300$  К и при охлаждении катодного узла жидким азотом. Как показали термопарные измерения, температура острия составляла при охлаждении  $T=180$  К.

### 1. Экспериментальные результаты

Под термином «гладкие» здесь подразумеваются пленки ВаО, имеющие приблизительно однородную толщину по поверхности острия и не приводящие к изменению геометрического фактора поля у поверхности эмиттера. Пленки формировались путем термического распыления ВаО в вакууме на подогретое до  $T \geq 600$  К [110] вольфрамовое острие. В исследованной области толщин ( $0 \leq \Theta \leq 10$  м. с.) для гладких пленок были характерны: 1) линейность ВАХ во всем исследованном диапазоне полей до  $F=10 \cdot 10^8$  В/м (рис. 1); 2) отсутствие существенного изменения предэкспоненциального множителя с ростом  $\Theta$ ; 3) слабое влияние охлаждения на величину автоэмиссионного тока ( $\leq 20\%$ ); 4) соответствующая теории [4] форма и неизменное положение энергетических спектров автоэлектронов (ЭСА) вблизи уровня Ферми  $E_F$  в W-подложке вплоть до плотностей тока  $\sim 10^9$  А/м<sup>2</sup>, после чего наблюдалось аномальное уширение ЭСА, связанное, очевидно, с кулоновским взаимодействием электронов в области пространственного заряда вне эмиттера.

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов следует, что многослойные гладкие пленки ВаО на W толщиной вплоть до  $\Theta=10$  м. с. можно рассматривать в случае автоэмиссии как «металлоподобную» систему с эффективной работой выхода  $\varphi=1.75 \pm 0.07$  эВ.

Совершенно иной характер поведения автоэмиссионных характеристик был обнаружен при исследовании трехмерных кристаллов ВаО. Микрокристаллы формировались путем полевой и термической обработки предварительно напыленных гладких пленок ВаО, имевших толщину 5 м. с.  $\leq \Theta \leq 10$  м. с., и обладали регулярным АЭ изображением, свидетельствующим, что направлением их роста является  $[111]$ . Преимущественной областью локализации микрокристаллов являлись грани  $(110)$  W-острия, а характерные размеры кристаллов достигали  $\sim 500$  Å. При этом полный ток, отбираемый с отдельного кристалла, мог составлять  $10^{-5}$  А.

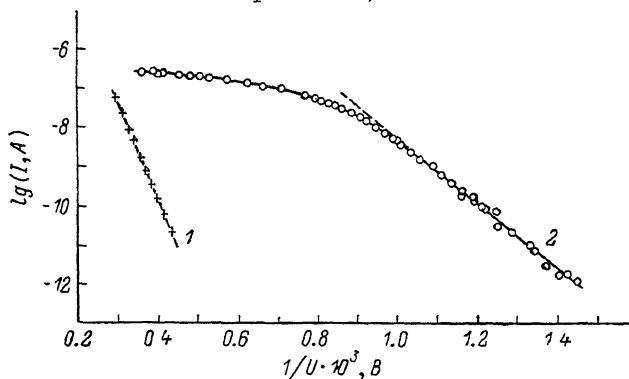


Рис. 1. ВАХ при  $T=300$  К.

1 — гладкая пленка ВаО, 2 — кристалл ВаО.

В отличие от гладких пленок зондовые ВАХ, полученные для эмиссионно-активных областей кристаллов ВаО, наряду с начальным линейным участком, простирающимся на несколько порядков по току, имели обширный участок насыщения с относительно слабым изменением тока в области сильных полей (рис. 1). Из рис. 1 видно, что начальный линейный участок ВАХ кристаллов ВаО имеет существенно меньший наклон (в  $\sim 3$  раза), чем в случае гладких пленок. Очевидно, этот факт в первую очередь объясняется увеличением геометрического фактора поля  $\beta$  у поверхности трехмерных кристаллов ВаО. Другим отличием являлось заметное влияние температуры на автоэмиссионный ток, отбираемый с кристаллов ВаО. Не меняя общей формы ВАХ, охлаждение до температуры  $T=180$  К приводило к уменьшению тока на участке насыщения в 2—3 раза по сравнению с  $T=300$  К. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что, несмотря на высокие предельные значения плотности тока  $j \geq 10^9$  А/м<sup>2</sup>, появление участка насыщения на ВАХ не является следствием влияния пространственного заряда и, очевидно, обусловлено процессами доставки носителей заряда к эмиттирующей поверхности, что типично при автоэмиссии из высокоомных полупроводников.

ЭСА в случае кристаллов ВаО также имели сильно выраженный неметаллический характер. При этом между ходом ВАХ и поведением ЭСА наблюдалась определенная корреляция (рис. 2). Спектры, полученные при 300 К и малых анодных напряжениях  $U$  (кривая 1), имели асимметричную форму, напоминающую ЭСА из металлов. Однако высокоэнергетический фронт распределения был менее резким, чем в случае W или гладких пленок ВаО при тех же температурах. Максимумы спектров занимали положение, близкое к уровню Ферми в вольфраме ( $\Delta \varepsilon_m = E_F - E_m = 0.05$  эВ). В пределах линейного участка ВАХ (кривые 1—5) наблюдалось постепенное смещение ( $\Delta \varepsilon_m = 0.4$  эВ) спектров в область низких энергий (уменьшению энергии в твердом теле соответствует увеличение эксперименталь-

ных значений потенциала смещения  $U_c$  и их слабое уширение без заметного изменения формы. Затем, на втором участке ВАХ — участке насыщения, — смещение максимумов спектров (кривые 5–8) с увеличением  $U$  достигало  $\sim 1$  эВ, что сопровождалось заметным уширением высокоэнергетических фронтов спектров и возрастанием их полуширины. [24]

При охлаждении кристалла ВаО общий характер поведения ЭСА, соответствующих малым  $U$ , сохранялся тем же, однако значения  $\Delta \epsilon_m$  и полуширины (ПШПВ) при фиксированном токе различались для  $T=180$  и 300 К (рис. 3).

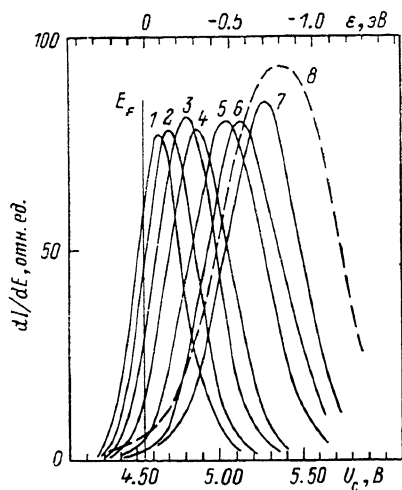


Рис. 2. ЭСА для кристалла ВаО,  $T=300$  К.

Нижняя шкала соответствует экспериментальным значениям потенциала смещения  $U_c$ ; верхняя — значениям энергии  $\epsilon$ , отсчитываемой от уровня Ферми  $E_F$  в вольфраме. Кривые произвольно нормированы по амплитуде. 1 —  $U=880$ , 2 — 936, 3 — 1000, 4 — 1075, 5 — 1170, 6 — 1280, 7 — 1430, 8 — 2030 В.

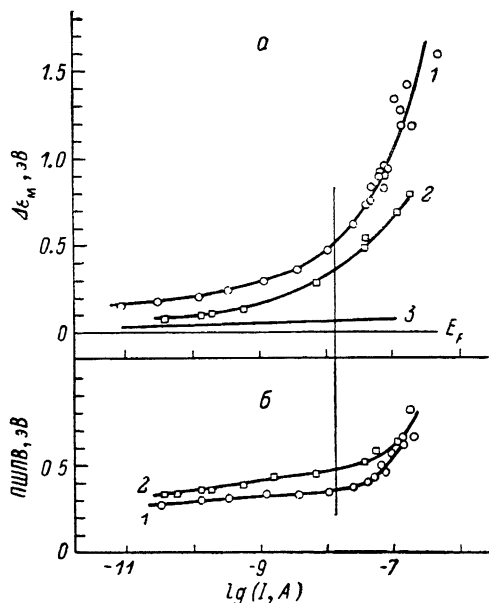


Рис. 3. Зависимости смещения максимумов спектров  $\Delta \epsilon_m$  (а) и полуширины ПШПВ спектров (б) от логарифма тока с зондируемого участка поверхности.

1, 2 — кристалл ВаО,  $T=180$  и 300 К; 3 — гладкие пленки ВаО. Отмечен линейный участок ВАХ.

При повышении  $U$  (область насыщения ВАХ) ЭСА при 180 К (рис. 4) существенно отличались от таковых при 300 К, что заключалось в появлении нового пика (который для удобства рассмотрения назовем пик 2), постепенно проявляющегося на высокоэнергетическом фронте единственного до тех пор пика 1. Причем по мере увеличения  $U$  наблюдался ускоренный рост высокоэнергетического пика 2 по отношению к пику 1, так что при достаточно высоких  $U$  он становился доминирующим и спектр вновь приобретал вид кривой с одним максимумом (пик 2). Изменение соотношения между амплитудами пиков 1, 2 с ростом  $U$  сопровождалось одновременным сдвигом обоих пиков в область меньших энергий. Разделение между пиками при этом сохранялось и в среднем (для различных кристаллов и серий экспериментов) было равно  $\Delta \epsilon \approx 0.5$  эВ (рис. 4). Описанная трансформация положения и формы спектров носила обратимый характер по отношению к изменению анодных напряжений, а именно по мере уменьшения  $U$  наблюдалась картина, соответствующая последовательности  $г \rightarrow в \rightarrow б \rightarrow а$  на рис. 4.

Выше были представлены основные закономерности поведения ВАХ и ЭСА для относительно крупных ( $r \sim 500$  Å) кристаллов ВаО. Особенностью в случае кристаллов малых размеров ( $r \leq 200$  Å) было появление

в спектрах при высоких  $U$  (конец участка насыщения ВАХ) наряду с пиком 1 другого максимума, жестко привязанного к  $E_F$  в  $W$  ( $\Delta\varepsilon_m = 0.03$  эВ), что отличало его от пика 2 и указывало на иное происхождение данной особенности, которую для удобства будем именовать пиком 3 [1]. Ответственными за появление этого пика, очевидно, являются электроны, не испытавшие потерь энергии в процессе дрейфа к эмиттирующей вершине от границы с металлом. В пользу такого предположения говорит тот факт, что пик 3 наблюдался только при зондировании кристаллов малых размеров ( $\leq 200$  Å) или периферийных областей крупных кристаллов, когда толщина слоя ВаО становится сравнимой с длиной свободного пробега электронов. Наблюдавшийся рост удельного веса пика 3 в спектре при увеличении поля свидетельствует о возрастании доли электронов, не испытавших к моменту эмиссии потерь энергии.

## 2. Обсуждение

Полученные результаты позволяют сделать определенные заключения относительно сложного механизма эмиссии, наблюдающегося для кристаллов ВаО.

Однопиковые спектры, полученные при охлаждении кристаллов ( $T = 180$  К), имели в области малых полей меньшую полуширину, чем при  $T = 300$  К, в основном вследствие увеличения крутизны высокоэнергетического фронта. При этом смещение максимумов спектров и, следовательно, величина энергетических потерь при движении электронов от металла-под-

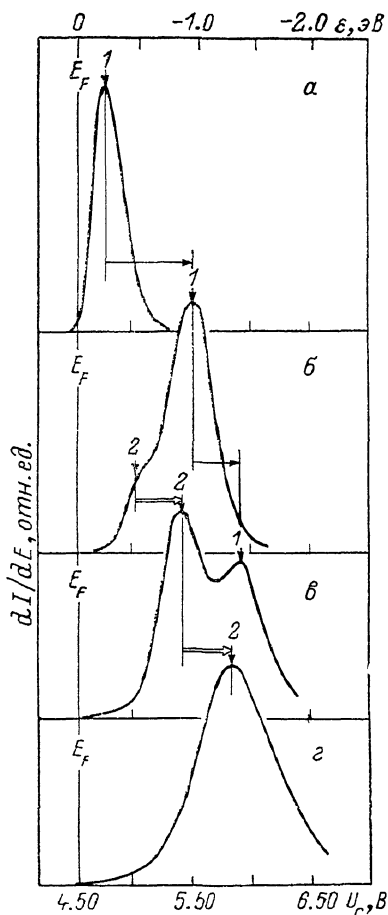


Рис. 4. Изменение формы спектров при возрастании анодного напряжения для кристалла ВаО при  $T = 180$  К.

Кривые произвольно нормированы по амплитуде. а —  $U = 915$ , б —  $1300$ , в —  $1530$ , г —  $1980$  В.

ложки до эмиттирующей вершины кристаллов были большими, чем в случае  $T = 300$  К (рис. 3). Такую ситуацию можно объяснить, если предположить, что электроны перед эмиссией в вакуум успевают приходить в термодинамическое равновесие с решеткой ВаО. Тогда увеличение крутизны «тепловых» фронтов ЭСА при охлаждении является следствием меньшей заселенности высокоэнергетических уровней, согласно статистике Ферми—Дирака, а максимумы спектров примерно соответствуют положению уровня Ферми у эмиттирующей поверхности. Таким образом, можно заключить, что эмиссия в области малых токов определяется в основном прозрачностью поверхностного барьера на границе с вакуумом. При этом наклон начальных линейных участков ВАХ, соответствующих такому квазиравновесному режиму, характеризует параметры данного потенциального барьера на поверхности.

Положение экспериментальных спектров, соответствующее в условиях термодинамического равновесия (ток с кристалла  $I \leq 10^{-9}$  А) уровню  $E_F$  в металле-подложке ( $\Delta\varepsilon_m \approx 0$ ), означает, что эмиссия осуществляется либо из вырожденной у поверхности объемной зоны проводимости ВаО,

либо из заполненной части зоны поверхностных состояний, расположенных в запрещенной зоне полупроводника (известно [5], что ВаО обладает широкой запрещенной зоной  $\Delta E_g \approx 4.5$  эВ, участие валентной зоны в эмиссии можно сразу исключить). Был проведен оценочный расчет конфигурации энергетических зон системы металл—кристалл ВаО, помещенной во внешнее поле и находящейся в условиях термодинамического равновесия. Использовался классический подход — изгиб зон определялся из решения одномерного уравнения Пуассона при соответствующих граничных условиях и объемных параметрах ВаО. Оценки показали, что если пренебречь наличием поверхностных состояний на границе кристалл ВаО—вакуум, то при внешних полях, соответствующих в эксперименте равновесному режиму ( $F \approx 6 \cdot 10^8$  В/м), вырождения зоны проводимости ВаО на границе с вакуумом не наступает. Даже при значительно больших полях ( $F = 20 \cdot 10^8$  В/м) глубина вырождения зоны проводимости оказывается слишком малой, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемую ширину ЭСА эмиссией исключительно из этой зоны ВаО. Из этого следует, что спектры, регистрируемые в области малых полей, соответствуют по своему положению запрещенной зоне ВаО. Таким образом, данные АЭ спектроскопии указывают на существование зоны поверхностных энергетических уровней, перекрывающейся с зоной проводимости ВаО и простирающейся по меньшей мере на глубину  $\sim 0.6$  эВ ниже уровня Ферми (ширина части спектра ниже  $E_F$  при малых токах).

Данный вывод согласуется с рядом известных экспериментальных фактов, которые невозможно объяснить только с точки зрения объемной зонной структуры ВаО и которые, очевидно, свидетельствуют о поверхностной активности кристаллов и поликристаллических пленок ВаО [5-7]. Так, при низких температурах для пленок ВаО и окислов ЦЗМ в оксидном катоде наблюдается достаточно малая энергия активации электронной проводимости ( $\sim 0.1$  эВ) и полученные значения термоэдс соответствуют высокой концентрации электронов проводимости ( $\sim 10^{24}$  м<sup>-3</sup>), в то время как, по данным оптических измерений, донорные уровни в объеме расположены глубоко и дно объемной зоны проводимости значительно удалено от уровня Ферми ( $E_c - E_F \geq 0.6$  эВ).

Обращаясь к результатам настоящей работы, можно предположить, что зона поверхностных уровней образована состояниями донорного типа. Тогда положительный заряд, локализованный в незаполненных поверхностных состояниях выше уровня Ферми, приводит к искривлению энергетических зон и образованию у поверхности кристаллов потенциальной ямы (рис. 5). Положение дна зоны проводимости  $E_s$  у поверхности относительно  $E_F$  оценивалось по изменению проводимости кристаллов (изменение смещения спектров  $\Delta \epsilon_n$  при постоянном уровне тока эмиссии) при переходе от  $T = 300$  к 180 К. Предполагая, что основным механизмом рассеяния носителей являются электрон-фононные взаимодействия (подвижность  $\mu \sim T^{-3/2}$ ), проводимость можно представить в виде

$$\sigma \sim T^{-1/2} \exp [-(E_s - E_F)/kT],$$

что для области малых полей приводит к значениям  $E_s - E_F = 0.06$  эВ. Значительная концентрация электронов в области приповерхностной потенциальной ямы (по оценкам,  $N_s \sim 10^{16}$  м<sup>-2</sup>) обуславливает высокую проводимость кристаллов и возможность отбора больших плотностей тока ( $\geq 10^9$  А/м<sup>2</sup>), наблюдаемых в эксперименте. Значения электропроводности для обособленных микрокристаллов ВаО, полученные в настоящей работе ( $\sigma \approx 40$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>), более чем на 4 порядка превышают известные данные [8] для поликристаллических оксидных покрытий при тех же условиях (внутреннее поле  $10^7$  В/м,  $T = 300$  К).

Согласно предложенной модели, пик  $I$  в спектрах обусловлен эмиссией из заполненной части зоны поверхностных состояний, перекрывающейся с зоной проводимости (рис. 5). При переходе от начального линейного участка к участку насыщения ВАХ фактором, ограничивающим величину

эмиссии, становится процесс доставки электронов к эмиттирующей вершине кристаллов. Величина смещения пика  $I$  относительно  $E_F$  в  $W$ , приблизительно равная падению напряжения вдоль кристалла, свидетельствует, что средняя величина поля внутри кристалла достигает  $\Delta\epsilon_x/r = 3 \cdot 10^7$  В/м и приближается к предельным значениям  $F/\chi$ , определяемым диэлектрической проницаемостью  $\text{BaO}$  ( $\chi = 34$  по [5]). В этом случае возможен разогрев электронного газа в поле, что является одной из причин уширения высокоэнергетических фронтов пика  $I$  в спектрах.

Появление в условиях сильного внутреннего поля высокоэнергетического пика  $2$  могло бы являться следствием размерного квантования уровней в зоне проводимости, которое для автоэмиссионного режима было теоретически рассмотрено в [9]. Однако простые оценки показывают, что при внутренних полях  $\sim 3 \cdot 10^7$  В/м энергетический интервал между квантованными уровнями в треугольной потенциальной яме [10] должен быть

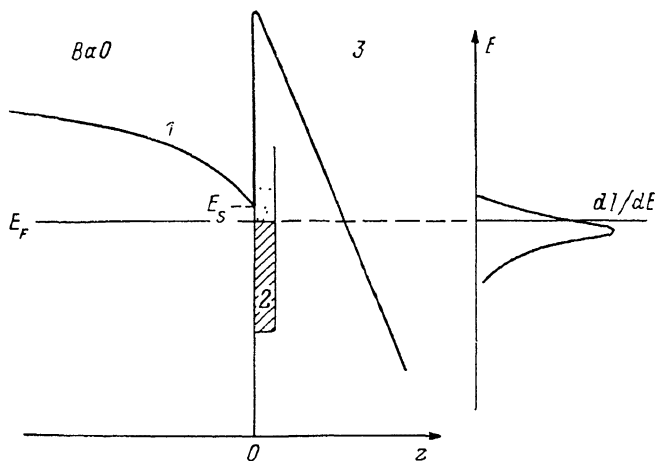


Рис. 5. Энергетическая диаграмма приповерхностной области кристалла  $\text{BaO}$  и соответствующий ЭСА.

1 — зона проводимости кристалла, 2 — зона поверхностных состояний, 3 — вакуум.

значительно меньшим, чем разделение  $\Delta\epsilon$  между пиками  $1, 2$  в экспериментальных спектрах. Неизменное положение пика  $2$  относительно максимума пика  $1$ , примерно соответствующего положению дна зоны проводимости на поверхности, наводит на мысль, что пик  $2$  обусловлен некоторой особенностью в электронной структуре кристаллов, например эмиссией из второй (высокоэнергетической) долины зоны проводимости  $\text{BaO}$  (о возможности экспериментального наблюдения двухдолинного режима автоэмиссии уже сообщалось в [11, 12]). Расчеты энергетической структуры, проведенные в последнее время для ионных соединений со структурой каменной соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgO}$ ), действительно показали наличие второй долины в зоне проводимости таких соединений. С этой точки зрения появление и ускоренный рост пика  $2$  относительно пика  $1$  при увеличении внешнего поля можно объяснить возрастанием вследствие разогрева электронного газа в поле доли электронов, поступающих к эмиттирующей поверхности в высокоэнергетической долине.

Таким образом, результаты настоящей работы показали существенную зависимость поведения АЭ характеристик от структуры и строения пленки. При этом если для гладких пленок  $\text{BaO}$  толщиной  $0 < \Theta < 10$  м. с. наблюдался «металлический» характер эмиссии, то для микрокристаллов  $\text{BaO}$ , сформированных из пленок примерно той же средней толщины, обнаружен ярко выраженный «неметаллический» режим эмиссии, заключающийся в нелинейности ВАХ, существенном влиянии температуры, появлении многопиковых ЭСА.

- [1] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Иванов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 9. С. 1721—1724.
- [2] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Иванов В. А. // Тр. ЛПИ. 1985. № 412. С. 31—34.
- [3] Иванов В. А., Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 664—668.
- [4] Young R. D. // Phys. Rev. 1959. V. 113. N 1. P. 110—114.
- [5] Никонов Б. П. Оксидный катод. М., 1979. 240 с.
- [6] Красицькова М. В., Мойжес Б. Я. // Поверхность. 1985. № 10. С. 98—104.
- [7] Ибрагимов А. // Тез. докл. XIX Всес. конф. по эмиссионной электронике. Ташкент, 1984. С. 72.
- [8] Ибрагимов А., Красицькова М. В. // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2. № 7. С. 325—327.
- [9] Милешкина Н. В., Рудаков В. С., Семькина Е. А. // Вестник ЛГУ, сер. 4. 1986. В. 4. С. 79—83; Баранчук С. И., Милешкина Н. В., Семькина Е. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 756—759.
- [10] Добровольский В. Н., Литовченко В. Г. // Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников. Киев, 1985. 192 с.
- [11] Latham R. V., Wilson D. A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1983. V. 16. P. 455—463.
- [12] Athwal C. S., Latham R. V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. N 5. P. 1029—1043.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
24 июня 1988 г.