

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Смердов Ростислав Сергеевич



ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И СНИЖЕНИЕ ПОРОГА
ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ЗА СЧЕТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ
НИЗКОПОРОГОВЫХ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ

Специальность: 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Мустафаев А.С.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИБОРНОЙ БАЗЫ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ.....	17
1.1 Вводные замечания	17
1.2 Современное состояние методов и систем электронно-зондового анализа	18
1.3 Обоснование необходимости увеличения разрешающей способности систем электронно-зондового анализа.....	21
1.4 Метод спектроскопии характеристических потерь энергии неупруго рассеянных электронов.....	25
1.5 Формирование спектра характеристических потерь электронов.....	27
1.6 Физические основы взаимодействия быстрых электронов с твердыми телами.....	30
1.6.1 Упругое рассеяние.....	30
1.6.2 Неупругое рассеяние.....	36
1.8 Особенности приборной базы системы спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.....	39
1.8.1 Система формирования зонда.....	44
1.8.2 Стабильность тока линз.....	47
1.8.3 Сферическая абберация	47
1.9 Катоды для методов электронной микроскопии.....	48
1.9.1 Электронная пушка стандартной конструкции	48
1.9.2 Катоды из гексаборида лантана.....	50
1.9.3 Полевые автоэмиссионные катоды	51
1.10 Монохроматоры для систем просвечивающей электронной микроскопии: преимущества и недостатки	52
1.11 Выводы по Главе 1	56
ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СИСТЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ.....	58
2.1 Вводные замечания	58
2.2 Особенности и источники неопределенности регистрации рассеянных электронов.....	59

2.3 Разрешающая способность по энергии и энергетический диапазон	61
2.4 Отношение сигнал/шум и квантовая эффективность регистрации сигнала	66
2.5 Временная разрешающая способность систем спектроскопии EEL	71
2.6 Количественные исследования концентрации химических элементов и минимальный порог детектирования.	74
2.7 Теоретическое обоснование увеличения разрешающей способности систем спектроскопии EEL за счет модификации существующих и создания новых источников электронов	80
2.9 Выводы по Главе 2	83
ГЛАВА 3 РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОПороГОВОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА.....	85
3.1 Вводные замечания	85
3.2 Теория Фаулера-Нордгейма	85
3.3 Эмиссия из низкоразмерных катодов	88
3.4 Модель низкопороговой эмиссии с использованием локализованных состояний с отрицательной энергией Хаббарда	91
3.4.1 Плотность состояний электронов в аморфных структурах	92
3.4.2 Локализованные состояния с отрицательной корреляционной энергией	94
3.4.3 Модель структуры и зонная диаграмма низкопорогового катода на основе функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C ₆₀ пористого кремния	96
3.5 Метод определения параметров эмиссии низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма	101
3.5.1 Основные определения и параметры теории эмиссии	101
3.5.2 Взаимосвязь локальных и макроскопических параметров полевой эмиссии	103
3.5.3 Методика анализа графиков типа Фаулера-Нордгейма	105
3.6 Выводы по Главе 3	110
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОПороГОВОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА.....	112
4.1 Вводные замечания	112

4.2 Получение композиционного материала на основе функционализированной пористой матрицы	114
4.2.1 Технология синтеза композиционных магнитных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ с использованием золь-гель процесса и технологии соосаждения.....	115
4.2.2 Методика создания пористого кремния с использованием системы анодного травления.....	116
4.2.3 Процедура формирования массива наночастиц Ag на поверхности пористого кремния.....	118
4.3 Экспериментальные исследования структуры и свойств композиционного материала на базе функционализированного пористого кремния.....	119
4.3.1 Исследование спектров оптического поглощения композиционных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$	119
4.3.2 Исследование рамановских спектров композиционных слоев наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$	122
4.3.3 Исследование спектров ЭПР слоев композиционных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$	125
4.3.4 Исследование композиционных слоев ПК/Ag методом электронно-абсорбционной спектроскопии.	127
4.3.5 Анализ композиционных слоев ПК/Ag методом усиленного поверхностью комбинационного рассеяния и обработка регистрируемых сигналов с использованием теории квантовой локализации.	131
4.4 Прототип полевого катода на основе пористого кремния, функционализированного допированными углеродными структурами на базе фуллерена C_{60}	136
4.4.1 Исследование структуры композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными углеродными структурами на базе фуллерена C_{60}	136
4.4.2 Анализ эмиссионных характеристик и модель низкороговой эмиссии из прототипа катода.	144
4.5 Применение низкорогового автоэмиссионного катода для увеличения разрешающей способности и снижения минимального порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов	157
4.6 Расчет расширенной неопределенности результатов измерений	162
4.7 Выводы по Главе 4	169

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	173
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	177
ПРИЛОЖЕНИЕ А Теоретическое описание процессов неупругого рассеяния электронов на внешних и внутренних оболочках атомов	195

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS) в системах просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) является мощным инструментом, позволяющим получать данные об элементном составе, типе химических связей, фоновой структуре и оптических свойствах новых материалов [9, 54, 72, 80] с высоким пространственным, энергетическим и временным разрешением [28, 32].

Решение задачи дальнейшего увеличения разрешающей способности методов электронной микроскопии с использованием характеристических потерь энергии неупруго рассеянных электронов актуально как с точки зрения создания физических и математических информационных моделей взаимосвязи регистрируемых параметров метода (количества регистрируемых детектором электронов, энергетической стабильности пучка, плотности эмиссионного тока в пучке) с физическими процессами, происходящими в исследуемом материале (поглощение, рассеяние, и т.д.), так и с целью разработки перспективных приборов, характеризующихся все более высокой точностью анализа элементного и фазового состава материалов в наномасштабах, а также проведения исследований динамических процессов методами разрешённой во времени спектроскопии.

Несмотря на достигнутые успехи при создании EELS на базе датчиков прямого считывания, превосходящих классические системы косвенного детектирования (сцинтилляторные, оптоволоконные, ПЗС) [28], в литературе практически не рассматривается один из основных ограничивающих развитие EELS факторов – дисперсия электронов источника по энергии. В связи с этим, особую актуальность приобретает задача разработки нового источника носителей заряда, который позволил бы добиться роста разрешающей способности систем EELS без значительного снижения остальных характеристик (в том числе яркости пучка).

Степень разработанности темы исследования

Анализ оптимизационных задач современного приборостроения в эпоху цифровизации требует уменьшения неопределенности их решений, поэтому особенно важным является процесс переориентации методов разработки приборов и систем диагностики на создание математических моделей лежащих в их основе механизмов взаимодействия физических полей и веществ, на базе которых возможно получение информации, снижающей неопределенность. Данный подход был реализован В. В. Носовым в исследованиях, посвященных решению задачи неразрушающего контроля прочности неоднородных материалов акустико-эмиссионным методом [83, 87, 92].

Необходимость перехода к количественному электронно-зондовому анализу с нанометровым пространственным разрешением привела к экспериментальным разработкам в области автоэмиссионных катодов с плотностью тока до 10^6 А/м² (А. В. Креве) [34, 113], однако решение задачи дальнейшего увеличения локальности систем, регистрирующих характеристические потери энергии неупруго рассеянных электронов, требует создания высокоэффективных эмиттеров с низкими значениями пороговых полей. Дж. Хартом, А. Лангом и соавторами [28] установлено, что применение датчика прямого считывания для подсчета неупруго рассеянных электронов позволяет увеличить энергетическое разрешение EELS в режиме работы с диапазоном до 500 эВ на 50% (0,5 эВ) по сравнению с классической системой регистрации. Дальнейшее увеличение разрешающей способности по энергии на фундаментальном уровне ограничено шириной энергетического спектра (дисперсией) электронов источника, снижение которой возможно путем уменьшения значений тянущего напряжения V_e автоэмиссионного катода (К. Кимото, К. Ишизука и соавторы) [10]. Для $V_e = 3,8$ кВ характерно снижение дисперсии электронов источника на 17% относительно полученных в стандартном режиме (5 кВ, 300 пА) значений, сопровождающееся падением силы тока (до 8,5 пА) и яркости пучка, до недостаточных для регистрации спектра основных потерь уровней, позволяя анализировать лишь область малых потерь (например, плазмонные пики). Снизить значения пороговых полей при сохранении

плотности эмиссионного тока возможно за счет уменьшения работы выхода электронов с поверхности катода ϕ , модифицируя его поверхность (электроды из нанопористого углерода в работах А. В. Архипова, С. Н. Давыдова, П. Г. Габдуллина, Н. М. Гнучева [41]), или используя тонкие пленки щелочных металлов и вещества, обладающие значительными дипольными моментами (Cs_2O , BaO), а в случае наличия эффекта интеркаляции атомами цезия (А. С. Мустафаев, В. И. Ярыгин, В. С. Сухомлинов [89]) возможно получить ϕ менее чем 1 эВ.

Таким образом, особую важность приобретают исследования, направленные на разработку источников электронов, характеризующихся низкими значениями пороговых полей для создания электронных пучков с узким энергетическим спектром и высокими достижимыми показателями яркости.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий по пунктам: п.1 «Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий»; п.3 «Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами».

Цель работы – разработка автоэмиссионного низкорогового катода из нового наноматериала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} для увеличения энергетической и временной разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

Основные задачи исследования

1. Синтез и функционализации нанокомпозитов на основе пористого кремния.
2. Исследование физических механизмов влияния структуры функционализированных нанокомпозитов на основе пористого кремния на характеристики материала.

3. Теоретическое обоснование увеличения разрешающей способности и снижения порога детектирования систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов за счет применения катода с узким энергетическим спектром.

4. Разработка и реализация прототипов низкороговых катодов из нового наноматериала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} .

5. Создание модели связи регистрируемых сигналов автоэлектронной эмиссии с происходящими в разработанном прототипе явлениями и процессами.

6. Сравнение энергетического и временного разрешения, а также порога детектирования следовых концентраций химических элементов системы спектроскопии характеристических потерь энергии электронов с низкороговым катодом из нового наноматериала с характеристиками существующих и перспективных решений.

Объект исследования – приборы и методы на основе явления характеристических потерь энергии электронов для локального контроля и анализа характеристик наноматериалов и композиционных структур.

Предмет исследования – увеличение энергетической и временной разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

Идея работы – применение уникальных свойств нанокompозитов на основе модифицированного наночастицами пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} , для создания полевого катода с целью увеличения разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов для локального контроля и анализа характеристик наноматериалов и композиционных структур.

Научная новизна работы

1. Разработка нового эмиссионного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} .

2. Создание прототипа низкопорогового полевого катода, позволяющего решать задачу увеличения разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов при обеспечении стабильной работы для пороговых значений напряженности поля на 3 порядка ниже, чем в существующих устройствах.

3. Новая физическая модель процессов, приводящих к эффекту возникновения низкопороговой эмиссии из углеродных материалов с дефектами кристаллической структуры (в том числе аморфных) на основе проведенных исследований эмиссионных характеристик реализованных прототипов полевых катодов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и растровой электронной микроскопии проведен анализ структуры и морфологии поверхности материалов, использованных для создания низкопороговых полевых катодов на базе пористого кремния; на основании результатов анализа предложенная модель эффекта низкопороговой эмиссии электронов из композиционных структур позволяет на физическом уровне описывать процесс выхода электронов из целого ряда материалов с дефектами (в том числе, аморфных).

2. Выполненный с использованием модели квантового ограничения анализ спектров комбинационного рассеяния композиционных материалов, использованных для создания низкопорогового катода, позволяет связать модификацию кристаллической структуры кремниевой матрицы в процессе функционализации с эффектом деформации, сопровождающимся образованием нанокристаллитов в структуре материала в результате осаждения наночастиц в порах на поверхности матрицы.

3. Разработана физическая модель связи регистрируемых сигналов и параметров эффекта низкопороговой эмиссии из углеродных материалов с дефектами кристаллической структуры, положенного в основу при создании низкопороговых полевых катодов.

4. Для систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показана возможность увеличения энергетической и временной разрешающей способности, а также снижения порога детектирования минимальных атомных долей химических элементов в следовых количествах на 20 %, 17 % и 9 % соответственно за счет применения разработанных низкопороговых катодов в качестве источников электронов.

5. Разработана методика анализа эмиссионных характеристик низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма.

Методология и методы исследований

Проведение исследований осуществлялось в соответствии с единым комплексным системным подходом. Используются экспериментальные методы исследования, включающие электронно-абсорбционную спектроскопию с последующей математической обработкой результатов по методу дифференциальной спектроскопии, спектроскопию комбинационного рассеяния, растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию. Для обработки и анализа экспериментальных результатов применены следующие теоретические методы: теория квантовой локализации, теория рассеяния Г. Ми, теория возбуждения локализованного поверхностного плазмонного резонанса, а также модифицированная теория полевой эмиссии с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование разработанного низкопорогового катода приводит к снижению напряженности пороговых полей автоэлектронной эмиссии на три порядка (до 2.2 В/мкм) по сравнению с классическими полевыми эмиттерами на основе монокристаллического кремния (n- и p-типа) благодаря наличию эффекта низкопороговой эмиссии при сохранении яркости электронного пучка.

2. Применение разработанного низкопорогового катода из нового наноматериала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} , обеспечивает рост энергетического разрешения на 20 % по сравнению с системой, использующей пушку на базе золотого острейного холодного катода в качестве источника электронов.

3. Разработанный низкопороговый катод из нового наноматериала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} , обеспечивает рост временного разрешения на 17 % и снижение порога детектирования следовых концентраций химических элементов на 9 % по сравнению с системами, использующими пушки на углеродных нанотрубках в качестве источников электронов.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием актуальных методов исследования. Достоверность полученных в ходе работы экспериментальных данных о структуре и свойствах реализованных приборов и синтезированных наноструктурированных материалов, использованных при их создании, определяется применением современной техники и методик исследований, высокой воспроизводимостью и повторяемостью результатов измерений. Обоснованность предложенных физических моделей подтверждается хорошим согласием расчетных и экспериментальных результатов, а также проведенным автором сравнением полученных данных с результатами исследований отечественных и зарубежных научных групп в условиях, где это было возможно.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы апробированы на 25 конференциях, (из них 19 международных и 6 всероссийских):

1. Международный симпозиум «Наноп физика и Наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

2. Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» (г. Санкт-Петербург, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

3. Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная Дню радио (г. Санкт-Петербург, 2017 г., 2018 г.).

4. Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

5. Международная конференция «Физика диэлектриков» (г. Санкт-Петербург, 29 мая – 2 июня 2017 г.).

6. Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (г. Рязань, 2017 г., 2018 г.).

7. Международная молодежная конференция Физика.СПб (г. Санкт-Петербург, 2017 г., 2018 г., 2019 г.).

8. Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 20 ноября 2017 г.).

9. Всероссийская научная конференция современные образовательные технологии в подготовке специалистов для минерально-сырьевого комплекса (г. Санкт-Петербург, 27–28 ноября 2018 г.).

10. Международная конференция «IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics» EEHPolytech (г. Санкт-Петербург, 2018 г., 2019 г., 2020 г.).

11. Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (г. Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2018 г.).

12. Международная конференция «IEEE Conference of Russian Young Researches in Electrical and Electronic Engineering», ElConRus (г. Санкт-Петербург, 28-30 января 2019 г.).

13. Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (г. Санкт-Петербург, 18-23 ноября 2019 г.).

Полученные результаты отмечены четырьмя наградами и дипломами на международных форумах:

1. Награда за лучший доклад IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EEHPolytech, 2019.

2. Награда за лучший доклад IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EEHPolytech, 2020.

3. Диплом за 1 место на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (секция Геоинформационные системы и нанотехнологии), 2018.

4. Диплом 2 степени на Международном салоне изобретений Didacta innovation 2018.

Личный вклад автора заключается в выборе тематики исследования, постановке задач конкретных работ, их планировании и осуществлении. Основная часть приводимых результатов была получена автором лично либо совместно с соавторами публикаций. Личный вклад автора также состоит в обобщении и

обработке полученных экспериментальных данных; формулировке основных научных положений и выводов, а также в подготовке текстов научных публикаций и диссертации. Синтез исследуемых в работе наноструктурированных материалов на основе пористого кремния, проведен в лаборатории «Тераностика» (рук. Спивак Ю.М.) кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Публикации. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 16 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 14 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, WoS). Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, словаря терминов, списка литературы, включающего 135 наименований. Диссертация изложена на 219 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 6 таблиц и 1 приложение.

Благодарности. Автор благодарит научного руководителя профессора Мустафаева А. С. за проявленное терпение и всестороннюю помощь при работе над диссертацией.

Автор выражает глубокую признательность руководителю лаборатории «Тераностика» СПбГЭТУ «ЛЭТИ», доценту Спивак Ю. М. за проведение синтеза наноматериалов и поддержку, а также благодарит профессора кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Мошникова В. А. за всестороннюю поддержку научной работы.

Автор выражает признательность научному сотруднику Бизяеву И. С., старшему научному сотруднику Габдуллину П. Г. (НЛ «СВН», СПбПУ), доценту Герасимову В. И. (ВШ МиПУ, СПбПУ), Сомову П. А. (фирма «Tescan CIS»),

Левицкому В. С. (НТЦ ТПТ при ФТИ им. А. Ф. Иоффе), а также сотрудникам кафедры МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» – ассистенту Бобкову А. А. и доценту Гарееву К. Г. – за неоценимую помощь при проведении экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИБОРНОЙ БАЗЫ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

1.1 Вводные замечания

Первая глава работы посвящена обзору современного состояния, существующих проблем и ограничений применения методов электронно-зондовой микроскопии в материаловедении при исследовании композиционных наноструктурированных материалов.

Приведено обоснование необходимости увеличения разрешающей способности электронно-зондовых методов, рассмотрены уже предпринятые попытки решения поставленной задачи для систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов путем применения датчиков прямого детектирования при регистрации носителей заряда.

Установлено, что несмотря на достигнутый прогресс, основным фактором, на фундаментальном уровне ограничивающим дальнейший рост энергетического разрешения системы является ширина энергетического спектра (дисперсия) электронов источника.

Представлено описание и физические основы процессов взаимодействия быстрых электронов с веществом, описана природа возникновения спектра характеристических потерь энергии электронов (упругое рассеяние электронов, неупругое рассеяние электронов, физические процессы, имеющие место при возбуждении электронов на внешних оболочках), а также физических конечноразмерных эффектов, имеющих место в наноразмерных функционализированных структурах.

Рассмотрена принципиальная схема электронно-зондового микроскопа и системы формирования электронного зонда. Приведен анализ преимуществ и недостатков различных типов и конструкционных решений источников электронов, описаны параметры, используемые при характеристике источников электронов.

Описаны попытки снижения дисперсии классического автоэмиссионного источника путем уменьшения значений тянущего напряжения (напряженности электрического поля в межэлектродном зазоре) и за счет реализации систем с монохроматорами. Установлено, что в обоих случаях достигнутый результат обесценивается низкой яркостью источника в предложенном режиме работы, что не позволяет использовать его на практике для исследования спектра основных потерь, ограничивая сферу его потенциального применения лишь областью малых потерь.

Финальный раздел главы посвящен анализу существующих систем диагностики на основе методов электронной микроскопии и перспективам их развития; предложены материалы нового поколения с эффектом низкопороговой автоэлектронной эмиссии для реализации перспективных прототипов полевых катодов, применение которых позволит решить проблему увеличения точности количественного анализа нанометровых локальных областей.

1.2 Современное состояние методов и систем электронно-зондового анализа

Современные системы электронно-зондового анализа позволяют проводить исследования с точностью, приближающейся к 1% (относительная доля), с пределом обнаружения до десятков ppm. Качественный анализ элементного состава образца оказывается возможен путем исследования результирующего спектра, содержащего пики, расположенные на определенных длинах волн (энергиях фотонов) и характерные для элементов периодической системы. Сравнивая интенсивность данных пиков с интенсивностями, сигналов, полученных от стандартных образцов (чистые элементы или соединения известного состава), можно проводить количественные оценки концентраций элементов. В нормальных условиях пространственное разрешение метода оказывается ограниченным величиной $\Delta d \approx 1$ мкм из-за эффекта рассеяния луча внутри образца. Пространственное распределение конкретных элементов может быть записано в виде линейных профилей или двухмерных карт, которые для

целей представления концентраций элементов обычно отображаются с использованием так называемой «ложной» цветовой шкалы.

Системы электронно-зондового микроанализа включают также растровый электронный микроскоп (РЭМ), позволяющий производить картирование и построение изображений поверхности образцов путем ее сканирования электронным пучком с последующим отображением сигнала, считываемого детектором электронов, на экране; при этом возможно регистрировать как топографию, так и элементный состав минеральной фазы (то есть ее средний атомный номер) [62, 93].

Электронно-зондовые приборы и комплексы обладают рядом преимуществ перед оптическими системами микроанализа, в том числе более высокой резкостью изображений (до 100 раз), более высоким пространственным разрешением (в большинстве случаев), а также простотой подготовки образцов к исследованию. Именно поэтому подобные системы получили широкое распространение при решении задач исследования веществ и материалов в геологии, в том числе седиментологии, где применение электронно-зондовых комплексов позволяет производить анализ нанозерен в осадочных образованиях. Возможность исследовать состав и морфологию кристаллов на наноуровне оказывается чрезвычайно востребованной в минералогии, а эффективность при построении изображений полированных участков (шлифов) с одновременной демонстрацией различия среднего атомного номера фаз необходима в области петрологии как осадочных, так и магматических пород [106].

Как уже было отмечено, одной из основных причин широкого применения электронно-зондовых методов в геологии является простота подготовки образцов к исследованиям, которая предполагает использование отработанных методов изготовления срезов и полировки с незначительной доработкой. Кроме того, электронно-зондовые методы относятся к классу неразрушающих (в отличие от большинства других аналитических методов) и позволяют сравнительно быстро (около 5–7 минут для проведения одной серии измерений) осуществлять количественный анализ элементов с атомным номером более $Z = 3$ с точностью до

1% и качественный – для примесей и следовых концентраций веществ. Отдельно следует упомянуть возможность анализа нанозерен минералов на месте образования без нарушения их структуры при обеспечении высокой производительности за единицу времени, поскольку не требуется длительных затрат на замену образца.

Описанные возможности электронно-зондовых методов уже на сегодняшний день с успехом применяются в современной петрологии (как описательной, так и экспериментальной), позволяя проводить требующий высокого пространственного и энергетического разрешения анализ пород, представляющий особую важность при необходимости исследования фазового состава, а также соотношений химических элементов в различных фазах в наноразмерном масштабе. Применение РЭМ совместно с рентгеноспектральным микроанализом чрезвычайно актуально для задач геотермобарометрии, поскольку оценка температуры и давления образования горных пород может проводиться на базе анализа состава различных фаз, сосуществующих в ней [55, 123].

Высокое пространственное разрешение электронно-зондовых методов дает возможность проводить детальные исследования зональности минералов и детектировать редкоземельные фазы на наноуровне для нескольких элементов одновременно, а также позволяет получить преимущество локальности при использовании уран-торий-свинцового метода датирования минералов (как, например, монацита), которые содержат следовые количества нерадиогенного Pb, хотя и с несколько меньшей точностью, чем изотопными методами [14].

Следует отметить, что измерение объемных долей минералов может быть произведено с помощью автоматизированных зондовых систем модального анализа, где процедура идентификация элементного и фазового образцов основана на регистрации обратно рассеянных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Кроме того, высокая локальность зондовых методов позволяет проводить экспериментальные исследования диффузионных профилей в важных с точки зрения геологических наук объектах.

1.3 Обоснование необходимости увеличения разрешающей способности систем электронно-зондового анализа

Пространственное разрешение, значение которого в случае проведения исследований с использованием РЭМ определяется как размер наименьшей различимой на полученном изображении детали, а при анализе путем измерения спектров – как наименьший размер области на поверхности образца, из которой ведется регистрация сигнала, ограничено как диаметром электронного пучка, так и типом взаимодействия электронов с образцом. Принципиально возможно сужение диаметра электронного пучка до значений порядка нескольких нанометров, однако на практике, как уже отмечалось, разрешение оказывается ограничено величиной $\Delta d \approx 1$ мкм для рентгеноспектрального микроанализа и $\Delta d \approx 100$ нм для систем, регистрирующих истинно вторичные электроны (то есть электроны, которые были испущены телом после воздействия на него первичного электронного пучка). Вторичные электроны характеризуются сравнительно низкими значениями энергии (обычно менее 50 эВ), недостаточными для преодоления пути более 10 нм в исследуемом образце, в связи с чем исследования элементного состава оказываются возможны исключительно непосредственно вблизи поверхности. Эмиссия вторичных электронов, возбужденная непосредственно электронным зондом, происходит непосредственно в точке входа пучка (или в непосредственной близости от нее). Для достижения более высоких значений пространственного разрешения рабочие параметры электронной пушки меняют так, чтобы получить электронный пучок наименьшего диаметра, что неминуемо приводит к резкому снижению яркости зонда, а следовательно, к ухудшению отношения сигнал/шум. Этот факт способствовал созданию нового типа катодов из гексаборида лантана для электронных пушек, позволяющих достигать значений плотности тока до 10^6 А/м².

Тем не менее, эмиссия вторичных электронов происходит не только благодаря воздействию первичного пучка, но и из-за влияния обратно рассеянных электронов, что является основным недостатком данного метода для целей

увеличения пространственного разрешения, поскольку приводит к уширению соответствующего пика. Особенно ярко данный эффект проявляется при больших (≈ 100 кВ) значениях ускоряющего напряжения во время картирования и анализа поверхностей, содержащих элементы с высоким атомным номером. Следует отметить, что для исследования тонких образцов существует техника, заключающаяся в использовании высоких значений ускоряющего напряжения (не менее 100 кВ), которая позволяет достичь роста пространственного разрешения до величины $\Delta d \approx 100$ нм благодаря снижению рассеяния электронов в образце, обусловленному их малой толщиной (≈ 50 нм). Возникающее при этом снижение интенсивности регистрируемого сигнала обычно нивелируют за счет использования высокочувствительных детекторов с высоким соотношением сигнал/шум и применения источников электронов высокой яркости. Описанный метод реализуется в так называемых аналитических электронных микроскопах (АЭМ), где помимо систем получения изображений исследуемого материала «на просвет» используются также детекторы рентгеновского излучения и дифрактометры. Проведение элементного анализа с использованием таких систем также возможно при условии оснащения прибора рентгеновским спектрометром.

Обычно значение локальности $\Delta d \approx 1$ мкм оказывается достаточным при решении упомянутых ранее задач, однако в ряде случаев требуются методы с гораздо более высокой разрешающей способностью (пространственной, энергетической и временной [28, 32]), чем та, что может быть обеспечена классическим электронно-зондовым анализом, поскольку как уже было отмечено, оказывается необходимо проводить количественный анализ низкоразмерных областей с нанометровым пространственным разрешением.

Одним из таких методов является спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS). Данный метод основан на различии упругого и неупругого механизмов взаимодействия электронов первичного пучка с электронами из оболочек атомов образца. Так, упруго рассеянные электроны испытывают сильные отклонения от своей первоначальной траектории и, следовательно, не регистрируются детекторами EELS, осуществляющими сбор

неупруго рассеянных электронов из области, размеры которой сопоставимы с диаметром исходного пучка (достижимое значение пространственной разрешающей способности составляет $\Delta d < 10$ нм) [28]. В свою очередь, появление полевых катодов, дальнейшее развитие которых дает возможность поднять яркость электронного пучка до значений, позволяющих проводить количественный анализ элементного состава уже не в микро- а в нанообластях, требует решения ряда задач, связанных с необходимостью обеспечения устойчивости электронов первичного пучка по энергии, реализации энергетических дискриминаторов с узким окном, а также увеличения плотности тока электронов с поверхности катода.

В результате современные EEL–системы позволяют отбирать только те неупруго рассеянные электроны, которые претерпели однократные характерные потери энергии (то есть столкнулись с электронами из атомных оболочек исследуемого объекта один раз) и дискриминировать их в соответствии с их энергией.

Решение задачи увеличения разрешающей способности методов электронной микроскопии поверхности материалов с использованием характеристических потерь энергии неупруго рассеянных электронов представляет интерес как с точки зрения создания физических и математических информационных моделей взаимосвязи регистрируемых параметров метода (в том числе количества регистрируемых детектором электронов, энергетической стабильности пучка, плотности эмиссионного тока в пучке) с физическими процессами, происходящими в исследуемом материале (поглощение, рассеяние, и т.д.), так и с целью создания перспективных приборов [6, 23, 131], характеризующихся все более высокой точностью распознавания элементного и фазового состава материалов в наномасштабах, регистрации следовых концентраций химических веществ, а также проведения исследований динамических процессов методами разрешённой во времени спектроскопии.

Одним из подходов к решению данной задачи является создание так называемых датчиков прямого считывания, во многих случаях позволяющих

получить ряд преимуществ перед классическими датчиками непрямого детектирования, в том числе более высокое разрешение и сравнительно низкий уровень шума [28]. Необходимо отметить, что упомянутая технология не является новой, поскольку успешно применяется в системах построения изображения и дифрактометрии. Несмотря на успехи в области разработки систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов на базе датчиков прямого считывания, в литературе практически не рассматривается один из основных факторов, ограничивающих энергетическую разрешающую способность EELS-метода – а именно, дисперсия электронов источника (т. е. катодных пушек различных типов) по энергии.

Более перспективным вариантом решения задачи дальнейшего увеличения разрешающей способности систем EEL является разработка электронных пушек нового типа за счет использования катодов различной геометрии, таких как массивы полевых эмиттеров (FEA), а также создания новых материалов эмиттеров [90]. Именно развитие методов исследования и контроля фазового состава поверхностей с использованием электронной зондовой микроскопии вкупе с острой необходимостью перехода к количественному локальному анализу с нанометровым пространственным разрешением привело к экспериментальным разработкам в области катодов, позволяющих достигать значений плотности тока до 10^8 А/м². В качестве примера можно привести уже завершившийся процесс постепенной замены подогреваемых катодов проволочного типа на основе нитей из торированного вольфрама эмиттерами из гексаборида лантана и схожих материалов [28]. В свою очередь, полевые катоды могут демонстрировать значения плотности эмиссионного тока – на несколько порядков выше (до 10^8 А/м²), чем подогреваемые термополевые катоды на базе эффекта Ричардсона-Шотки.

Таким образом, проблема создания источников электронов нового типа, обладающих лучшими характеристиками по плотности эмиссионного тока и энергетической стабильности актуальна как с чисто научной, так и с практической точек зрения, поскольку электронно-зондовые методы могут быть

успешно использованы для решения технических задач электронной микроскопии, позволяя проводить анализ интерфейсов нанозерен различного фазового состава, что чрезвычайно важно для металловедения и минералогии.

Важно отметить, что обработка экспериментальных данных эмиссии из катодов на базе наноструктурированных материалов нового типа требует интерпретации ряда нетривиальных физических эффектов [12, 119]. Так, многие авторы уделяют недостаточно внимания квантоворазмерным явлениям (например, образованию двухэлектронных ($2e$) состояний с отрицательной корреляционной энергией). Этот факт тем более важен, что анализ решений задач оптимизации современного приборостроения и материаловедения [6, 21, 27], в частности, проектирования, изготовления, реализации устройств и прототипов [116], диагностики (в том числе разработки локальных микро- и нанодиагностических систем) [83], а также управляющих и инфокоммуникационных систем [115], указывает на наличие неопределенности и только относительную возможность ее уменьшения на основе надежной количественной оптимизирующей информации в виде физических моделей [19, 87, 114], описывающих взаимосвязь между записанными сигналами и процессами взаимодействия различных физических полей с веществом.

Таким образом, цель данной работы заключается в увеличении энергетической и временной разрешающей способности систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов для исследования и характеристики объектов природного и искусственного происхождения путем разработки катода нового типа на основе эффекта низкопороговой эмиссии электронов.

1.4 Метод спектроскопии характеристических потерь энергии неупруго рассеянных электронов

Суть метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) состоит в анализе распределения энергии электронов после их взаимодействия с образцом. В случае использования низкоэнергетических пучков

(100–1000 эВ) анализ производится в геометрии отражения от образца, а глубина взаимодействия оказывается ограничена несколькими атомными слоями. Основным преимуществом данного подхода является компактность установки, не использующей использования высоких напряжений, тем не менее, для обеспечения ее стабильной работы требуется поддержание сверхвысокого вакуума, поскольку иначе получение достоверной информации возможно в основном из приповерхностных углеродистых или оксидных слоев.

Применение монохроматора в такой установке позволяет снижать дисперсию электронов первичного пучка по энергии до нескольких миллиэлектрон-вольт [32]. При условии использования детекторов с сопоставимой функцией распределения линии (энергетическом разрешении), оказывается возможным проводить исследования электрон-фононного взаимодействия с поверхностными атомами, а также возбуждать валентные электроны данных атомов. Данный метод, называемый спектроскопией потерь энергии электронов с высоким разрешением (HREELS), используется для изучения физики и химии поверхностей и адсорбированных атомов или молекул.

Еще одна модификация метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов предполагает использование более высокоэнергетических пучков электронов (до 100 кэВ), поступающих к поверхности исследуемого образца под скользящим углом, что обеспечивает небольшую глубину проникновения. Использование отражательной спектроскопии характеристических потерь энергии (REELS) непосредственно в камере молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) позволяет проводить элементный и структурный анализ поверхности прямо во время роста кристаллов. Реализация REELS метода также возможна в классическом просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ).

Нас более всего интересует случай, когда электроны прибывают к поверхности тонкого образца (менее 1 мкм, при оптимальной толщине около 100 нм для ускоряющего напряжения 100 кВ) перпендикулярно, а их кинетическая энергия достаточно высока. Отражением и поглощением электронов можно

пренебречь, а взаимодействие электронов с твердым телом происходит непосредственно на всем протяжении образца. Для получения информации о внутренней структуре используются детекторы электронов различных типов.

Для обеспечения высокой пространственной разрешающей способности необходимо проводить фокусировку пучка с использованием системы электронных линз, например, реализованных в современных просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ). Действительно, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов «на прострел» обычно выполняется с использованием ПЭМ, дополняя его арсенал визуализации и возможности использования дифракции для анализа и контроля структуры материала.

1.5 Формирование спектра характеристических потерь электронов

Как уже было отмечено, в ходе процесса неупругого рассеяния с возбуждением коллективных или одноэлектронных явлений, первичный электрон теряет определенное количество энергии.

Результирующий спектр, построение которого производится с использованием детектора высокого разрешения, представляет собой зависимость интенсивности рассеяния (то есть количества детектированных электронов), от снижения кинетической энергии учтенных носителей заряда относительно исходной.

Типичный вид спектра характеристических потерь представлен на рисунке 1.1. Спектр содержит так называемый пик нулевых потерь, соответствующий упруго рассеянными электронами, а также электронам, рассеяние которых способствовало возбуждению фононных мод в исследуемом образце (потери энергии данного процесса меньше экспериментального разрешения современных датчиков детектирования электронов). В данном пике также содержатся данные о нерассеянных электронах, не претерпевших изменений по энергии, и попавших напрямую в детектор. Строго говоря, для таких электронов, можно наблюдать

изменение фазы, однако EEL-спектроскопия не позволяет получать такие данные напрямую.

Неупругое рассеяние на электронах внешней атомной оболочки проявляется в виде пика (или серии пиков в образцах большей толщины) в области спектра 4–40 эВ. С ростом энергетических потерь интенсивность сигнала (то есть количество рассеянных электронов, претерпевших соответствующие потери энергии) резко уменьшается, в связи с чем целесообразным является применение логарифмической шкалы.

Высокоэнергетическая область спектра содержит ряд особенностей, представляющих собой резкие края рассеяния, существование которых связано с возбуждением внутренних электронных оболочек. Положение участков резкого роста интенсивности сигнала соответствует величине энергии связи соответствующей атомной оболочки (то есть порогу ионизации).

Поскольку значения энергии связи для внутренней атомной оболочки зависят от атомного номера рассеивающего атома, соответствующие пороги ионизации, присутствующие в спектре потерь энергии, позволяют установить, какие элементы присутствуют в исследуемом образце. Путем измерения площади под соответствующим краем ионизации за вычетом основного фонового сигнала возможно проведение количественного элементного анализа.

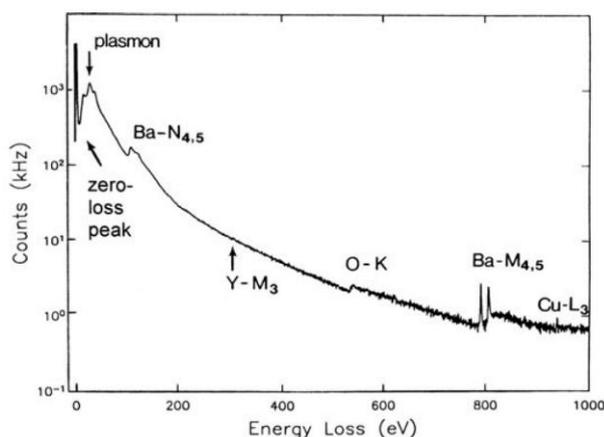


Рисунок 1.1 – Спектр характеристических потерь энергии электронов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Интенсивность потерь (то есть количество зарегистрированных электронов) представлена в логарифмическом масштабе; спектр содержит пик нулевых потерь, плазмонные пики и края ионизации внутренних атомных оболочек каждого элемента [32]

Необходимо также отметить, что даже использование EEL-спектроскопии не самой высокой энергетической разрешающей способности позволяет проводить анализ тонкой структуры спектра, а именно особенностей краев возбуждения внутренних атомных оболочек, а также пиков возбуждения валентных электронов (или пиков низких потерь), что дает возможность делать выводы о кристаллографической и зонной структуре образцов. Например, использование EEL-спектрометра с энергетическим разрешением порядка 2 эВ позволяет отличать алмазоподобный углерод от графитовых и аморфных слоев соответственно.

Для достаточно тонких образцов любые особенности, содержащиеся в спектре характеристических потерь, соответствуют определенным уникальным процессам возбуждения. В случае если толщина образца приближается или превосходит среднюю длину свободного пробега электрона в процессе неупругого рассеяния ($\approx 50 - 150$ нм при учете рассеяния на валентных электронах, тот есть электронах внешней атомной оболочки при величине ускоряющего напряжения 100 кВ), могут наблюдаться так называемые множественные пики рассеяния, поскольку один электрон последовательно претерпевает ряд актов рассеяния на нескольких атомных оболочках, а значит, потери энергии, зарегистрированные датчиком, будут представлять собой сумму потерь энергии для каждого акта рассеяния. В качестве примера можно привести низкоэнергетический спектр потерь из работы [32], где наблюдаются множественные равноудаленные по оси потерь энергии пики плазмонного резонанса. Для снижения влияния данного эффекта на вид спектров характеристических потерь применяются операции обратной свертки.

Длина свободного пробега (MFP) – это среднее расстояние, которое преодолевает первичный электрон между двумя актами рассеяния. Приведенное определение справедливо для случая классической (частичной) модели, в более общем смысле, значение длины свободного пробега обратно пропорционально сечению рассеяния, которое, в свою очередь, является мерой интенсивности рассеяния на каждом атоме или молекуле.

Согласно [32], сечение рассеяния процессов возбуждения электронов из внутренних атомных оболочек сравнительно мало, а соответствующая длина свободного пробега наоборот – велика по сравнению с толщиной образца, а вероятность события, при котором быстрый электрон претерпевает более одного акта рассеяния на электронах из внутренней атомной оболочки пренебрежимо мала. Тем не менее весьма вероятно событие, при котором электрон, рассеянный на электроне из внутренней атомной оболочки, будет вновь рассеян на валентном электроне. Этот эффект приводит к появлению пика, смещенного вправо (в область больших потерь) относительно порога ионизации, на величину, равную E_p . От данного источника неопределенности также можно избавиться путем применения к результирующему спектру процедуры обратной свертки.

1.6 Физические основы взаимодействия быстрых электронов с твердыми телами

Основной механизм взаимодействия быстрых электронов с атомами в твердом теле – электростатические (кулоновские) силы. Результатом такого взаимодействия является процесс рассеяния (с изменением направления импульса), а также, в ряде случаев, передача энергии атомам образца. Процессы рассеяния делятся на две группы – упругие и неупругие.

1.6.1 Упругое рассеяние

Упругое рассеяние, называемое также рассеянием Резерфорда по аналогии с соответствующим процессом для альфа-частиц, угловое распределение рассеяния которых идентично данной характеристике рассматриваемого процесса, обусловлено взаимодействием с атомными ядрами, по сути представляющими собой плотно упакованные электрические заряды [32]. Поступающий электрон взаимодействует с интенсивным (вблизи ядра) полем и значительно отклоняется от первоначальной траектории. В случае если угол отклонения превышает 90 градусов, после взаимодействия электрон может выйти из той же поверхности образца, со стороны которой поступил – произойдет так называемый процесс обратного рассеяния.

Тем не менее, большинство быстрых электронов проходит вдалеке от ядер и, в силу обратной квадратичной зависимости силы взаимодействия с ядром, а также частичного экранирования поля ядер электронами, принадлежащими атомам исследуемого вещества, отклоняются на сравнительно небольшие углы (порядка 10–100 мрад при величине ускоряющего напряжения 100 кВ).

Установлено (смотри, например работу [32]), что в газе или (в первом приближении) в аморфном твердом теле каждый атом или молекула независимо рассеивает электроны. При рассмотрении интенсивности упругого рассеяния в кристаллических твердых телах необходимо учитывать дифракцию, обусловленную взаимодействием между рассеянными электронами в силу их волновой природы. В таком случае распределение рассеянного сигнала будет характеризоваться интенсивными максимумами для определенных углов, соответствующим межатомным расстояниям исследуемого твердого упорядоченного тела.

Несмотря на то, что термин «упругое рассеяние» подразумевает отсутствие процессов энергообмена, в действительности, в случае «лобовых столкновений» потери энергии могут составлять до 1 эВ при величине ускоряющего напряжения 100 кВ. Существует эмпирическая формула для оценки соответствующих потерь: $E_{max} = 2148(E_0 + 1.002)E_0/A$, где E_0 – начальное значение энергии электрона в пучке, а A – атомный вес соответствующего ядра. Для приведенных параметров пучка величина E_{max} составляет порядка 1 эВ, что может привести к нарушению структуры исследуемого тела, возникновению дефектов или удалению части атомов. Однако, вероятность таких процессов достаточно мала, а энергия обмена обычно не превышает нескольких долей эВ и приводит к возбуждению фононных мод.

В действительности термин «упругое рассеяние электронов» является условным. Например, эффекты рассеяния по механизму фононного возбуждения, физическая природа которого предполагает наличие энергообмена, также относят к «упругим» (или «квазиупругим»), поскольку энергетическая разрешающая способность большинства EEL-систем (не более 0,1 эВ) не является достаточной

для экспериментальной регистрации изменения энергии «быстрых» электронов в результате фононного возбуждения. Эгертон [32] предлагает термины «ядерное» и «электронное» рассеяние для упругого и неупругого рассеяния соответственно.

Как уже было отмечено, упругое рассеяние обусловлено взаимодействием «быстрых» электронов с электростатическим полем ядер. При рассмотрении упругого рассеяния важно учитывать, что влияние на него электронов из атомных оболочек заключается в ограничении дальности действия и амплитуды поля ядра. Поскольку масса ядра превышает массу электрона более чем в 1000 раз, энергообменом в случае упругого рассеяния обычно пренебрегают.

EEL-спектроскопия не подразумевает непосредственного изучения процессов неупругого рассеяния, тем не менее, необходимо отметить, что «быстрые» электроны могут подвергаться многократному рассеянию (как упругому, так и неупругому), следовательно, упругое рассеяние оказывает существенное влияние на угловое распределение неупруго рассеянных электронов по энергии. Кроме того, упругое рассеяние в кристаллических материалах может приводить к эффекту перераспределения потока электронов (т. е. плотности тока), таким образом влияя на вероятность локализованного неупругого рассеяния в определенной элементарной ячейке [32]. По значению отношения интенсивности упругого и неупругого рассеяния также можно судить о локальном химическом составе образца.

Основополагающей физической величиной при построении теории рассеяния является так называемое дифференциальное сечение рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, то есть вероятность рассеяния «быстрого» электрона конкретным атомом, отнесенная к единичному телесному углу. В случае упругого рассеяния справедливо следующее выражение (1.1):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2, \quad (1.1)$$

где f – амплитуда рассеяния (в общем случае являющейся комплексной величиной) или так называемый атомный фактор рассеяния, являющийся функцией угла рассеяния θ и вектора рассеяния \mathbf{q} . Для методов фазово-

контрастной микроскопии высокого разрешения фаза \mathbf{q} имеет большое значение, тем не менее в области спектроскопии характеристических потерь энергии электронов имеет значение лишь модуль данной величины. Используя классическое первое приближение Борна (эквивалентное предположению о том, что на каждом атоме происходит лишь один акт рассеяния) можно заключить, что амплитуда рассеяния пропорциональна преобразованию Фурье от атомного потенциала $V(r)$. Эгертон предлагает следующую форму представления дифференциального сечения рассеяния (1.2):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} |F(q)|^2 = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} |Z - f_x(q)|^2, \quad (1.2)$$

где $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_0e^2 = 0.529 \cdot 10^{-10}$ м – первый боровский радиус, $f_x(q)$ – атомный форм-фактор (фактор рассеяния) для поступающего к образцу рентгеновского фотона (равный значению преобразования Фурье от электронной плотности в атоме), $F(q)$ – упругий форм-фактор, $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ – релятивистский множитель (табулирован, например, в [32]). Наличие в выражении атомного номера Z (заряд ядра) позволяет утверждать, что «быстрые» электроны рассеиваются при взаимодействии с электростатическим полем атома в целом, в то время как рентгеновские фотоны взаимодействуют лишь с электронами атомных оболочек.

В качестве основной модели рассмотрим так называемую атомную модель Резерфорда для рассеяния заряженных частиц на неэкранированном поле ядра, предложенную в контексте рассмотрения рассеяния α -частиц. Необходимо отметить, что, хотя при взаимодействии α -частиц с ядрами происходит отталкивание, а для электронов, напротив, наблюдается притяжение, в обоих случаях согласно законам классической механики траектории частиц обоих типов будут представлять собой гиперболы. Полагая $f_x(q) = 0$, можно записать (1.3):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 Z^2}{a_0^2 q^4}, \quad (1.3)$$

где $q = 2k_0 \sin(\theta/2)$ – амплитуда вектора рассеяния, $\hbar\mathbf{k}_0 = \gamma m_0 \mathbf{v}$ – импульс «быстрого» электрона, $\hbar\mathbf{q}$ – импульс, передаваемый ядру при взаимодействии. Для легких ядер и при значениях углах рассеяния $\theta > \pi/2$ приведенное выражение

позволяет достаточно точно аппроксимировать сечение рассеяния в твердых телах. Тем не менее полностью отсутствующий учет эффекта экранирования электростатического поля ядра за счет влияния электронов из атомных оболочек приводит к появлению значительных ошибок (в сторону увеличения) при оценке рассеяния на малых θ (т. е. при больших значениях параметра воздействия b), а интегрирование по всем углам дает бесконечное сечение рассеяния.

Наиболее простой способ учесть эффект экранирования – использование формулы Вентцеля [32], где присутствует экспоненциальное затухание потенциала ядра с увеличением расстояния до него (1.4):

$$\varphi(r) = [Ze/(4\pi\epsilon_0 r)]\exp(-r/r_0), \quad (1.4)$$

где r_0 – радиус экранирования. Используя данное выражение для потенциала, можно получить поперечное сечение рассеяния в виде (1.5):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2} \left(\frac{Z}{q^2 + r_0^{-2}} \right)^2 \approx \frac{4\gamma^2 Z^2}{a_0^2 k_0^4} \frac{1}{(\theta^2 + \theta_0^2)^2}, \quad (1.5)$$

где $\theta_0 = (k_0 r_0)^{-1}$ – значение так называемого характеристического угла упругого рассеяния. Доля рассеянных в угловом диапазоне ($0 < \theta < \beta$) для $\beta \ll 1$ рад составит (1.6):

$$\frac{\sigma_e(\beta)}{\sigma_e} = \frac{1}{1 + [2k_0 r_0 \sin(\beta/2)]^{-2}} \approx \left(1 + \frac{\theta_0^2}{\beta^2} \right)^{-1} \quad (1.6).$$

Оценки значения радиуса экранирования могут быть получены исходя из теории Томаса–Ферми. Применяя предложенный ими подход и рассматривая атом в приближении газа свободных электронов можно установить, что (1.7):

$$r_0 = a_0 Z^{-1/3} \quad (1.7).$$

Интегрируя дифференциальное поперечное сечение рассеяния по всем углам можно получить выражение для поперечного сечения упругого рассеяния электронов в виде (1.8):

$$\sigma_e = \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\theta d\theta = \frac{4\pi\gamma^2}{k_0^2} Z^{4/3} = (1,87 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2) Z^{4/3} (v/c)^{-2}, \quad (1.8)$$

где v – значение скорости электрона, c – скорость света в вакууме. Для легких элементов (с низким атомным номером) полученное выражение позволяет производить оценки поперечного сечения упругого рассеяния быстрых

электронов с точностью до 10% (подтверждено экспериментально [32]). Для более тяжелых элементов (например, ртути) модель Ленца для упругого рассеяния на малых углах не слишком точна (около 60% относительно более совершенных теоретических представлений из-за практически полного отсутствия учета процесса переноса и взаимодействия между электронами), тем не менее она позволяет производить быструю оценку угловой зависимости рассеяния.

Более точные выражения для сечения рассеяния получают расчетом атомного потенциала из итерационного решения уравнения Шредингера (как, например, в методе Хартри–Фока). Учет собственного момента импульса электронов (спина) и релятивистских эффектов также возможен с использованием уравнения Дирака, позволяющего вывести так называемые сечения рассеяния Мотта.

Лэнгмюр предложил следующий вид выражения для оценки сечения рассеяния атома с атомным номером Z (1.9):

$$\sigma_e = \frac{(1,5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2) Z^{3/2}}{(v/c)^2} \left[1 - \frac{Z}{596(v/c)} \right]. \quad (1.9)$$

Значение коэффициента взято Лэнгмюром из соответствующих выражений, полученных по методу Хартри–Слейтера, а содержимое в квадратных скобках соответствует поправке к первому приближению Борна. Точность полученного выражения – не менее 30%, поскольку в действительности зависимость поперечного сечения рассеяния от атомного номера не является гладкой в связи с индивидуальной структурой внешних оболочек для разных атомов.

Для ионизированных (положительно заряженных) атомов сечение рассеяния не выходит на насыщение, а продолжает расти с уменьшением угла рассеяния (ростом параметра воздействия), поскольку потенциал ядра оказывается частично неэкранированным на больших расстояниях.

Представленная здесь теория базируется на расчетах, проведенных для единственного изолированного атома; при рассмотрении молекулярных структур необходимо учесть уменьшение сечения рассеяния в результате образования

химических связей для каждого атома на небольших углах, составляющее 10–20%.

Угловое распределение дифференциального сечения рассеяния в кристаллических твердых телах будет сильно отличаться от приведенного здесь представления из-за дифракции электронов на периодической решетке. Тем не менее при рассмотрении рассеяния в аморфных телах дифракцией электронов можно пренебречь, следовательно, рассмотренная теория вполне может быть использована для оценки амплитуды и углового распределения сечения упругого рассеяния. Эгертон отмечает [32], что в качестве альтернативного параметра для характеристики упругого рассеяния может быть использована так называемая средняя длина свободного пробега электрона, представляющая собой обратную величину: $\lambda_e = (\sigma_e n_a)^{-1}$, где n_a – количество атомов в единице объема образца (концентрация атомов). Особенно удобным этот параметр является при проведении оценки сечения упругого рассеяния в аморфных телах.

1.6.2 Неупругое рассеяние

Природа неупругого рассеяния быстрых электронов заключается в их взаимодействии (кулоновского типа) с окружающими ядра так называемыми «атомными электронами». Данный тип взаимодействия можно описать путем рассмотрения возбуждения одного электрона атомной оболочки, сопровождающегося его переходом на орбиталь с более высоким квантовым числом. Аналогично, согласно зонной теории твердых тел неупругое рассеяние, сопровождающееся передачей энергии, приводит к переходу электрона атомной оболочки на более высокий энергетический уровень.

Для рассмотрения процесса неупругого рассеяния быстрых электронов его выгодно разделить на две составляющие – взаимодействие электронов пучка с атомными электронами на внутренних (с энергией ниже уровня Ферми твердого тела на 1000 эВ) и внешних оболочках.

Опишем процесс взаимодействия быстрого электрона с атомным электроном, находящимся на внутренней оболочке. При поглощении энергии,

превосходящей энергию связи электрона атомной оболочки происходит его переход на одно из незанятых состояний, лежащих выше уровня Ферми, а соответствующий атом переходит в возбужденное состояние. Необходимо отметить, что быстрый электрон теряет точно такое же количество энергии и рассеивается под небольшим углом, величина которого составляет порядка 10 мрад.

Возбужденный атом затем релаксирует путем перехода электрона из внешней оболочки или электрона из внутренней оболочки, характеризующегося меньшей энергией связи, на освободившуюся после возбуждения позицию. При этом происходит высвобождение избыточной энергии в форме электромагнитного излучения (характеристическое рентгеновское излучение) или кинетической энергии другого электрона атомной оболочки (Оже-эмиссия).

Электроны из внешних оболочек электроны также могут участвовать в рассматриваемом процессе возбуждения. В полупроводниковой или диэлектрической структуре могут иметь место межзонные переходы, а в случае металла происходят переходы в рамках зоны проводимости. В случае если электрон атомной оболочки приобретает достаточно энергии для выхода из твердого тела (преодоления работы выхода материала, то есть потенциального барьера на границе с окружающим пространством), он может быть испущен в качестве вторичного электрона.

Как и в случае взаимодействия с электронами из внутренних атомных оболочек, быстрый электрон передает энергию (порядка 10 эВ) а затем рассеивается под небольшим углом (около 1 или 2 мрад). Процесс релаксации, сопровождающийся высвобождением избыточной энергии, может происходить путем эмиссии электромагнитного излучения (т. н. катодолюминесценция), либо с выделением тепла (безызлучательный механизм). В качестве примера негативного воздействия электронного пучка на исследуемый материал можно привести т. н. мягкие конденсированные вещества, то есть полимеры, где далеко не все валентные электроны возвращаются на исходные позиции в процессе релаксации,

что приводит к необратимой деградации химических связей, то есть ионизационному повреждению (или радиолизу).

В отличие от неупругого рассеяния на электронах из внутренних атомных оболочек, рассеяние на внешних оболочках может происходить с участием большого количества делокализованных электронов, то есть электронной плазмы. Данный эффект описывается [32] уравнениями продольной бегущей волны (как, например, звуковые волны), представляет собой коллективные колебания плотности валентных электронов (n), и носит название плазменного резонанса.

В терминах квантовой механики явлению плазменного резонанса соответствует квазичастица – плазмон, энергию которой можно представить в виде $E_p = \hbar\omega_p$, где ω_p – плазменная частота (рад/сек), \hbar – редуцированная постоянная планка. Плазменная частота пропорциональна \sqrt{n} , то есть квадратному корню из плотности электронов в валентной зоне. Согласно [32] для большинства твердых тел значение энергии возбуждения плазмонов лежит в диапазоне от 5 до 30 эВ.

Явление плазмонного резонанса – коллективный феномен в контексте существования механизма распределения энергии между электронами при условии проведения наблюдения за данным процессом в течение продолжительного промежутка времени, тем не менее предполагается, что в каждый конкретный момент времени энергия переносится лишь одним электроном, что в теории приводит к возможности возбуждения и регистрации плазмонов в диэлектрических структурах. В таком случае величина энергии плазмонов в диэлектриках превосходит значение ширины запрещенной зоны (то есть энергии, требуемой для переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости). При этом основным условием существования плазмона является существование энергетической зоны делокализованных электронов, где оные смогут взаимодействовать и обмениваться энергией. Плазмон не является долгоживущей квазичастицей и сравнительно быстро распадается путем релаксации посредством переходов внутри зоны с выделением тепла или эмиссией вторичных электронов.

Кроме объемных плазмонов существует вероятность возбуждения так называемых поверхностных плазмонов, которые могут быть как локализованными (для случая наночастиц), так и распространяющимися (в тонких пленках – менее 20 нм – и других структурах, не ограниченных хотя бы вдоль одной из осей).

Таким образом, неупругое рассеяние быстрых электронов может осуществляться согласно одному из представленных механизмов, то есть, одноэлектронному или коллективному возбуждению. В случае исследования материалов, в которых электроны валентной зоны являются «квазисвободными», что справедливо, например, для случая щелочных металлов, то превалирует механизм коллективного возбуждения. Для кристаллов благородных газов, напротив, наблюдаются практически исключительно явления одноэлектронного возбуждения.

1.8 Особенности приборной базы системы спектроскопии характеристических потерь энергии электронов

Принципиальная схема электронно-зондового микроскопа представлена на рисунке 1.2. Рассмотрим систему спектроскопии характеристических потерь энергии электронов на примере электронного микроскопа с источником электронов классического типа (термоэлектронный, термополевой, автоэлектронный катод). В случае реализации стандартной схемы с вольфрамовой нитью V-образной формы, для получения интенсивной эмиссии происходит ее нагрев до температуры порядка 2700 К. Эмиттированные электроны ускоряются полем, сформированным в канале (значение приложенного к катоду отрицательного потенциала составляет от 10 до 30 кВ), и затем проходят через отверстие в анодной пластине, которое находится под нулевым напряжением (потенциалом земли).

Фокусировка пучка осуществляется путем применения электромагнитных линз, под воздействием которых происходит формирование узкого электронного зонда, поступающего к поверхности тонкого образца. Проходящие через

исследуемый образец электроны испытывают процессы упругого и неупругого рассеяния.

Как уже было отмечено, неупруго рассеянные электроны практически не изменяют свою траекторию и в случае, если источник характеризуется достаточной яркостью (плотностью тока в исходном пучке), регистрируются датчиками считывания [32, 108] с некоторым отношением сигнал/шум (ОСШ) и квантовой эффективностью регистрации (КЭР).

Установка функционирует в режиме высокого вакуума в связи с необходимостью снижения влияния эффектов рассеяния электронов непосредственно в пучке, а также во избежание чересчур быстрой деградации источника носителей зарядов (например, окисления разогретой вольфрамовой нити).

Эффективный диаметр источника электронов составляет порядка 100 мкм, а формирование и фокусировка узкого электронного пучка осуществляется с использованием двухлинзовой электронно-оптической системы (4, 6), позволяющей обеспечить уменьшение диаметра в 100 и более раз.

Сила тока полученного электронного зонда при его заданном диаметре зависит от эффективности функционирования системы формирования пучка в целом. Обычно, для проведения исследований в как области низких, так и основных потерь применяются токи от 1 до 100 нА, тем не менее, зачастую [10] необходимость увеличения энергетической разрешающей способности обуславливает использование монохроматоров, что приводит к резкому снижению яркости источника (плотности тока первичных электронов в пучке).

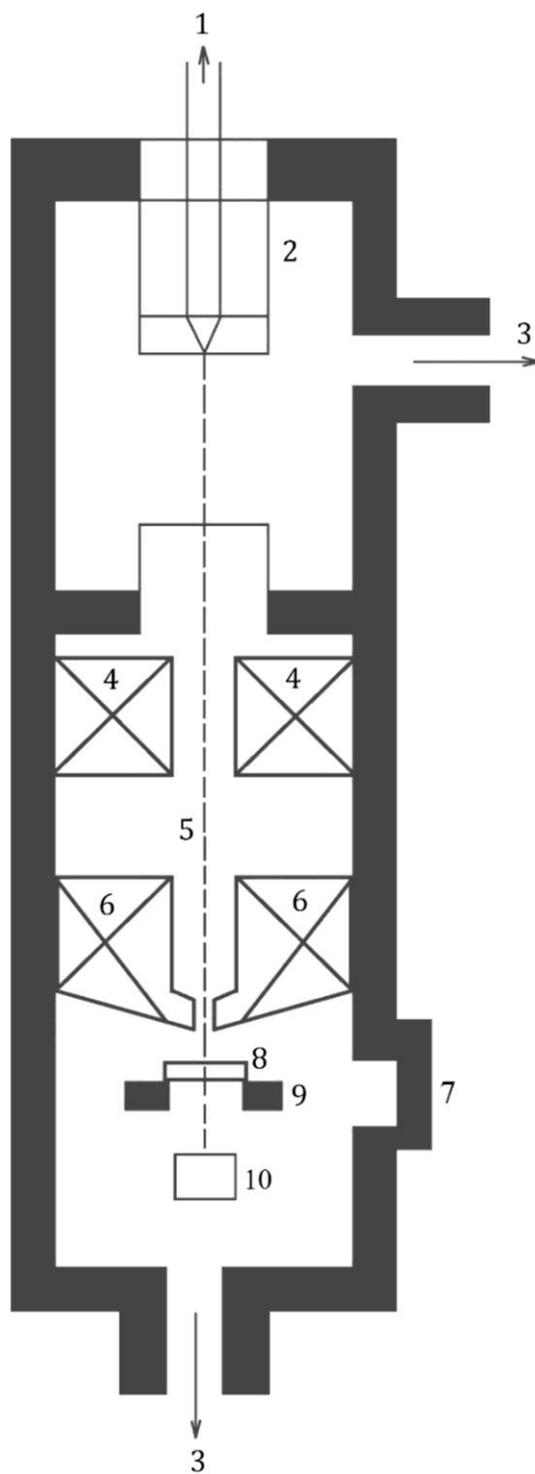


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема электронно-зондового микроанализатора (TEM+EELS). 1 – источник носителей заряда (катод); 2 – электронная пушка; 3 – направление к вакуумному насосу; 4, 6 – система электромагнитных линз; 5 – электронный пучок (зонд); 7 – окно для смены образцов; 8 – образец; 9 – система фиксации образца; 10 – детектор электронов

Необходимо также отметить важность учета влияния конструкции последней (объектной) линзы, которую стараются размещать близко (рисунок 1.3.) к исследуемому образцу для обеспечения эффективной работы [108].

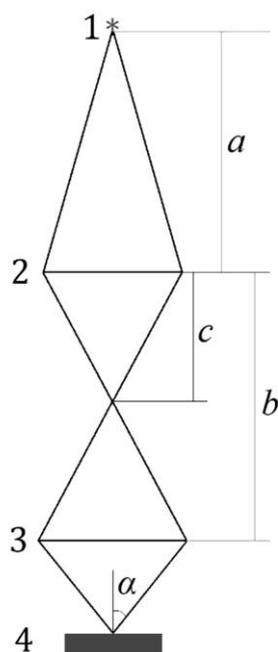


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение двухлинзовой системы формирования зонда: 1 – источник электронов, 2 – конденсорная линза, 3 – объектная линза, 4 – исследуемый образец

Как уже отмечалось ранее, яркость источника электронов является одним из важнейших параметров при проведении исследований электронно-зондовыми методами и, в частности, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

В зависимости от типа источника, яркость может определяться температурой катода (термоэлектронный и термополевой эмиттер Шотки), ускоряющим напряжением, падением напряжения в межэлектродном зазоре (ПЭМ EELS). Для случая классических источников носителей заряда (например, вольфрамовой нити или более современными катодами на базе гексаборида лантана), плотность эмиссионного тока (j) (согласно закону Ричардсона) возрастает с увеличением температуры (T). Одновременно с ростом термоэмиссионного тока столь же быстрыми темпами увеличивается скорость испарения катода. Приведенные в работе [108] данные позволяют установить достаточно простую эмпирическую зависимость срока службы (t , ч) от плотности эмиссионного тока (j , А/см²) в виде $t = 50/j$. Так, для вольфрамового термоэмиссионного катода, функционирующего при температуре 2640 К (1 А/см²), срок службы не превышает 50 ч. В общем виде, закон Гельмгольца-Лагранжа, справедливый как для классической, так и электронной оптики),

позволяет определить яркость пучка β как отношение его интенсивности (то есть плотности эмиссионного тока) к телесному углу, определяющему степень расходимости пучка. Яркость источника не зависит от количества магнитных линз в системе, как и от их характеристик, тем не менее, сферическая абберация ($d_s \sim \alpha^3$) накладывает существенные ограничения на телесный угол.

Для термоэмиссионных катодов теоретический предел яркости можно представить в виде (1.10):

$$\beta = jeV_0/kT, \quad (1.10)$$

где e – абсолютная величина заряда электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура катода, j – интенсивность пучка (плотность эмиссионного тока), V_0 – ускоряющее напряжение. Необходимо отметить, что тепловая скорость электронов в направлении, ортогональном оси распространения пучка, на фундаментальном уровне ограничивает максимально достижимые значения яркости, а теоретическая яркость оказывается далеко не всегда достижимой, поскольку вблизи поверхности катода формируется пространственный заряд.

При этом Р. Кастен в работе [20] показывает, что эффективная яркость источника может быть найдена в виде результата усреднения гауссова распределения электронов в пучке, хотя использование электронных пушек определенной конструкции (позволяющих отсечь края распределения) и способствует приближению эффективной яркости к максимальной.

В случае автоэмиссионного катода электронно-оптическая яркость определяется следующим образом (1.11):

$$B = \frac{I}{\Omega S}, \quad (1.11)$$

где I – сила тока в пучке, S – эффективная площадь эмиссии, Ω телесный угол электронного луча, связанный с полууглом расходимости α следующим образом (1.12):

$$\Omega = 2(1 - \cos\alpha) \quad (1.12)$$

Необходимо отметить, что яркость даже стандартных автоэлектронных пушек превосходит соответствующие характеристики термоэлектронных решений на 3 порядка. Увеличение ускоряющего напряжения (V_2) приводит к

снижению угловой расходимости пучка [108] и росту яркости источника. Тем не менее, использование высокоэнергетических пучков является неприемлемым, например, для исследования радиационно-чувствительных материалов, поэтому задача создания автоэмиссионных катодов, характеризующихся высокими значениями плотности тока, приобретает особую важность.

1.8.1 Система формирования зонда

Задача фокусировки электронного пучка обычно решается путем применения системы линз. Классические установки зондового микроанализа [108] предполагают использование двух линз – конденсорной и объектной. Обеспечиваемая такой системой величина «уменьшения» (D) рассчитывается с использованием классических законов геометрической оптики. В таком случае D можно представить в виде (1.13):

$$D = \frac{a}{f_c} \left(\frac{b}{f_o} - 1 \right) - \frac{a+b}{f_o} + 1, \quad (1.13)$$

где a – расстояние между источником электронов и конденсорной линзой, b – расстояние между конденсорной и объектной линзой, f_c и f_o – фокусные расстояния конденсорной и объектной линз. Регулировка фокусного расстояния магнитной линзы может осуществляться путем изменения тока в катушках [20] и производится в два этапа – на первом этапе достигается требуемое уменьшение «изображения» источника электронов (установка f_c), а затем происходит фокусировка пучка непосредственно на поверхность исследуемого образца (установка f_o).

При низких значениях оптической силы конденсорной линзы значение абсолютной величины (модуля) увеличения оказывается достаточно низким (≈ 50), и кроме того, является отрицательным. Уменьшение фокусного расстояния f_c изначально приводит к снижению $|D|$, а затем к его росту. При этом, уменьшенное изображение источника оказывается расположено в фокальной плоскости объектной линзы, если $f_c = \frac{ab}{(a+b)}$, в противном случае, изображение смещается в направлении конденсорной линзы (при дальнейшем росте f_c).

Обычно, при работе с двухлинзовой системой величина f_o практически не меняется, следовательно (1.14):

$$D = \frac{A}{f_c} - B, \quad (1.14)$$

где $A = a \left(\frac{b}{f_o} - 1 \right)$ и $B = \frac{a+b}{f_o} - 1$. Используя стандартные величины ($a = 200$ мм, $b = 300$ мм, $f_o = 20$ мм), можно установить, что $A = 280$, $f_c = 25$ мм, а $D = 90$ мм. При типичных значениях сечения исходного источника электронов ≈ 50 мкм, диаметр пучка у поверхности образца составит около 0,6 мкм (достижимыми на сегодняшний день являются значения до ≈ 2 нм путем увеличения высоты колонны и введения второй конденсорной линзы) [108].

Магнитные линзы представляют собой катушки из медной проволоки, намотанной симметрично относительно оси, вдоль которой распространяется электронный пучок. Катушка окружена железным экраном с достаточно узким зазором, способствующим формированию фокусирующего поля. Зазор разделяет линзу на две части, называемые «полюсными наконечниками». Фокусное расстояние линзы определяется значением силы тока, протекающего через обмотку. В [108] была предложена следующее выражение для фокусного расстояния (1.15):

$$f = \frac{k(S+D_0)}{K}, \quad (1.15)$$

где S – ширина зазора, D_0 – диаметр отверстия в линзе, K – коэффициент возбуждения, зависящий от силы тока линзы и значения ускоряющего напряжения (V) как $K = \frac{(ni)^2}{V}$, где n – количество витков в обмотке; k – коэффициент, значение которого определяется величиной параметра возбуждения (для $K = 100$ и 10 величина k составляет 36 и 24 соответственно) и не зависит от отношения S/D_0 .

Например, в фокусирующей системе со следующими параметрами: $n = 1000$, $i = 1$ А, $k = 33$, при использовании ускоряющего напряжения, равного 30 кВ, для обеспечения фокусного расстояния $f = 20$ мм, значение суммы ширины зазора и диаметра отверстия в линзе должно составлять 20 мм.

Чаще всего конденсор представляет собой симметричную линзу, отверстия в верхнем и нижнем полюсных наконечниках которой характеризуются одинаковым диаметром (рисунок 1.4). Тем не менее, в случае объектных линз может наблюдаться значительная разница в диаметре данных отверстий, особенно в зондовых системах детектирования вторичных электронов, где данный тип линз позволяет создавать слабое магнитное поле вблизи поверхности образца, облегчающее процесс сбора и детектирования вторичных электронов. Представленная формула справедлива для объектных линз, характеризующихся слабой асимметрией. В таком случае, вместо D_0 в числителе следует использовать значение суммы радиусов полюсных наконечников (R_1 и R_2).

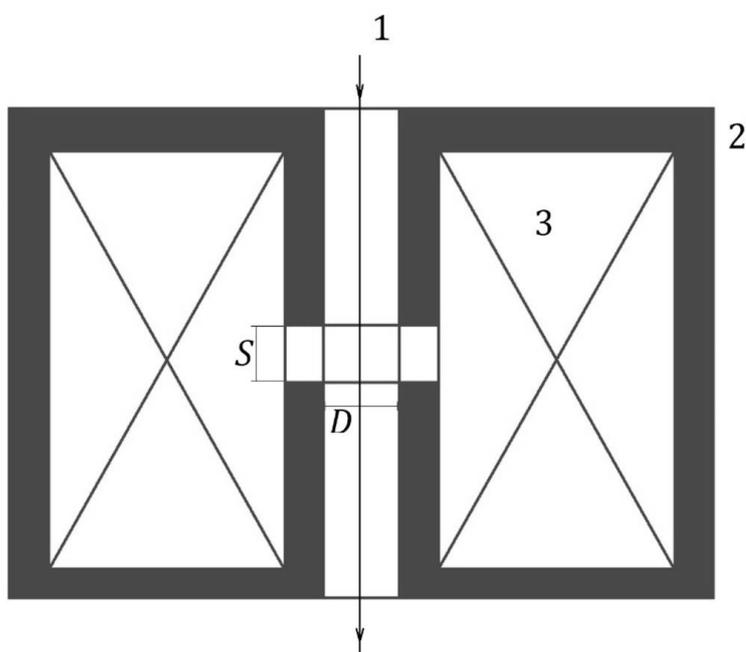


Рисунок 1.4. – Схематическое изображение структуры магнитной линзы с отверстиями в полюсных наконечниках (3) равного размера. 1 – электронный пучок, 2 – экран (железо), 3 – медные обмотки

Объектные линзы с различными диаметрами отверстий в полюсных наконечниках также позволяют обеспечить несколько большее расстояние между образцом и линзой при выбранном фокусном расстоянии, поскольку ее эффективный центр располагается достаточно близко к передней поверхности. Тем не менее, с точки зрения сферической aberrации данный тип уступает линзам с отверстиями одинакового диаметра в полюсных наконечниках.

Необходимо отметить, что задача увеличения D и снижения сферических aberrаций требует уменьшения фокусного расстояния, что, как уже было отмечено, приводит к сокращению дистанции между поверхностью линзы и образца. Данный эффект менее актуален в случае проведения исследований EELS-методом, однако при реализации широкого ряда микронзондовых исследований, требующих регистрации характеристического рентгеновского излучения, может оказаться фатальным.

1.8.2 Стабильность тока линз

Применение операции дифференцирования к обеим частям выражения (1.15) можно установить зависимость изменения фокусного расстояния от изменения силы тока в линзе (1.16):

$$\frac{\Delta f}{f} = -2 \frac{\Delta i}{i}. \quad (1.16)$$

В случае рассмотрения объектной (последней) линзы, можно утверждать, что изменение фокальной длины приводит к появлению соответствующего размытия изображения в виде (1.17):

$$\Delta d = 4\alpha f \frac{\Delta i}{i}, \quad (1.17)$$

где α – половина угла раскрытия конуса сфокусированного пучка, поступающего к поверхности. Согласно Р. Риду [108] для проведения электронно-зондовых исследований значение Δd не должно превышать 0,2 мкм, что соответствует изменениям силы тока в линзе не более 0,01% (при $\alpha = 20$ мрад и фокусном расстоянии 20 мм).

1.8.3 Сферическая aberrация

Данный паразитный эффект заключается в более слабой фокусировке электронов,двигающихся ближе к оси, по сравнению с электронами, удаленными от нее. Обычно этим эффектом пренебрегают при рассмотрении движения потока электронов в конденсорной линзе, однако в случае объектной линзы данное явление необходимо учитывать. Согласно [108], диаметр так называемого кружка рассеяния оказывается равен:

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3, \quad (1.18)$$

где C_s – коэффициент сферической абберации линзы. Поскольку от диаметр отверстия в нижнем полюсном наконечнике магнитной линзы определяет не только значение угла α , но и значение тока в зонде, чрезвычайно важным оказывается использование магнитных линз с низким коэффициентом сферической абберации, а также использование источников электронов, характеризующихся высокой яркостью.

1.9 Катоды для методов электронной микроскопии

Важность технических задач повышения тока (до 10^6 А/м²) при стабильной работе можно проиллюстрировать примером развития катодов для методов электронной микроскопии, в котором на смену проволокам торированного вольфрама пришли катоды из гексаборида лантана [32, 54, 108] а затем полевые эмиссионные катоды [32, 54], в которых плотность тока на несколько порядков выше. Это позволило перейти к количественному анализу в локальных областях с размерами несколько нанометров.

1.9.1 Электронная пушка стандартной конструкции

Стандартная электронная пушка состоит из следующих элементов: катода (эмиттера), представляющего собой накаливаемую протекающим током нить, управляющего электрода (т. н. цилиндр Венельта), обладающего отрицательным потенциалом относительно катода, а также находящегося под потенциалов земли анода.

В качестве материала катода обычно используется вольфрам, из которого создают тугоплавкую проволоку диаметром 0,125 мм, нагреваемую впоследствии до температуры порядка 2700 К. Эмиттированные катодом по механизму Ричардсона-Шотки электроны ускоряются полем по направлению к аноду, обладающему отверстием, через которое электроны проходят в электронно-оптическую колонну. Управление эмиссионным током осуществляется путем изменения потенциала цилиндра Венельта (рисунок 1.5).

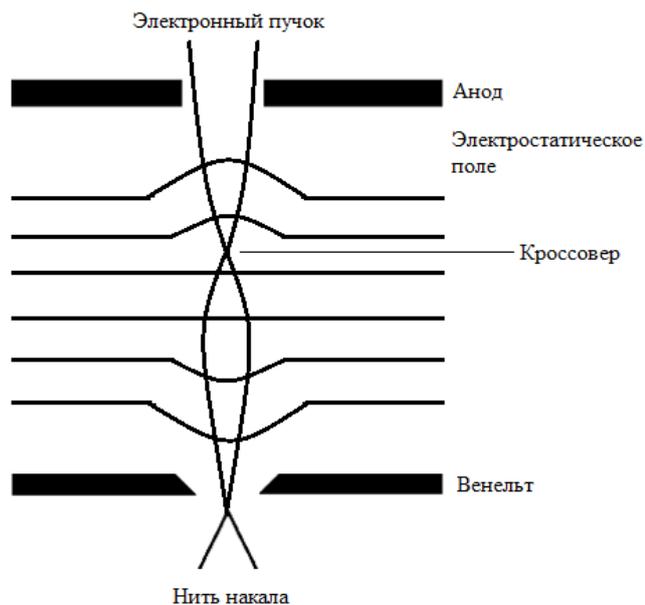


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение траектории электронов в электронной пушке

Плотность тока термоэлектронной эмиссии сильно зависит от температуры катода, а также от величины работы выхода электрона (ϕ_c) с поверхности. Использование вольфрама в качестве материала эмиттера обусловлено высокой температурой плавления (3643 К) и сравнительно низкой величиной ϕ_c (4,5 эВ).

Необходимо отметить, что эффективным источником электронов в таких системах является так называемый «кроссовер», существование которого обусловлено пространственной конфигурацией поля между электродами, стягивающего электронный пучок. Диаметр кроссовера обычно составляет от 20 до 100 мкм и зависит как от геометрии пушки, так и от приложенной разности потенциалов.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии (а значит, и «яркость» пучка электронов) можно увеличить путем использования более высоких температур, что, однако, приведет к росту скорости испарения вольфрамовой нити. Срок службы катода диаметром 0,125 мм связан с плотностью эмиссионного тока соотношением $t = \frac{50}{j}$ (час), где j – плотность тока (A/cm^2). В этой связи, при использовании $j = 1 A/cm^2$ (для $T=2640 K$) время работы эмиттера составляет около 50 часов. Очевидно, что дальнейшее увеличение рабочих температур для повышения плотностей тока приведет к резкому сокращению срока службы

устройства. Для увеличения яркости электронного пучка также применялись острые вольфрамовые катоды, однако срок службы таких устройств составлял порядка 3 часов [108].

1.9.2 Катоды из гексаборида лантана

Использование гексаборида лантана в качестве материала катода электронной пушки позволяет получать более высокие плотности эмиссионного тока при значительно меньшей скорости испарения. Обладая высокой температурой плавления и сравнительно низкой работой выхода электронов с поверхности ($\phi_c=2,7$ эВ) LaB_6 позволяет достигать значений плотности тока термоэлектронной эмиссии порядка 10 A/cm^2 . Срок службы таких катодов может достигать сотен часов при условии поддержания вакуума в канале пушки (как минимум 10^{-6} торр), рабочая температура катода составляет порядка 1800 K [108].

Схематическое изображение электронной пушки с катодом из LaB_6 представлено на рисунке 1.6. Нагрев стержня производится косвенным путем посредством теплового излучения и бомбардировки электронами.

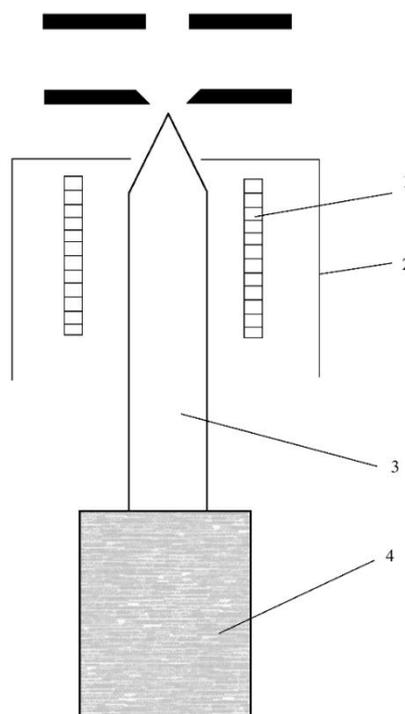


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение электронной пушки с катодом из LaB_6 : 1 – катушка подогревателя, 2 – тепловой экран, 3 – катод LaB_6 , 4 – теплопоглодатель

1.9.3 Полевые автоэмиссионные катоды

Использование электронных пушек, с автоэмиссионными катодами позволяет получить значения плотности тока до 10^6 А/м². Устройство включает катод острейного типа и два анода с разными потенциалами, один из которых позволяет управлять полем вблизи острья, а другой создает ускоряющее электроны поле (рисунок 1.7).

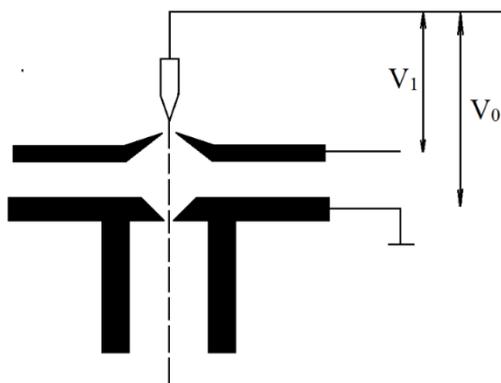


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение электронной пушки с автоэмиссионным катодом (V_1 – управляющий потенциал; V_0 – ускоряющий потенциал)

Автоэмиссионная пушка превосходит стандартную, если диаметр зонда меньше 0,1 мкм. Применение ее в классическом рентгеноструктурном анализе может быть затруднено.

Наиболее важной областью использования автоэмиссионных пушек является просвечивающая растровая электронная микроскопия высокого разрешения, которая используется для изучения достаточно тонких образцов. В этом случае применение пушек с очень высокой яркостью пучка особенно эффективно. Такие пушки менее целесообразны в обычных растровых микроскопах при исследовании массивных объектов, когда разрешение, ограниченное рассеянием электронов в образце, не превосходит 10 нм. В работе [133] А. Тономура описывает значительные колебания тока автоэмиссионной пушки, при этом с увеличением давления в канале пушки ее нестабильность росла. Данный феномен является серьезным препятствием к применению полевых эмиссионных пушек в микроанализе, в то время как для целей классической растровой электронной микроскопии этот недостаток не является существенным.

Использование низкопороговых полевых катодов позволяет получить токи в макроскопических полях при значениях напряженности порядка $1 - 40 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$, гораздо более низких, чем те, для которых обычно наблюдается холодная полевая эмиссия ($5 \text{ В} \cdot \text{нм}^{-1}$).

В этой связи низкопороговые полевые катоды интересны как с научной точки зрения, так и в качестве устройств для создания источников электронов. Пленки на основе углерода могут быть использованы в качестве таких катодов, их потенциал широко обсуждался в литературе [13, 95, 135].

1.10 Монохроматоры для систем просвечивающей электронной микроскопии: преимущества и недостатки

Как уже было отмечено, дисперсия электронов источника по энергии по-прежнему является основным фактором, ограничивающим дальнейший рост энергетического разрешения систем EELS, в то время как использование датчиков прямого детектирования лишь позволяет приблизиться к физическому пределу данного метода.

Одним из способов снижения дисперсии источника электронов служит применение монохроматоров. На сегодняшний день коммерчески доступные монохроматоры для методов просвечивающей электронной микроскопии, позволяют достигать значений энергетического разрешения менее 0.2 эВ [9, 72], многие авторы сообщают о попытках использования монохроматоров и для EELS систем [9, 72, 80]. Тем не менее, монохроматоры обладают рядом недостатков, самыми существенными из которых являются низкие значения тока электронов в пучке, а также увеличенный размер пучка. И если со вторым недостатком можно достаточно успешно бороться, то первый является следствием снижения яркости источника и, следовательно, неизбежен в любой системе электронной микроскопии, использующей монохроматоры, из-за своей физической природы.

Например, в случае проведения исследований характеристических потерь за счет возбуждения электронов на внутренних оболочках (т.н. core-loss спектроскопия), анализа тонкой структуры электронных уровней, а также

детектирования следовых концентраций химических элементов высокая плотность тока электронного пучка необходима, поскольку в противном случае невозможным оказывается считывание сигналов низкой интенсивности, а энергетическое разрешение, составляющее 0,2 эВ и менее, оказывается избыточным, поскольку в рассматриваемом случае в спектре характеристических потерь преобладают эффекты уширения спектральных линий из-за конечного времени жизни состояний (т. н. lifetime broadening) и явления, связанные с процессами, происходящими в твердых телах [10].

Таким образом, использование монохроматоров в EELS системах далеко не всегда является верным решением, а подходящий способ следует выбирать исходя из конечной цели анализа различными EELS-методами. Источник электронов на основе холодной автоэмиссионной пушки (CFEG) по-прежнему является наиболее привлекательным по совокупности параметров для методов просвечивающей электронной микроскопии, и в частности, EELS.

На практике, энергетическая разрешающая способность системы зависит не только от энергетической дисперсии электронов источника, но и от параметра стабильности напряжения микроскопа [8, 10], дисперсии самого спектрометра, а также паразитного электромагнитного поля. Кроме того, в литературе имеются данные, согласно которым характеристики системы с монохроматором деградируют из-за присутствия нестабильностей источника по энергии [85]. Эти нестабильности оказывают дурное воздействие на все типы источников электронов [103] в связи с чем, реальное энергетическое разрешение при стандартном использовании прибора может быть значительно хуже, чем собственные характеристики источников. Данные риски все еще необходимо учитывать при проведении экспериментов, хотя на сегодняшний день существует ряд программных методов коррекции такого дрейфа (или так называемой низкочастотной нестабильности), которые позволили получить значения энергетического разрешения при использовании катодов на базе холодных электронных пушек без монохроматоров до 0,27 эВ [9, 64]. Реализация высокоскоростного сбора данных также позволяет добиться некоторых

улучшений, позволяя отчасти нивелировать нестабильность энергии при проведении исследований на высокой частоте для полноценного использования доступного энергетического разрешения источника [10].

К сожалению, полноценной теории, связывающей параметры и характеристики источника с дисперсией электронов по энергии независимо от его типа (CFEG – холодный автоэмиссионный катод, эмиттер Шотки, подогреваемый катод [108]), материала (гексаборид лантана, нити на базе торированного вольфрама) и пространственной конфигурации (острый, планарный катоды) до сих пор не существует, тем не менее, имеется достаточно обширный пласт экспериментальных данных, позволяющий строить эмпирические зависимости с достаточной как для традиционного круга решаемых задач, так и проблем анализа фаз на границе раздела нанозерен (т. н. интерфейсах) точностью.

Тем не менее, именно дисперсия электронов по энергии является основной характеристикой источника, вносящей определяющий вклад в энергетическую разрешающую способность EELS системы в целом, а поиск решения задачи дальнейшего снижения дисперсии является критически важным для дальнейшего развития методов электронной микроскопии.

Таким образом, для дальнейшего увеличения разрешающей способности систем спектроскопии EEL необходима разработка автоэмиссионных катодов нового поколения, демонстрирующих более низкие значения вытягивающего напряжения при снижении ширины энергетического спектра эмиттированных электронов и сохранении (или росте) плотности эмиссионного тока.

Низкопороговая полевая эмиссия (НПЭ), несомненно, является некоторой формой индуцированной полем эмиссии, однако ее природа до сих пор не изучена. В последние годы феномен низкопороговой эмиссии из пленок на основе углерода привлекал особое внимание ученых, однако более ранние примеры полевой [79] и низкопороговой [15, 74] эмиссии из тонких диэлектрических пленок также включали явления, которые достаточно трудно обосновать. Явление низкопороговой полевой эмиссии является (при соответствующих условиях)

общим свойством тонких пленок (толщиной порядка 50-300 нм) широкого класса наноструктурированных материалов.

Согласно [59] существует несколько типов возможных структур для пленок такого сорта. Наиболее общий тип характеризуется наличием некоторого количества проводящих частиц в менее проводящей матрице, которая, по сути, представляет собой диэлектрик с утечками. В данных структурах существуют нитевидные проводящие каналы (или формируются путем активации) между подложкой и частицами, между самими частицами, а также между проводящей частицей вблизи поверхности и вакуумом [59].

Известно, что помимо пленок на углеродной основе наноструктурированные материалы, обладающие выраженной полевой эмиссией, включают: оксидные пленки и полупроводниковые включения на поверхностях электродов высоковольтного оборудования [74]; специально синтезированные композиционные материалы с небольшими проводящими или полупроводниковыми включениями, преднамеренно диспергированными в смолах, стеклах или других диэлектриках [15]; небольшие кластеры атомов золота, встроенные в матрицу аморфного углерода (a-C) [33].

Рассматриваемая в данном контексте гипотеза состоит в том, что полевая эмиссия из таких материалов связана с образованием внутри пленки (вблизи или непосредственно на границе раздела пленка / вакуум) проводящей наноструктуры, которая приводит к усилению поля, в результате чего значение локальной напряженности поля вблизи острия такой наноструктуры становится достаточным для запуска процесса автоэлектронной эмиссии. В некоторых случаях механизм эмиссии также может быть термоактивационным.

Разработка, реализация и применение в системах EEL источников электронов на базе низкопороговой эмиссии позволит добиться значительного снижения пороговых полей, приводя к дальнейшему увеличению эффективности данного класса приборов для целей исследования следовых концентраций химических веществ, а также анализа фазового состава с субнанометровым пространственным разрешением, что особенно актуально в сфере

металловедения, например, при проведении картирования состава карбидных фаз на интерфейсе зерен.

1.11 Выводы по Главе 1

1. Несмотря на достигнутый прогресс в решении задачи увеличения энергетической и временной разрешающей способности систем EEL, основным фактором, на фундаментальном уровне ограничивающим дальнейший рост энергетического разрешения системы является ширина энергетического спектра (дисперсия) электронов источника.

2. Ранее предпринимались попытки снижения дисперсии классического источника на базе электронной пушки с холодным катодом путем уменьшения значений тянущего напряжения (напряженности электрического поля в межэлектродном зазоре). Тем не менее, достигнутый результат обесценивается низкой яркостью источника в предложенном режиме работы, что не позволяет использовать его на практике для исследования спектра основных потерь, ограничивая сферу его потенциального применения лишь областью малых потерь. Реализация систем с монохроматорами также не позволяет окончательно решить данную проблему, поскольку несмотря на чрезвычайно низкую дисперсию результирующего пучка значения плотности тока значительно снижаются, кроме того, наблюдается его существенное уширение.

3. Задача создания нового типа источников электронов, характеризующегося высокой яркостью, значительным сроком службы и низкой дисперсией электронов для обеспечения дальнейшего роста энергетического и временного разрешения EEL систем становится одной из приоритетных.

4. Использование автоэмиссионных катодов в рентгеноспектральном микроанализе, где размер обычно определяется областью рассеяния электронов и при типичных ускоряющих напряжениях 20-30 кВ составляет единицы микрометров, позволяет, при повышении плотности потока электронов и достижении технического параметра стабильности по энергии, использовать характеристические потери энергии электронов. При этом электроны,

испытывающие неупругие потери практически не изменяют направление траектории. Это дает возможность, используя высокую степень фокусирования электронного пучка исследовать составы нановыделений даже на границе зерен. Анализ состава карбидных фаз на интерфейсе зерен чрезвычайно важен для металловедения.

5. Задача создания нового типа источников электронов, характеризующегося высокой яркостью, значительным сроком службы и низкой дисперсией электронов для обеспечения дальнейшего роста энергетического и временного разрешения, а также снижения порога детектирования (то есть минимальной атомной доли) при проведении исследований следовых концентраций химических элементов методами EELS, является одной из приоритетных.

6. В рамках диссертации эта задача решается путем разработки низкопороговых полевых катодов на базе пористого кремния, функционализированного углеродными наноструктурами с эффектом низкопороговой автоэлектронной эмиссии, которые позволяют получить значительные токи в макроскопических полях при значениях напряженности порядка 1 – 40 В/мкм, гораздо более низких, чем те, для которых обычно наблюдается холодная полевая эмиссия (5 – 10 В/нм).

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СИСТЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

2.1 Вводные замечания

Во второй главе производится теоретическое обоснование и анализ временной и энергетической разрешающей способности, а также минимального порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии EEL.

Первые разделы главы целиком посвящены вопросам энергетической разрешающей способности и связанным с ней проблемам квантовой эффективности регистрации; представлены характерные особенности и источники неопределенности детектирования рассеянных электронов, рассмотрена методика увеличения энергетического разрешения системы спектроскопии EEL за счет применения датчиков прямого считывания для снижения ширины пика нулевых потерь на полувысоте.

Четвертый раздел главы посвящен оценке отношения сигнал/шум и квантовой эффективности регистрации сигнала характеристических потерь энергии, представлены выражения для определения данных характеристик.

В пятом разделе главы рассмотрен вопрос теоретического обоснования увеличения временной разрешающей способности систем EELS за счет применения источников электронов с высокой яркостью пучка.

Шестой раздел содержит теоретическое обоснование снижения минимального порога детектирования следовых концентраций химических элементов.

В заключительном разделе рассматривается возможность увеличения энергетического разрешения за счет модификации существующих и создания новых источников электронов.

Выявлено, что существует линейная зависимость между тянущим напряжением (то есть разностью потенциалов между катодом и анодом) и дисперсией электронов источника по энергии.

Установлено, что рассмотренный в пятом разделе подход оказывается неэффективным в случае его применения к классическим электронным пушкам с холодными катодами, поскольку значения яркости данных источников являются недостаточными для анализа спектра основных потерь (спектра потерь энергии на возбуждение электронов из достаточно глубоких состояний атомов исследуемого образца и электронов вблизи уровня Ферми, т. е. локального окружения).

2.2 Особенности и источники неопределенности регистрации рассеянных электронов

Как уже было отмечено, в литературе имеются данные об успехах в области разработки систем спектроскопии потерь энергии электронов на базе датчиков прямого считывания, а также содержатся результаты их сравнения с датчиками косвенного обнаружения (сцинтилляторным, оптоволоконным и на базе ПЗС-матрицы) [28]. Был обнаружен некоторый рост измеряемой квантовой эффективности детектирования, комбинированного энергетического разрешения, а также энергетического «поля зрения» (т. е. диапазона измерений) непосредственно за счет использования прямого обнаружения.

Значительное преимущество в производительности, за счет использования технологии прямого считывания, обусловлено конструкцией датчиков. Классические детекторы, используемые для EELS (т. е. датчики непрямого считывания), обычно состоят из трех слоев: сцинтиллятора для преобразования электронов в фотоны, оптической связи (линзы или оптоволокно) и цифровой камеры (обычно CCD или CMOS). Эффект рассеяния электронов и фотонов внутри сцинтиллятора (как и обратное рассеяние электронов от волоконно-оптического кабеля) вызывает делокализацию сигнала, увеличивая функцию рассеяния точки (ФРТ) детектора, уменьшая, таким образом, разрешение [71]. Чтобы нивелировать влияние ФРТ датчика на результаты EELS-спектроскопии

высокого разрешения, необходимо использовать более крупный масштаб по энергии, что, в свою очередь, уменьшает диапазон измерений.

Тем не менее, данный подход не позволяет реализовать одновременное проведение картирования элементного состава, требующего значительного энергетического диапазона, и анализа типа химических связей, для осуществления которого необходимо наличие высокого разрешения по энергии. Кроме того, процесс сбора данных с помощью датчика непрямого считывания приводит к появлению сразу нескольких источников шумов, существование которых обусловлено механизмом электронного считывания с ПЗС-матрицы, а также статистикой генерации / сбора фотонов [28]. Первостепенной важностью обладает также сам источник электронов, параметры которого (в том числе плотность эмиссионного тока, вытягивающее напряжение, то есть разность потенциалов в межэлектродном зазоре, пороговое напряжение, а также высота потенциального барьера для выхода электронов с поверхности катода [10]) оказывают существенное влияние на разрешающую способность EELS. Хотя влияние данных шумов можно снизить путем увеличения продолжительности воздействия электронного пучка для получения спектров с достаточным соотношением сигнал/шум, исследование чувствительных образцов становится практически невозможным [31, 134], кроме того, результаты EELS анализа номинально стабильных материалов потенциально могут быть поставлены под сомнение. Для характеристики материалов и веществ на атомарном уровне, когда даже небольшое смещение образца становится проблемой, значительное увеличение продолжительности экспозиции оказывается невозможным, а упомянутые шумы, по сути, отрезают возможность проведения количественных исследований по методу EELS [107].

Влияние шумов, существование которых обусловлено использованием механизма непрямого считывания можно снизить путем разработки и внедрения так называемых датчиков прямого считывания, например, уже выпускаемых промышленностью коммерческих монолитных датчиков с активными пикселями

(MAPS), характеризующихся низким уровнем шума и позволяющих обеспечить некоторый рост разрешения для EELS методов.

MAPS-сенсор состоит из пассивирующего/электронного слоя, эпитаксиального слоя и подложки [28]. Когда падающие электроны проходят через слаболегированный эпитаксиальный слой, происходит генерация дополнительных электронно-дырочных пар, которые затем собираются для формирования сигнала. Использование технологии утончения подложки с обратной стороны позволяет электронам проходить с минимальной вероятностью обратного рассеяния, значительно уменьшая степень делокализации сигнала и способствуя росту разрешения датчика.

Таким образом, датчики прямого считывания позволяют увеличить соотношение сигнал/шум, а регистрируемый сигнал на каждый поступающий электрон оказывается достаточно велик по сравнению с собственным шумом сенсора. В сочетании с применением высокоскоростной КМОП-электроники это позволяет подсчитывать отдельные падающие электроны. Такой подсчет электронов, по существу, позволяет практически избавиться от электронного шума считывания и, таким образом, значительно улучшает характеристики сенсора [28].

Основной проблемой динамических *in situ* исследований определенных химических и физических процессов [28] по методу EELS является резкое снижение временного разрешения анализа в связи с достаточно низким соотношением сигнал/шум и хотя применение датчиков прямого считывания значительно снижает интенсивность шумов, вносимых непосредственно сенсором, на сегодняшний день остается нерешенной проблема снижения разрешающей способности EELS из-за неудовлетворительных характеристик источников электронов, способствующих росту дисперсии энергетических пиков.

2.3 Разрешающая способность по энергии и энергетический диапазон

Разрешающая способность по энергии EELS имеет решающее значение для анализа степени окисления и типа химических связей. Как уже было отмечено, некоторого увеличения энергетического разрешения можно достичь путем

использования датчиков прямого считывания. Для определения измеренного энергетического разрешения необходимо начать рассмотрение с собственной функции потерь энергии E_{LF} конкретного образца. Эта непрерывная функция сначала подвергается операции свертки с функцией распределения источника электронов по энергии (E_S), а затем, при попадании в детектор дискретизируется в соответствии с дисперсией детектора (эВ/канал). Затем полученный сигнал подвергается операции свертки с функцией распределения линии детектора (ФРЛ/LSF) (2.1)

$$R = E_{LF} * (E_S * LSF) = E_{LF} * ZLP, \quad (2.1)$$

где R – измеренный спектр, $*$ – символ операции свертки.

Из выражения (2.1) следует, что уникальная для каждого образца функция потерь энергии электронов (E_{LF}) размывается как шириной источника электронов по энергии (E_S), так и откликом детектора (хотя степень воздействия отклика сильно зависит от рабочей дисперсии детектора). При достаточно высоких (в относительном измерении, но всё еще небольших в единицах эВ/канал) значениях рабочей дисперсии, распределение электронов источника по энергии намного шире, чем дисперсия распределения сигнала между различными энергетическими каналами, таким образом, операция свертки с ФРЛ детектора практически не оказывает влияния на регистрируемый сигнал. Именно в данном пределе система EELS достигает максимального разрешения по энергии, которое не зависит от датчика, а определяется исключительно функцией распределения источника электронов по энергии, то есть E_S . При уменьшении рабочей дисперсии детектора, когда значения E_S становятся сравнимы с величиной энергии на канал детектора (эВ/канал), эффект распределения сигнала между различными энергетическими каналами начинает влиять на разрешающую способность по энергии, что в конечном счете приведет к ее полному ограничению.

Тем не менее, поскольку использование более низких значений рабочей дисперсии способствуют увеличению энергетического диапазона измерений и росту отношения сигнал/шум (так как то же количество электронов, что и в случае высоких значений рабочей дисперсии, распределяется по меньшему

количеству каналов, что приводит к росту числа отсчетов на канал) достаточно часто бывает выгодно работать в этом ограниченном детектором режиме.

В том случае, когда неупругое рассеяние не наблюдается (то есть потери энергии отсутствуют), E_{LF} в формуле (2.1) принимает вид дельта-функции, а выражение в скобках оказывается измеряемым экспериментально пиком нулевых потерь (ZLP), регистрируемым с учетом выбранных параметров детектора.

Именно эта экспериментально измеренная функция, зависящая от дисперсии, определяет энергетическое разрешение EELS, однако в связи с изменениями углового распределения электронов, попадающих в спектрометр при ненулевых потерях энергии (неупругое рассеяние), это соотношение является лишь приблизительным. Тем не менее, именно ширина ZLP на полувысоте (FWHM) служит обобщенной мерой энергетического разрешения системы.

В качестве примера использования датчиков прямого детектирования для увеличения энергетического разрешения EELS можно привести работу [28], где были проведены измерения ZLP с использованием датчика прямого детектирования, работавшего при выбранной дисперсии 0,5 и 0,125 эВ/канал, соответственно. Для сравнения авторами были также получены данные по ZLP, зарегистрированные с применением сенсора непрямого детектирования, функционировавшего с эквивалентной дисперсией и эквивалентным диапазоном измерений по энергии (FOV). Дисперсия электронов источника по энергии поддерживалась постоянной на уровне 0,6 эВ (данные измерения были проведены с использованием датчика прямого детектирования при значениях дисперсии 0,05 эВ/канал). Ширина на полувысоте для каждого пика нулевых потерь, полученного с помощью датчика непрямого детектирования оказалась выше, чем измеренный ранее разброс по энергии электронов источника, что указывает на снижение энергетической разрешающей способности, обусловленное влиянием детектора.

Необходимо отметить, что зарегистрированные с использованием датчика прямого детектирования значения ширины на полувысоте пика нулевых потерь оказываются даже ниже энергетического разрешения (дисперсии) источника электронов, что невозможно физически, поскольку максимально допустимое

энергетическое разрешение EELS определяется именно дисперсией источника электронов, кроме того, не может составлять менее 2-3 величин рабочей дисперсии (из-за соображений, связанных с механизмом дискретизации и ее частоты). Значения FWHM ZLP ниже минимально возможного разрешения системы, зарегистрированные авторами статьи с использованием датчика прямого детектирования являются результатом пикселизации и наложения спектров, которые повышают резкость дискретно записанного спектра [28].

При работе в режиме более низкой дисперсии (0,5 эВ/канал) и широкого диапазона измерений ширина на полувысоте ZLP системы с датчиком прямого детектирования составляет 1/3 от FWHM для датчика непрямого считывания. Рост дисперсии, очевидно, приводит к снижению разницы, тем не менее, использование датчика прямого детектирования по-прежнему позволяет добиться некоторого роста энергетической разрешающей способности.

Из выражения (2.1) следует, что изменение дисперсии выбранной в работе [28] модели датчика непрямого детектирования для обеспечения соответствия с диапазоном по энергии выбранного датчика прямого детектирования приводит к снижению измеренных величин энергетического разрешения. Сравнение датчиков при условии постоянного (500 эВ) диапазона измерений (который определяется как произведение количества отображаемых пикселей на дисперсию) показывает, что ширина ZLP на полувысоте для системы с прямым детектированием составляет 1/2 от соответствующей величины для датчика непрямого детектирования. При увеличении диапазона измерений по энергии до 2 кэВ FWHM ZLP датчика прямого детектирования составляет уже 1/6 значения для датчика непрямого детектирования.

Альтернативным методом оценки энергетической разрешающей способности является использование преобразования Фурье применительно к ZLP для получения модуляционной передаточной функции (МПФ) МПФ представляет собой амплитудный отклик системы (то есть источника и датчика) на синусоидальные сигналы с изменяющейся энергетической частотой (f) в единицах эВ⁻¹; для идеальной системы МПФ имеет форму прямой линии, параллельной оси

абсцисс. Согласно приведенным в [28] данным, модуляционная передаточная функция (МТФ / МПФ) системы, использующей датчик прямого детектирования при значении дисперсии 0,5 эВ/канал, превосходит МПФ для датчика непрямого преобразования, работающего в режиме дисперсии 0,25 эВ/канал и сравнима с МПФ системы непрямого детектирования при дисперсии, составляющей 0,125 эВ/канал. При этом, для сравнимых характеристик по энергетической разрешающей способности, наблюдается превосходство системы с прямым считыванием над датчиком с непрямым детектированием в 8 раз (по энергетическому диапазону измерений) [28].

Таким образом, при работе с эквивалентным энергетическим диапазоном использование датчиков прямого преобразования способно обеспечить значительное увеличение энергетического разрешения.

Необходимо отметить, что хотя данные в работе [28] были получены с использованием классического источника электронов (пушки с катодом Шотки), дисперсия которого (ΔE_0) составила 0,6 эВ, достаточно резкая ФРТ и уменьшенный размер пикселя системы с датчиком прямого считывания дают преимущества независимо от типа источника электронов. Действительно, при работе в режиме высокой дисперсии (или узкого диапазона по энергии), энергетическое разрешение ограничено источником электронов.

Как уже было отмечено, по мере снижения дисперсии и роста диапазона измерений разрешающая способность, обеспечиваемая датчиком непрямого детектирования, резко ухудшается из-за эффекта распределения сигнала между каналами. Напротив, разрешение системы с датчиком прямого детектирования остается близким к значению ΔE_0 в гораздо более широком диапазоне измерений по энергии. Датчик прямого детектирования обеспечивает существенный прирост как с точки зрения энергетической разрешающей способности, так и диапазона измерений по энергии, точные значения которого зависят от предполагаемых областей применения (то есть требуемого разрешения и диапазона измерений).

Тем не менее, дисперсия электронов источника по энергии по-прежнему является основным ограничивающим фактором роста энергетического

разрешения при работе с EELS системами, использование датчиков прямого детектирования лишь позволяет приблизиться к физическому пределу данного метода.

2.4 Отношение сигнал/шум и квантовая эффективность регистрации сигнала

Чрезвычайно важно проводить оценку значений отношения сигнал/шум (ОСШ) и квантовой эффективности регистрации сигнала (КЭР) системы в целом, в случае если необходимо ограничить дозу электронов, поступающих к образцам, чувствительным к облучению, или минимизировать временное разрешение динамических EELS исследований для проведения *in situ* анализа.

Отношение сигнал/шум можно определить как среднее количество первичных электронов на канал энергии (N), отнесенное к величине среднеквадратического отклонения сигнала за вычетом фона, для равномерно спадающей (степенной) области спектра. Отсюда, существует минимальный уровень шума, который необходимо «преодолеть» пороговому EELS сигналу для того, чтобы быть детектированным.

Такой спектральный шум состоит из нескольких компонентов, а именно, дробового шума, шума усиления, шума считывания и шума Фано [30, 82]. Существование дробового шума обусловлено статистикой подсчета электронов. Дробовой шум может быть представлен в виде $N^{1/2}$. Шум усиления связан с небольшими различиями в усилении между каналами (или ошибками в коррекции такого усиления) и может быть представлен в виде линейной зависимости (νN) с коэффициентом пропорциональности ν . Шум считывания (n_r) ввиду многокомпонентной природы не зависит от числа электронов и, таким образом, налагается на каждый спектр. Для простоты модели шум Фано, который проявляется из-за наличия отклонений в считывании сигналов от каждого из первичных электронов, считается пропорциональным дробовому шуму). Его количественная оценка производится с использованием так называемого фактора Фано (F). Для систем с датчиками непрямого детектирования F связывают [28] с процессом сбора и генерации фотонов, а для приборов с датчиками прямого детектирования F обусловлен генерации электронно-дырочных пар (шум Ландау).

Путем объединения всех перечисленных компонент получим суммарное выражение для определения отношения сигнал/шум в виде (2.2)

$$SNR = \frac{N}{\sigma} = \frac{N}{\sqrt{\frac{N}{s^2} + (vN)^2 + mn_r^2 + \frac{NF}{s^2}}}, \quad (2.2)$$

где m – количество обработанных кадров. Поскольку дробовой шум и шум Фано возникают еще до непосредственного обнаружения сигнала, ФРТ каждого из датчиков позволяют частично сгладить эти отклонения, что приводит к снижению измеряемого уровня шума. Для проведения исчерпывающего описания данного эффекта потребовалось бы осуществить операцию свертки дробового шума и шума Фано с ФРТ датчиков, однако для простоты рассмотрения в качестве описывающего эффект снижения шума согласно [28], здесь используется параметр s . Для идеального датчика величина $s = 1$, а для детектора с $s > 1$ характерно среднее «смешение» сигнала между каналами (общим числом s).

Для расчетов было использовано экспериментально полученное в работе [28] значение величины шума считывания. Для датчика прямого детектирования величина F была принята равной нулю, поскольку реализованный в таких устройствах непосредственный счет электронов устраняет данный источник шума. Для датчика непрямого детектирования было использовано значение, полученное в [53]. Вслед за [28] значения s и v были выбраны таким образом, чтобы минимизировать отклонение расчетной кривой от экспериментальных данных. Установлено, что для умеренных доз электронов (N до 10^2) преобладает дробовой шум, а отношение сигнал/шум можно приближенно представить в виде $\sqrt{Ns^2/(1+F)}$. В данном режиме система с датчиком непрямого считывания демонстрирует более высокое отношение сигнал/шум, чем система с датчиком прямого детектирования из-за большего коэффициента сглаживания дробового шума ($s = 1,95$ для непрямого считывания против $s = 1,03$ для прямого).

При более низких дозах электронов наблюдается снижение дробового шума, а относительный вес шума считывания, напротив, растет. В пределе, при $N = 0$, то есть в режиме считывания, ограниченного шумом считывания

выражение для отношения сигнал/шум можно представить в виде $\frac{N}{\sqrt{mn_r}}$. В работе [28] была произведена экспериментальная оценка ОСШ как для систем с прямым, так и непрямым детектированием. Вертикальный биннинг в случае датчика непрямого считывания составил 1 и 130 (более высокие значения, хоть и приводят к росту шума усиления, снижают шум считывания и продолжительность эксперимента, в связи с чем являются более предпочтительными для проведения считывания на высокой скорости при сравнительно низкой дозе электронов; низкие значения биннинга, напротив, актуальны при проведении исследований с высокими дозами электронов).

Учитывая, что переход ОСШ от формы $SNR \sim \sqrt{N}$ к $SNR \sim N$ происходит при дозах электронов, где шум считывания оказывается равен дробовому, т. е. при значениях $N =$ дозу, где шум считывания равен дробовому шуму, переходы происходят при $N = 0,025, 0,19$ и 14 е/канал для датчика прямого считывания и, датчика непрямого считывания при биннинге 130 и 1 соответственно. Экспериментальные подтверждения такого перехода для датчиков непрямого считывания получены авторами [28], однако для датчика прямого считывания, такие данные с учетом выбранного диапазона (на протяжении которого ОСШ датчика остается ограничено дробовым шумом).

При высоких значениях N доминирующим фактором становится шум усиления, а величина ОСШ приближается к своему предельному значению $1/v$, также наблюдается выравнивание отношения сигнал/шум между датчиками обоих типов. Экспериментальные данные, полученные в [28] позволяют установить значение N , при котором шум усиления равен оказывается дробовому шуму, оно составляет $1,7 \times 10^6$ для датчика непрямого считывания при биннинге 1; $8,5 \times 10^5$ для датчика прямого преобразования; $6,9 \times 10^4$ для датчика непрямого считывания при биннинге 130.

В приведенном рассмотрении не учитывается влияние шума, с которым снимаются эталонные изображения. Авторы [28] считают его пренебрежимо малым, однако сколь-нибудь значительные его величины приведут к резкому

снижению разрешающей способности систем с прямым считыванием в связи с высоким количеством кадров, которые необходимо аккумулировать датчику прямого считывания для построения изображения для высоких значений N . Таким образом, эффект насыщения при высоких N является прямым следствием наличия шума в эталонных изображениях, что свидетельствует о наличии существенных ограничений данного метода увеличения энергетического разрешения EELS.

Из экспериментальных данных, полученных в [28] следует, что снижение шума считывания, фактора Фано и коэффициента пропорциональности шума усиления по сравнению с датчиком непрямого считывания (биннинг 130), может способствовать улучшению качества спектров EELS. Для оценки данного эффекта необходимо ввести понятие квантовой эффективности регистрации (КЭР) в виде $DQE = SNR^2 / SNR_{IN}^2$, где SNR_{IN} – ОСШ на входе в детектор, а SNR – ОСШ на выходе. В случае идеального детектора КЭР = 1, однако в действительности значение квантовой эффективности регистрации всегда меньше 1.

Оценки КЭР датчиков прямого считывания и их сравнение с системами непрямого детектирования ранее проводились группами исследователей в области биофизики и физики детекторов [28]. В рамках данной работы вслед за [28] используется эвристическая методология, которая обычно применяется для анализа EELS. Рассматриваемый подход, менее приспособленный для проведения количественных оценок, чем частотный формализм, позволяет свести МПФ детектора до однозначного параметра, использование которого дает возможность не учитывать различия спектральных распределений каждого источника шума в отдельности. Использование данного метода обеспечивает ряд преимуществ, позволяя представить КЭР как функцию количества электронов, что актуально для EELS, определить параметр КЭР непосредственно из данных EELS, оценить влияние различных источников шума, сравнительно легко идентифицировать их и провести корректное сравнение характеристик датчиков разных типов.

Здесь ОСШ на входе в детектор определяется как ОСШ идеального датчика с соответствующим сглаживанием дробового шума ($SNR_{IN} = s\sqrt{N}$ [64]). Параметр s по-прежнему отвечает за механизм сглаживания шума ФРТ детектора, точно так

же, как было описано выше. Используя выражение (2.2), КЭР датчика непрямого считывания можно представить в виде (2.3):

$$DQE = \frac{N}{\sigma^2 s^2} = \left(1 + F + s^2 \left[\frac{mn_r^2}{N} + \nu^2 N \right] \right)^{-1}. \quad (2.3)$$

Для проведения анализа и оценки КЭР датчика прямого считывания помимо уже указанных характеристик необходимо учитывать также потери носителей заряда при подсчете. В работе [28] в качестве примера используется алгоритм подсчета коммерчески доступного датчика Gatan K2 Summit, для которого значение квантовой эффективности (QE) составляет 87%, поскольку 13% электронов «проходят через датчик, не будучи обнаруженными» [28]. Необходимо также учитывать, что два электрона, поступающие на одну и ту же область сенсора за один период считывания, оказываются неотличимыми друг от друга, что приводит к возникновению так называемых «случайных потерь» при высоких величинах дозы электронов [28].

На основании данных соображений, величина ОСШ датчика прямого считывания на входе может быть представлена как ОСШ идеального датчика без потерь подсчета, то есть $SNR_{IN} = s\sqrt{N/QE(1-CL)}$, где CL – оценочный параметр «случайных потерь» в зависимости от величины мощности дозы [28]. Конечный результат отличается от полученного для датчиков непрямого считывания выражения коэффициентом 0,82 в правой части. Таким образом, в случае датчиков прямого детектирования, снижение шума считывания (n_r), фактора Фано (F) и коэффициента пропорциональности шума усиления (ν) приводит увеличению квантовой эффективности регистрации для всего диапазона количества первичных электронов (N).

В частности, снижение шума считывания приводит к увеличению КЭР вплоть до $N = 0,1$ для датчиков прямого считывания, а из-за шума Фано, датчик непрямого считывания не в состоянии достигнуть соответствующих величин квантовой эффективности регистрации даже при $N = 0,4$.

2.5 Временная разрешающая способность систем спектроскопии EEL

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов – чрезвычайно важный метод определения характеристик многослойных оксидных гетероструктур, для которых даже незначительные изменения локальной валентности и стехиометрического состава оказывают существенное влияние на физические свойства и характеристики материалов данного типа и приборов на их основе. По сравнению с мягким конденсированным веществом (полимеры, коллоидные системы, жидкие кристаллы и т.д.) оксиды относительно устойчивы к воздействию электронного пучка, однако эффекты, связанные с вызванной данным воздействием деградацией электронной и физической структуры образцов по-прежнему могут иметь место [31, 134]. Необходимо также подчеркнуть особую важность поддержания высокого пространственного разрешения EELS-метода, в связи с чем необходимо сокращать время сбора данных при построении спектральных изображений как для снижения вероятности случайного смещения образцов, так и их повреждения.

Ранее было продемонстрировано, что достаточно узкий ZLP системы обеспечивает улучшение соотношения энергетического разрешения и энергетического диапазона, а реализуемый механизм непосредственного счета электронов (в случае применения датчика прямого считывания) значительно улучшает КЭР для всего диапазона мощности доз электронов. В качестве примера можно привести результаты исследования гетероструктуры $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ с низкой продолжительностью получения данных (не более 5 мс), проведенные в работе [28] с использованием датчика прямого считывания Gatan K2 Summit, применение которого позволило осуществить ускоренные измерения спектрального изображения и исследования тонкой структуры в режиме низкой дисперсии (0,5 эВ/канал) с энергетическим разрешением, сравнимым с достигнутым путем реализации системы на базе датчика непрямого считывания, оптимизированного для работы с низким диапазоном и высоким разрешением по энергии (рабочая дисперсия 0,125 эВ/канал). При этом энергетическое разрешение системы с датчиком прямого

считывания значительно превосходило соответствующую характеристику системы с датчиком непрямого считывания, настроенным для обеспечения функционирования в режиме широкого диапазона по энергии (1,0 эВ/канал).

Данный рост эффективности позволит производить полную спектроскопическую характеризацию образцов при значительно более низких мощностях дозы электронов, что особенно важно для чувствительных к облучению электронами образцом, таких как биологические образцы и уже упомянутые мягкие конденсированные среды.

Различия в квантовой эффективности регистрации датчиков обусловлены как дозой электронов, так и энергетической частотой сигнала. Для оценки эффективности решения задач картирования элементного состава актуальным является КЭР с нулевой энергетической частотой, поскольку подразумевается использование достаточно широких пред- и пост-краевых энергетических окон. Для систем спектроскопии энергетических потерь электронов вблизи края поглощения (ELNES) особую важность приобретает разрешающая способность по энергии, поэтому более чем уместным является использование высокочастотного КЭР. Согласно работе Де Рюйтера [26] для описания зависимости КЭР от энергетической частоты уравнение (2.3) можно обобщить и представить в следующем виде (2.4):

$$DQE(f, N) = \frac{MTF(f)^2}{NTF(f)^2 \times (1+F) + \frac{mn^2}{N} + v^2 N}, \quad (2.4)$$

где $NTF(f)$ – это нормированная передаточная функция шума, так что что $NTF(0) = 1$ [53]. Предполагается, что для функционирующего в режиме счета зарядов датчика прямого считывания NTF равна единице, что согласно результатам [53] является хорошим приближением для низких мощностей дозы. Согласно [28] для датчика непрямого считывания NTF рассчитывается как преобразование Фурье, примененное к извлеченной функции распределения линии.

Согласно данным, приведенным в работе [28], результат сравнения датчиков прямого и непрямого детектирования с точки зрения минимально

необходимой дозы электронов в зависимости от спектральной скорости и энергетической частоты с фиксированным контрастом вблизи края поглощения при условии, что среднее количество первичных электронов на канал не превышает 10, показывает: для картирования элементного состава минимальная доза в режиме снятия со скоростью 400 спектров/с в 3,2 раза превышает требуемую при работе с датчиком прямого детектирования, а для реализации ELNES-метода – в 5,2 раза.

Обеспечиваемый использованием датчика прямого считывания эффект снижения минимально необходимой дозы электронов, позволит применять EELS-спектроскопию для анализа широкого диапазона материалов (в том числе мягких конденсированных сред и приборов на их основе), на сегодняшний день считающимися слишком чувствительными для исследований данной группой методов.

Вопрос увеличения временной разрешающей способности Δt EELS-методов также является актуальным, в первую очередь для динамического анализа. Согласно [28] справедливо (2.5)

$$\Delta t = \frac{k^2}{JC^2\varepsilon(DQE)}, \quad (2.5)$$

где J – плотность тока первичных электронов в пучке, поступающем к детектору, C – отношение сигнала к фону, ε – эффективность считывания сигнала, $k \approx 5$ – постоянная Роуза, использование датчика прямого детектирования позволит снизить Δt в 2,2 раза в режиме картирования элементного состава и в 3,6 раз для систем спектроскопии потерь энергии электронов вблизи края поглощения. Кроме того, задержка при считывании с использованием ПЗС-метода, реализованного в датчиках непрямого считывания, которую также необходимо учитывать составляет 0,78 мс.

Подобное увеличение КЭР, достижимое путем использования датчиков прямого считывания позволит упростить процесс проведения динамических исследований быстро текущих физических и химических процессов,

продолжительность прохождения которых на сегодняшний день остается слишком краткой для применения классических EELS методов.

Чрезвычайно актуальной является также проблема анализа следовых концентраций веществ. Увеличенные благодаря применению датчиков прямого считывания значения КЭР, способствуют снижению минимальных детектируемых концентраций атомных фракций ($MAF \sim \varepsilon^{-1/2} DQE^{-1/2}$ [32, 59]). При использовании скорости картирования 400 спектров/с снижение МАФ составит до 40% по сравнению с использованием датчика непрямого считывания. Применение датчика прямого считывания также может привести к увеличению эффективности анализа тонкой структуры спектров вблизи края поглощения.

2.6 Количественные исследования концентрации химических элементов и минимальный порог детектирования.

Для эффективных количественных исследований концентрации химических элементов в конкретном образце требуется производить измерения и анализ положения и интенсивности характеристических полос (краев) поглощения (ионизации). В зависимости от элемента значения энергии связи электронов из внутренних атомных оболочек отличаются на сотни электронвольт (по сравнению, например, с десятками электронвольт в случае формирования соединений).

Наиболее простым способом реализации таких исследований является проведение измерений интегральной интенсивности сигнала характеристических потерь с учетом влияния на него со стороны плазмонного и других типов рассеяния на внешних электронных оболочках. Подобный метод более точен, чем регистрация высоты края поглощения в связи с существованием вблизи него тонкой структуры, которая в свою очередь зависит от большого числа факторов, в том числе локального структурного и химического окружения исследуемой области.

В случае если концентрация искомого элемента оказывается низкой, точность определения сечения рассеяния ионизации оказывается тем более важна.

Поступающие к поверхности исследуемого образца электроны могут испытывать акты упругого, плазмонного и ионизационного (на внутренних электронных оболочках) рассеяния, в связи с чем полный анализ результирующих спектров оказывается затруднен (Приложение А). Тем не менее используя ряд приближений, можно получить сравнительно простые выражения для проведения анализа и оценки разрешающей способности EEL систем.

Если в качестве исходного предположения допустить, что при взаимодействии поступающих электронов с образцом наблюдаются исключительно процессы, обусловленные ионизацией внутренних оболочек, то выражение для интегральной интенсивности рассеяния на К – оболочке определённого элемента примет вид (2.6):

$$I_K^1 = I_0 \frac{t}{\lambda_K} = NI_0\sigma_K, \quad (2.6)$$

где λ_K – средняя длина свободного пробега электрона, σ_K – интегральное сечение рассеяния, I_0 – интенсивность нулевых потерь, N – поверхностная концентрация атомов искомого элемента в образце, численно равная произведению его концентрации на толщину объекта (t). В случае если регистрация рассеянных электронов производится до некоторого угла сбора β , а интегрирование интенсивности по энергии осуществляется в некотором диапазоне Δ (а не по всем возможным значениям), то выражение (2.6) примет вид (2.7):

$$I_K^1(\beta, \Delta) = NI_0\sigma_K(\beta, \Delta), \quad (2.7)$$

где $\sigma_K(\beta, \Delta)$ – частичное сечение рассеяния характеристических потерь в энергетическом диапазоне Δ от порога ионизации и угловом диапазоне от 0 до β .

Наличие эффекта упругого рассеяния приводит к тому, что часть рассеянных неупруго (как по плазмонному механизму, так и путем ионизации) электронов отклоняется от первоначальной траектории и не регистрируется в связи с конечным значением угла сбора β . В первом приближении доля отсеянных таким образом электронов достаточно мала, одинакова для всех механизмов рассеяния. В этом случае интегральная интенсивность характеристических потерь может быть представлена в виде (2.8):

$$I_K^1(\beta, \Delta) \approx NI_0(\beta)\sigma_K(\beta, \Delta), \quad (2.8)$$

где $I_0(\beta)$ – наблюдаемая (истинная) интегральная интенсивность нулевых потерь. Как уже было отмечено, выражение (2.8) справедливо для однократного рассеяния.

Для проведения количественных оценок в рассмотрение необходимо включить также многократные потери энергии на неупругое рассеяние (как плазмонное, так и характеристическое).

Влияние плазмонного рассеяния на результирующий спектр заключается в перераспределении интенсивности сигнала в сторону более высоких энергий (то есть дальше от наблюдаемого пика нулевых потерь и края характеристического поглощения). В действительности далеко не все рассеянные по плазмонному механизму электроны оказывают воздействие на характеристический спектр в соответствующем диапазоне интегрирования. Для упрощения дальнейшего рассмотрения будем считать, что в заданном энергетическом диапазоне Δ все первичные носители заряда, подвергшиеся рассеянию на валентных (слабо связанных с ядром) электронах, испытывают также характеристическое рассеяние на электронах из внутренних оболочек (в энергетическом «окне» той же ширины) [32]. В таком случае, интегральный характеристический сигнал с учетом многократного рассеяния можно представить в виде (2.9):

$$I_K(\beta, \Delta) \approx NI(\beta, \Delta)\sigma_K(\beta, \Delta), \quad (2.9)$$

где $I(\beta, \Delta)$ – интенсивность низкоэнергетических потерь (плазмонный механизм и нулевые потери), проинтегрированная до энергии $E = \Delta$.

Необходимо отметить, что, хотя выражения (2.8) и (2.9) позволяют напрямую получить значение для поверхностной плотности (и, следовательно, концентрации) требуемого элемента, в практических целях чаще используют атомное отношение двух химических элементов (a и b). При условии использования того же диапазона интегрирования (Δ) для характеристического поглощения a и b , получим (2.10):

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_{Ka}(\beta, \Delta)\sigma_{jb}(\beta, \Delta)}{I_{jb}(\beta, \Delta)\sigma_{Ka}(\beta, \Delta)}. \quad (2.10)$$

В (2.10) индекс оболочки j может отличаться от K : так, согласно [32] K -зоны поглощения лучше подходят для характеристики легких ($Z < 15$) элементов, а L - и M -зоны – для элементов с более высоким атомным номером.

При использовании вычислительных ресурсов с целью проведения процедуры обратной свертки для удаления сигнала от многократного рассеяния из общего спектра, согласно (2.10) можно получить следующее выражение атомного отношения (2.11):

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_{Ka}^1(\beta, \Delta_a) \sigma_{jb}(\beta, \Delta_b)}{I_{jb}^1(\beta, \Delta_b) \sigma_{Ka}(\beta, \Delta_a)}. \quad (2.11)$$

Основным преимуществом такого подхода является возможность использования своего энергетического окна для каждого из элементов ($\Delta_a \neq \Delta_b$) – большой диапазон позволяет сохранить отношение сигнал-шум (ОСШ) на приемлемом уровне для высоких значений энергетических потерь, где обычно [32] наблюдается его снижение.

Поскольку абсолютное значение сечения рассеяния ионизации внутренних оболочек невелико, характеристические потери спектр характеристических потерь формируется сравнительно небольшим числом электронов.

Далее будет рассмотрено влияние различных параметров EEL-системы на эффективность регистрации небольшого количества атомов примеси (значение поверхностной плотности – N) в матрице, характеризующейся поверхностной плотностью атомов $N_t \gg N$. Здесь и далее интенсивность рассеяния соответствует количеству рассеянных электронов, а плотность потока электронов (или полученная за время проведения эксперимента τ доза), то есть величина, используемая для оценки радиационных повреждений органических материалов и устанавливающая фундаментальное ограничение на продолжительность опыта τ , измеряется в кулонах на единицу площади.

Используя в качестве исходного выражение (2.9) для интенсивности сигнала характеристических потерь можно записать (2.12):

$$I_K \approx NI(\beta, \Delta) \sigma_K(\beta, \Delta), \quad (2.12)$$

где $\sigma_k(\beta, \Delta)$ – соответствующее рассматриваемому элементу сечение рассеяния, $I(\beta, \Delta)$ – интенсивность низкоэнергетических потерь. При условии что энергетический диапазон Δ , в котором ведется интегрирование, содержит большую часть электронов, проходящих через собирающую апертуру, которая, тем не менее достаточно мала, чтобы отсеять большинство упруго рассеянных электронов, $I(\beta, \Delta)$ можно представить в виде (2.13):

$$I(\beta, \Delta) \approx (I/e)\tau e^{(-t/\lambda_e)} = (\pi/4)d^2(D/e)e^{(-t/\lambda_e)}, \quad (2.13)$$

где λ_e – средняя длина свободного пробега электрона (для случая упругого рассеяния), e – заряд электрона, t – толщина образца, d – диаметр электронного зонда, I – сила тока в зонде, D – плотность потока электронов (доза, полученная за время проведения эксперимента τ).

Эгертон в работе [32] отмечает, что для малых значений энергетического диапазона Δ в выражение (2.13) потребуется внести компонент вида $\exp(-t/\lambda_i)$, где λ_i – средняя длина свободного пробега для случая неупругого рассеяния.

Выражение вида (2.12) может быть записано и для интегральной интенсивности фонового сигнала I_b (в том числе хвостов низкоэнергетического рассеяния [32] и сигнала, обусловленного рассеянием на атомах матрицы), искажающего полосу фундаментального поглощения. Так, справедливо (2.14):

$$I_b \approx N_t I(\beta, \Delta) \sigma_b(\beta, \Delta), \quad (2.14)$$

где $\sigma_b(\beta, \Delta)$ – сечение рассеяния всех сопровождающихся потерей энергии процессов, имеющих место в матрице и вносящих вклад в фон.

Согласно [32] и [28] отношение сигнал-шум EEL-системы можно представить в виде (2.15):

$$\text{SNR} = (\text{DQE})^{1/2} I_K / (I_K + hI_b)^{1/2} \approx (\text{DQE})^{1/2} I_K (hI_b)^{-1/2}, \quad (2.15)$$

где SNR – отношение сигнал-шум EEL системы, DQE – квантовая эффективность системы регистрации сигнала [28], $h \approx 5$ – множитель, отвечающий за статистическую ошибку, существование которой связано с вычитанием из исходного спектра экстраполированного фона [28]. На основе полученных выражений (2.12), (2.14), (2.15) можно представить атомную долю искомого элемента в виде (2.16):

$$f = \frac{N}{N_t} = \frac{\text{SNR}}{\sigma_K(\beta, \Delta)} \left(\frac{h\sigma_b(\beta, \Delta)}{N_t I(\beta, \Delta)} \right)^{1/2} (\text{DQE})^{-1/2}. \quad (2.16)$$

При условии $\text{SNR} = 3$ (то есть в случае, если доверительная вероятность обнаружения элемента составляет 98% [32]) и используя полученное выражение для интенсивности низкоэнергетических потерь (2.13) минимальную детектируемую атомную долю можно представить в виде (2.17):

$$\text{MAF} = f_{\min} = \frac{3}{\sigma_K(\beta, \Delta)} \left(\frac{1.1}{d} \right) \left(\frac{h\sigma_b(\beta, \Delta)}{(\text{DQE})N_t(D/e)} \right)^{1/2} e^{\frac{t}{2\lambda_e}}. \quad (2.17)$$

Если исследуемый образец достаточно однородный, при детектировании низких концентраций веществ предпочтительно использование электронного зонда большего диаметра (для фиксированного значения дозы излучения D), поскольку в таком случае индуцированные излучением повреждения материала распределяются по значительной площади, позволяя использовать более высокие значения плотности тока или продолжительности эксперимента.

В свою очередь, минимально детектируемое количество атомов, то есть $\text{MDN} = (\pi/4) d^2 f_{\min} N_t$ можно представить в виде (2.18):

$$\text{MDN} = \frac{\pi}{4} d^2 f_{\min} N_t \approx \frac{2.7d}{\sigma_K(\beta, \Delta)} \left(\frac{hN_t\sigma_b(\beta, \Delta)}{(\text{DQE})(D/e)} \right)^{1/2} e^{\frac{t}{2\lambda_e}}. \quad (2.18)$$

Здесь, для фиксированного значения дозы излучения D предпочтительнее использование узкого электронного зонда.

Таким образом, использование датчиков прямого детектирования способствуют снижению минимальных детектируемых концентраций атомных фракций ($\text{MAF} \sim \varepsilon^{-1/2} \text{DQE}^{-1/2}$) При использовании скорости картирования 400 спектров/с снижение MAF составит до 40% по сравнению с использованием датчика непрямого считывания. Применение датчика прямого считывания также может привести к увеличению эффективности анализа тонкой структуры спектров вблизи края поглощения.

2.7 Теоретическое обоснование увеличения разрешающей способности систем спектроскопии EEL за счет модификации существующих и создания новых источников электронов

Согласно современным теоретическим представлениям [28], дисперсия носителей заряда (а значит, ширина функции ZLP и энергетическое разрешение системы) зависит от значения вытягивающего напряжения V_e конкретной автоэмиссионной катодной пушки, при этом наблюдается подтвержденное экспериментально и теоретически снижение ширины пика нулевых потерь при уменьшении V_e [39, 47, 67]. Одновременно происходит резкое падение значений плотности эмиссионного тока электронов, выходящих с поверхности катода, что в свою очередь сопровождается уменьшением яркости электронной пушки, и приводит к снижению отношения сигнал шум и разрешающей способности (энергетической, пространственной и временной) системы в целом. В качестве примера успешного решения задачи увеличения энергетического разрешения системы спектроскопии EEL путем модификации источника носителей заряда можно привести эксперимент над ТЕМ установкой (Hitachi, HF-3000) проведенный в работе [10]. Эксперимент, поставленный для классической электронной пушки на базе автоэмиссионного катода, показывает, что при использовании значения тянущего напряжения 3,8 кэВ и соответствующей ему величине эмиссионного тока (8,5 пА) наблюдается снижение ширины пика нулевых потерь на полувысоте до величины 0,23 эВ ($\Delta = 0,04$ эВ), общее время экспозиции составило 0,36 с.

При этом было обнаружено [10], что дисперсия пика нулевых потерь энергии линейно зависит от тянущего напряжения конкретной катодной автоэмиссионной пушки. Действительно, согласно [10] увеличение напряжения (т. е. разности потенциалов между катодом и анодом) приводит к пропорциональному росту ширины ZLP на полувысоте, значение которой, как уже упоминалось, служит мерой энергетического разрешения системы в целом.

Тем не менее несмотря на то, что выбранные параметры установки позволяют добиться роста разрешающей способности системы по энергии,

величина эмиссионного тока, составляющая 8,5 пА (а значит, яркость источника электронов) очевидно представляется недостаточной для проведения экспериментальных исследований реальных материалов в связи с невозможностью детектировать сигналы, характеризующиеся незначительной интенсивностью. Проведенные измерения значений FWHM для ZLP, полученных с использованием более высоких значений тянущего напряжения (до 5 kV) показывают, что хотя реализованная авторами методика подавления нестабильности по энергии и позволяет уменьшить дисперсию электронов источника до значений порядка 0,3 эВ ($\Delta = 0,04$ эВ), дальнейшее увеличение приложенного напряжения приведет к еще большему росту FWHM и, следовательно, снижению энергетического разрешения системы.

Столь низкие значения тока зонда (8,5 пА) теоретически применимы для проведения исследования в области спектроскопии с малыми потерями (например, для исследования плазмонных пиков), однако являются недостаточными для анализа спектра основных потерь (спектра потерь энергии на возбуждение электронов из достаточно глубоких состояний атомов исследуемого образца и электронов вблизи уровня Ферми, т. е. локального окружения).

Следует подчеркнуть, что несмотря на указанный недостаток, электронные пушки на основе полевых (холодных) катодов обладают неоспоримым преимуществом перед источниками других типов, в том числе эмиттерами Шотки, поскольку последние характеризуются гораздо более высокими значениями ширины на полувысоте пика нулевых потерь (более 0,5 эВ при сопоставимых значениях яркости источника).

Для классических металлических катодов энергетическое распределение эмиттированных $j(E)$ электронов описывается уравнением Фаулера – Нордгейма. Существует целый ряд моделей, описывающих зависимость формы энергетического распределения электронов от параметров эмиссии (в том числе, температуры и приложенного напряжения [1]). Одна из таких моделей для случая термополевой эмиссии, представленная в работе [47], содержит несколько

дополнительных поправочных коэффициентов, но качественно представляет собой следующую зависимость (2.19):

$$j(E) \sim e^{\frac{E}{d}} / \left(1 + E^{\frac{E}{k_B T}} \right), \quad (2.19)$$

где T – температура катода, E – относительная энергия электронов, k_B – постоянная Больцмана. Параметр d зависит от напряженности поля вблизи поверхности катода (то есть значения напряженности макроскопического поля в межэлектродном зазоре и коэффициента локального усиления поля), а также величины работы выхода электронов с поверхности катода.

Отсюда следует, что дисперсия электронов по энергии определяется произведением функции распределения Ферми-Дирака ($1/(1+\exp(E/k_B T))$) и вероятности туннелирования ($\exp(E/d)$). Данные компоненты и формируют так называемый хвост распределения Ферми и хвост туннелирования, соответственно.

Хвост Ферми (то есть левая сторона ZLP) определяется свойствами поверхности Ферми катода и не зависит от напряжения между катодом и анодом. Поскольку эксперимент проводился при комнатной температуре (300 К), значение $k_B T$ невелико и составляет всего 26 мэВ. Из данных, представленных в работе [10], следует, что левый склон ZLP практически идентичен своему аналогу в системах с монохроматорами.

Форма правого склона ZLP, как уже отмечалось, определяется вероятностью туннелирования. При этом величина напряженности поля в основном оказывает влияние на крутизну распределения электронов по энергии на этом склоне. Значение $1/d$ снижается при росте тянущего напряжения V_I . Необходимо отметить, что даже в условиях низкой эмиссии, дисперсия электронов по энергии оказывается значительно выше из-за туннельного хвоста распределения по сравнению с системами, использующими монохроматоры. Существование туннельного хвоста приводит к образованию сильного фона в участке спектра малых потерь и затрудняет точное определение края упругого рассеяния. С этой точки зрения монохроматор имеет преимущество, например,

при осуществлении измерения ширины запрещенной зоны в узкозонных полупроводниках ($E_g \approx 1$ эВ) [10].

2.9 Выводы по Главе 2

1. Рассмотрена методика увеличения энергетического разрешения систем спектроскопии EEL за счет применения датчиков прямого считывания для снижения ширины пика нулевых потерь на полувысоте. Установлено, что при условии использования источника электронов с постоянной дисперсией ширина на полувысоте для каждого из пиков нулевых потерь (при выбранной дисперсии 0,5 и 0,125 эВ/канал, соответственно), полученного с помощью датчика непрямого детектирования оказалась на 50% выше, чем для системы с датчиком прямого считывания.

2. Путем теоретического анализа разрешающей способности системы спектроскопии EEL установлено, что в случае необходимости ограничения дозы электронов, поступающих к поверхности образцов, чувствительным к облучению, или проведения динамических EELS исследований при реализации *in situ* анализа, необходимо осуществлять оценку значений отношения сигнал/шум (ОСШ) и квантовой эффективности регистрации сигнала (КЭР). Представлено выражение для расчета ОСШ и КЭР как функции энергетической частоты. Продемонстрировано, что дисперсия электронов источника по энергии по-прежнему является основным фактором, ограничивающим рост энергетического разрешения систем спектроскопии EEL, а использование датчиков прямого детектирования лишь позволяет приблизиться к физическому пределу данного метода.

3. Получено выражение для расчета временной разрешающей способности системы EEL как функции КЭР и плотности тока электронов. Установлено, что использование датчиков прямого считывания позволяет снизить Δt в 2,2 раза в режиме картирования элементного состава, кроме того, согласно полученным результатам, разработка и применение источников тока, характеризующихся

более низкими значениями порогового напряжения, также позволит добиться значительного роста временной разрешающей способности.

4. Установлено, что дисперсия электронов источника по энергии, напрямую влияющая на значение FWHM ZLP, а следовательно, и на энергетическое разрешение системы, линейно снижается при уменьшении тянущего напряжения автоэмиссионного катода. Данный подход оказывается неэффективным в случае его применения к классическим электронным пушкам с холодными катодами, поскольку значения яркости таких источников являются недостаточными для анализа спектра основных потерь (спектра потерь энергии на возбуждение электронов из достаточно глубоких состояний атомов исследуемого образца и электронов вблизи уровня Ферми, т. е. локального окружения).

5. Полученные в Главе 2 результаты позволяют с уверенностью утверждать, что разработка нового класса низкороговых автоэмиссионных катодов с высокой плотностью тока электронов, достижимой при низких значениях тянущего напряжения, необходима для дальнейшего роста энергетической разрешающей способности систем спектроскопии EEL.

ГЛАВА 3 РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОПОРОГОВОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА

3.1 Вводные замечания

В данной главе кратко рассматривается классическая теория Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии из планарных металлических катодов, границы ее применимости, а также существующие модификации для непланарных (в том числе острийных) катодов.

В главе уделяется внимание существующим попыткам теоретического описания процесса эмиссии из катодов острийного типа, в том числе моделям, которые включают эффекты квантового ограничения (локализации).

В третьем разделе главы представлены современные наработки описания процесса низкопороговой эмиссии из графеноподобных слоев, а также теория низкопороговой эмиссии на основе формирования двухзарядовых состояний, существование которых обусловлено локальными дефектами кристаллической структуры, с использованием модели отрицательной корреляционной энергии Хаббарда.

Финальные разделы главы содержат описание основных параметров, используемых при проведении анализа эмиссии электронов с поверхности материалов. Представлена взаимосвязь локальных и макроскопических величин, характеризующих полевую эмиссию из острийных структур (с определенным аспектным соотношением), а также описана сформированная и использованная в данной работе методика определения параметров эмиссии из низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма.

3.2 Теория Фаулера-Нордгейма

Несмотря на упомянутый технический прогресс, процесс построения теории и моделирования полевой эмиссии из холодных катодов недостаточно хорошо исследован. Хотя теория Фаулера-Нордгейма [45] разработана для описания эмиссии из объемных плоских металлических катодов, ее все еще применяют для

анализа экспериментальных данных по эмиссии из наноразмерных полевых катодов, хотя, например, Катлер несколько десятилетий назад впервые опубликовал работу, в которой утверждал что теория Фаулера-Нордгейма не справляется с описанием эффектов, связанных с геометрией наноразмерного эмиттера [132], Форбс обнаружил, что значительная часть параметров эмиссии, извлеченных из графиков Фаулера-Нордгейма и приводимых в литературе, является некорректной [44], а в работе [97] сообщается, что катоды с размерами ниже 5 нм могут испытывать эффекты квантового ограничения, которые уменьшают плотность эмиссионного тока, приводя к отклонениям в графиках Фаулера-Нордгейма [97].

Теория Фаулера-Нордгейма описывает эмиссию электронов из металлов за счет приложенного извне электрического поля. Этот эффект известен как автоэлектронная (холодная) эмиссия. Разница между термоэлектронной и автоэлектронной эмиссией заключается в механизме преодоления потенциального барьера между поверхностью материала и вакуумом. В случае термоэлектронной эмиссии электронам сообщают тепловую энергию, позволяя некоторым из них преодолеть потенциальный барьер, называемый также работой выхода. В случае полевой эмиссии потенциальный барьер снижается при наличии внешнего электрического поля, позволяя электронам покидать катод посредством туннелирования.

С точки зрения теории и моделирования, электронные полевые эмиттеры могут быть классифицированы в соответствии с тремя основными свойствами: 1) размерность электронной системы эмиттера, 2) морфология поверхности эмиттера и 3) материал эмиттера. На рисунке 3.1 показаны эти свойства катодов и их связь с различными режимами теории эмиссии, разработанными к настоящему времени.



Рисунок 3.1 – Классификация основных вариантов теории полевой эмиссии по свойствам эмиттера

На диаграмме свойства эмиттера представлены овалами, а режимы полевой эмиссии - прямоугольниками, линии, соединяющие их, указывают на свойства катода, которые определяют каждый конкретный режим. В центре диаграммы находится теория Фаулера-Нордгейма [45], которая была впервые введена в 1928 году и основана на предположениях об объемном, плоском металлическом катоде. Затем появилась модель полевой эмиссии из объемных, плоских полупроводниковых материалов, разработанная Страттоном в начале 1960-х годов [122], которая включала в себя эмиссию из зоны проводимости и валентной зоны, а также поправки к плотности эмиссионного тока, обусловленные влиянием эффективной массы электрона. По мере того, как экспериментаторам в начале 1990-х годов удавалось изготавливать полевые катоды все меньшего размера, стало ясно, что теория Фаулера-Нордгейма не подходит для эмиттеров с высокой степенью изгиба (острийного типа) [132], в связи с чем, появился ряд работ, направленных на расширение теории Фаулера-Нордгейма для неплоских металлических катодов [73]. В последнее время исследования были сосредоточены на моделировании эффектов квантовой локализации в низкоразмерных катодах, в основном в контексте плоских металлических эмиттеров, но также и для неплоских случаев [96].

Уравнение Фаулера-Нордгейма служит основой теории полевой эмиссии [45]. Впервые введенная в 1928 году, теория Фаулера-Нордгейма использовала новые инструменты квантовой механики для разработки модели на основе туннельного эффекта, которая математически описывала бы давно наблюдаемое явление эмиссии электронов. Хотя детали современных моделей эмиссии могли измениться, теория Фаулера-Нордгейма описывает фундаментальные физические процессы, присущие данному явлению, а именно перенос потока электронов на поверхность, а также вероятность преодоления потенциального барьера электронами. В результате, теория до сих пор остается важной и актуальной моделью для специалистов в области эмиссии.

3.3 Эмиссия из низкоразмерных катодов

На текущий момент технологически возможно изготовление острых полевых катодов с поперечными размерами (ортогональными к направлению эмиссии с острия) и радиусами кривизны, достигающими наноразмерных масштабов. Когда размеры электронной системы существенно уменьшаются, ее электронный спектр разделяется на дискретные уровни энергии (из квазиконтинуума состояний для случая макроскопической системы). Однако традиционные модели полевой эмиссии, в частности модель Фаулера-Нордгейма для металлов, а также модель Страттона для полупроводников, основаны на рассмотрении объемных систем с квазинепрерывным энергетическим спектром электронов. В этой связи, для анализа механизмов эмиссии из наноразмерных катодов, необходимо использовать модели, которые включают эффекты квантового ограничения (локализации).

Попытка разработать систему для моделирования процесса полевой эмиссии из низкоразмерных катодов, которая включала бы как элементарное уравнение Фаулера-Нордгейма, разработанное ранее, так и уравнения плотности эмиссионного тока из двумерной структуры с эффектом квантовой локализации была предпринята авторами исследования [97]. На рисунок 3.2 показано, что для катода, не ограниченного по нормали, по мере уменьшения размеров эмиттера

плотность эмиссионного тока постепенно уменьшается до нуля от значения, близкого к предсказанному элементарным уравнением Фаулера-Нордгейма, при этом значительное снижение плотности эмиссионного тока наблюдается для катодов размером менее 5 нм.

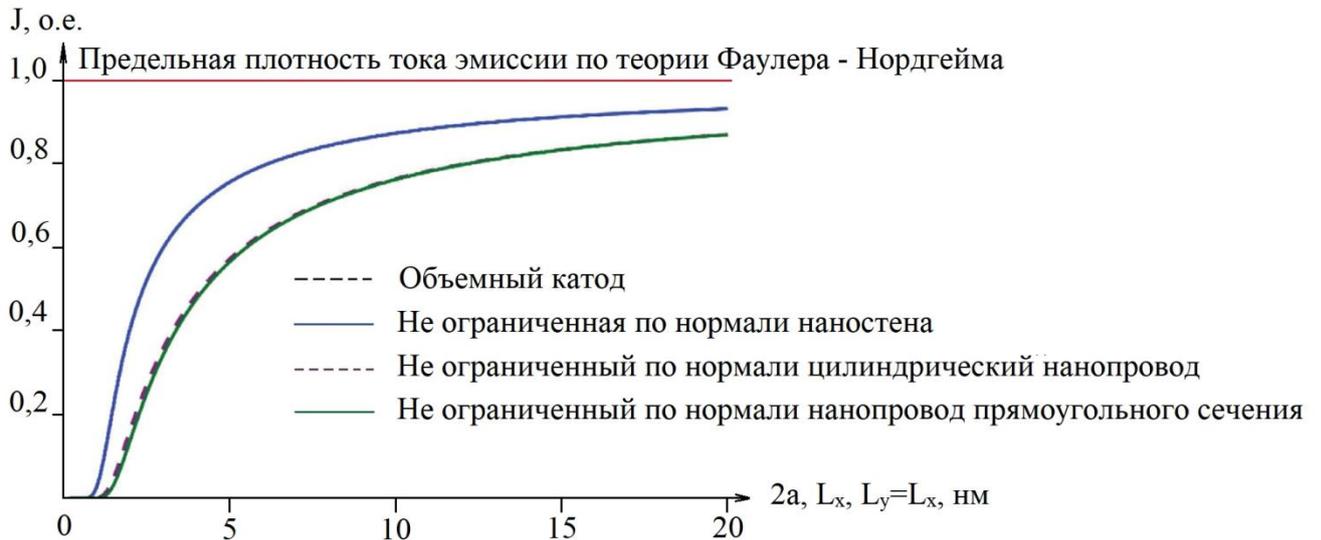


Рисунок 3.2 – Плотность эмиссионного тока как функция размеров катода для неограниченных по нормали катодов различной размерности и геометрии [97]

Уменьшение эмиссионного тока является прямым следствием снижения плотности состояний в эмиттере, которое, в свою очередь, вызвано ростом разрыва энергий между дискретными уровнями, при уменьшении размеров катода. Для случая ограниченного по нормали катода установлено [97], что плотность эмиссионного тока совершает колебания в зависимости от размеров эмиттера по нормали, причем амплитуда колебаний постепенно возрастает с уменьшением размеров катода вдоль оси z .

Упомянутые колебания возникают из подзоны с наибольшей энергией, лежащей ниже E_F , вносящей основной вклад в плотность эмиссионного тока, поскольку в случае, когда размеры катода по нормали меняются, местоположение упомянутой подзоны также изменяется относительно положения E_F [97].

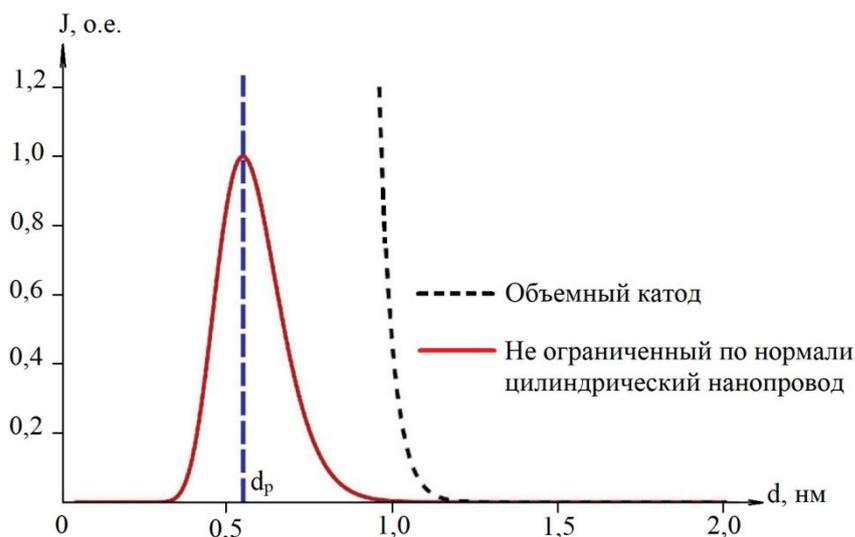


Рисунок 3.3 – Нормированная плотность эмиссионного тока цилиндрического наноразмерного катода с коэффициентом усиления поля для полусферической поверхности в зависимости от диаметра d [97].

Также авторами [97] было исследовано взаимодействие между конкурирующими механизмами снижения плотности эмиссионного тока, обусловленного латеральной квантовой локализацией и повышения вероятности туннелирования (коэффициента прозрачности) из-за эффекта усиления электрического поля вблизи острий. На рисунке 3.3 представлен график зависимости нормализованной плотности тока как функции диаметра катода для случая неограниченного по нормали цилиндрического нанопровода, с использованием коэффициента локального усиления поля полусферической поверхности. Из рисунка видно, что существует некий критический диаметр (d_p), который отделяет режим работы электрода, характеризующийся преобладанием эффекта усиления поля ($d > d_p$), в котором ток увеличивается при уменьшении диаметра эмиттера в связи с ростом вероятности туннелирования из-за усиления поля вблизи острия, от режима с преобладанием квантового ограничения ($d < d_p$), в котором позитивный эффект от усиления электрического поля нивелируется отсутствием электронов, доступных для эмиссии, приводя таким образом к снижению плотности тока с дальнейшим уменьшением диаметра эмиттера.

3.4 Модель низкопороговой эмиссии с использованием локализованных состояний с отрицательной энергией Хаббарда

В последние десятилетия неоднократно предпринимались попытки описания эффекта низкопороговой эмиссии. На рисунке 3.4 приведена созданная Форбсом [44] гипотетическая модель механизма формирования проводящей наноструктуры в пленке тетраэдрального аморфного углерода, допированного азотом. Лицевая поверхность проводящего включения лежит непосредственно на поверхности пленки, а диэлектрический слой на ней отсутствует. При условии, что проводимость канала достаточно хорошая, не имеет значения, сколько именно включений лежит на пути к находящемуся у поверхности. В модели предполагается двухэтапный процесс усиления поля.

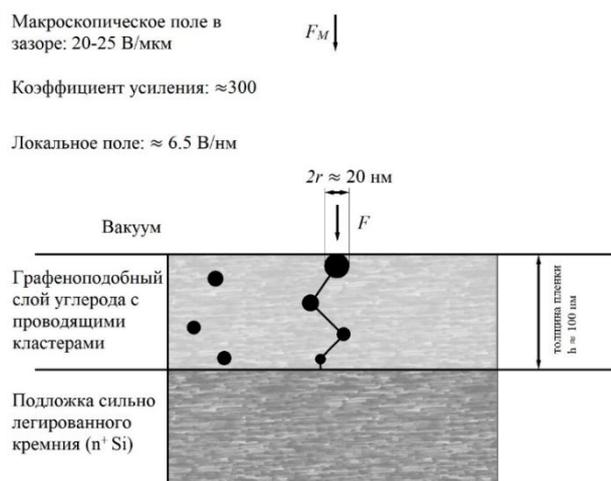


Рисунок 3.4 – Модель формирования эмиссионного канала «булавочного» типа в пленке ta-C:N

Вблизи лицевой поверхности пленки толщиной 300 нм находится сферический кластер радиусом 10 нм. Применение формулы $\gamma = 2 + (h/r)$ позволяет оценить значение коэффициента усиления поля на первом этапе $\gamma_1 \approx 30$. Согласно Форбсу [44] используемый зонд АСМ, скорее всего не позволит обнаружить небольшую нанометровую структуру на поверхности материала, следовательно, принимая размер кластера на поверхности равным 20 нм представляется разумным предположить существование на нем структуры, которая может вторично усиливать поле от 3 до 10 раз (например, полуэллипсоид

с высотой, в 3,5 раза превышающей его базовый радиус, позволит получить $\gamma_2 \approx 11$). Таким образом, суммарный коэффициент $\gamma = \gamma_1 * \gamma_2$ лежит между 90 и 300, что совместимо с полученными ранее экспериментальными данными (150-300).

Необходимо отметить, что гипотеза о внутреннем локальном усилении поля широко применима к графеноподобным пленкам, поскольку позволяет достаточно надежно (хоть и на качественном уровне) объяснить существование широкого диапазона пороговых макроскопических полей, данные по которым можно обнаружить в литературе. Если предположить, что независимо от структуры пленок полевая эмиссия характеризуется одними и теми же значениями локальных полей, то диапазон пороговых макроскопических полей соответствует диапазону коэффициентов усиления γ (с учетом влияния различных эмиссионных центров). Легко предположить, что данный набор значений γ коррелирует с различиями в условиях формирования пленочной наноструктуры в процессе осаждения.

Известно, что электронные свойства аморфных тел определяются структурой ближнего порядка, при этом такие объекты могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. Действительно, в приближении сильной связи перекрытие волновых функций близко расположенных атомов определяет зонную структуру материала. Существование запрещенной зоны в аморфных полупроводниках подтверждается экспериментами по электронно-абсорбционной спектроскопии. Необходимо отметить, однако, что край фундаментального поглощения таких структур характеризуется экспоненциально затухающим хвостом распределения в области низких энергий.

3.4.1 Плотность состояний электронов в аморфных структурах

Края разрешенных зон в аморфных телах состоят из локализованных по механизму Андерсона состояний, а плотность состояний по энергии характеризуется максимумом в середине разрешенной зоны. С увеличением

разброса потенциала области локализованных состояний разрастаются, при этом существует резкая граница между областями локализованных и делокализованных состояний, при пересечении которой уровнем Ферми (в случае увеличения концентрации электронов) происходит переход металл-диэлектрик по Андерсону, а материал характеризуется проводимостью металлического типа даже при температуре 0 К. Необходимо отметить, что данный переход наблюдается также в случае дальнейшего разупорядочения системы, вследствие которого по достижении некоторого критического потенциала все состояния в зоне становятся локализованными.

Если уровень Ферми находится в области локализованных состояний, может наблюдаться прыжковая проводимость, характеризующаяся активационным механизмом [86].

Таким образом, запрещенная зона аморфного полупроводника, называемая также щелью подвижности, в той или иной степени оказывается заполнена локализованными состояниями. Согласно модели Коэна, Фрицше и Овшинского (КФО) хвосты плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости, содержащие локализованные состояния, заходят глубоко в запрещенную зону аморфного материала и могут перекрываться, приводя к забросу части электронов из валентной зоны в зону проводимости. В этом случае, положение уровня Ферми слабо зависит как от уровня легирования, так и от температуры (т.н. пиннинг уровня Ферми).

Однако, результаты электронно-абсорбционной спектроскопии показывают, что для аморфных структур по-прежнему наблюдается край собственного поглощения, хотя согласно модели КФО излучение с энергией ниже ширины запрещенной зоны должно поглощаться благодаря наличию состояний вблизи уровня Ферми. В этой связи Моттом и Дэвисом была предложена альтернативная модель, согласно которой хвосты локализованных состояний валентной зоны и зоны проводимости слабо проникают в запрещенную зону, а фиксация уровня Ферми объясняется существованием локализованных состояний, связанных с наличием дефектов типа оборванных связей, вблизи него. В данном случае

возможна реализация двух типов электропроводности – теплового заброса электронов в область делокализованных состояний зоны проводимости [5] и прыжковый механизм по Мотту.

3.4.2 Локализованные состояния с отрицательной корреляционной энергией

Изложенные модели не позволяют объяснить ряд эффектов, имеющих место в аморфных телах, в том числе отсутствие парамагнетизма. Андерсон предположил, что данный феномен связан с компенсацией спиновых моментов, так как в аморфном теле происходит попарная локализация электронов на связях между атомами. Таким образом, между электронами существует сила притяжения, обусловленная их взаимодействием с окружающими атомами в решетке. Обычно, энергия взаимодействия находящихся на одном локализованном состоянии электронов с противоположно направленными спинами (называемая энергией Хаббарда) принимает положительные значения (наблюдается отталкивание электронов). Андерсон выдвинул модель, в которой существует притяжение между такими электронами, то есть энергия Хаббарда принимает отрицательные значения.

Электрон взаимодействует с атомами, поляризуя окружающую систему. Это приводит к деформации кристаллической решетки и прежде всего – к растяжению связи, на которой происходит локализация электрона. Тогда, согласно [2, 63, 65] можно записать выражение для энергии взаимодействия электрона с окружающими атомами в виде (3.1):

$$\varepsilon_1(x) = -cx + dx^2, \quad (3.1)$$

где dx^2 – энергия упругой деформации связи, $-cx$ – изменение энергии электрона в процессе поляризации. Значение растяжения связи можно определить из условия минимума энергии (3.2):

$$\frac{d\varepsilon_1}{dx}(x = x_1) = 0, \text{ откуда } x_1 = \frac{c}{2d}, \text{ а } \varepsilon_1(x_1) = -\frac{c^2}{4d}. \quad (3.2)$$

При рассмотрении энергии двух электронов, локализованных на одной связи, необходимо удвоить поляризационную составляющую и учесть кулоновское отталкивание между ними. Тогда (3.3):

$$\varepsilon_2(x) = -2cx + dx^2 + U. \quad (3.3)$$

Минимизируя (3.3) получим (3.4):

$$x_2 = \frac{c}{d}, \text{ а } \varepsilon_2(x_2) = -\frac{c^2}{d} + U. \quad (3.4)$$

Вычитая энергию электронов, находящихся на удаленных связях из энергии локализованных на одной связи электронов, получим (3.5)

$$U_{\text{эф}} = \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1 = -\frac{c^2}{2d} + U. \quad (3.5)$$

Из формулы (3.4) видно, что эффективная энергия взаимодействия электронов при определенных условиях может принимать отрицательные значения, следовательно их локализация на одной связи может быть энергетически выгодна.

Данные механизмы находили отражение в модели низкопороговой эмиссии из углеродных структур, характеризующихся высокими полями в приповерхностном слое, предложенной Г.Н. Фурсеем и соавторами [78]. Согласно [78] механизм формирования диполей на основе отрицательной энергии Хаббарда заключается в искажениях кристаллической решетки в процессе легирования или изготовления образца, которые приводят к формированию в поверхностном слое локализованных двухэлектронных и дырочных состояний по модели Андерсона. В результате, авторы предполагают, что в структуре образуется диполь, существование которого приводит к формированию системы квантовых ям, в роли которых выступают графеновые плоскости [52, 78], а наличие в структуре поверхности диполей со столь малыми расстояниями между разноименными зарядами приводит к возникновению сильных локальных полей напряженностью F_g до 10 В/нм, при приложенных макроскопических полях от 1 до 10 В/мкм.

Для обоснования эффекта резкого снижения пороговых напряжений и увеличения достижимых эмиссионных токов была предложена следующая модель, учитывающая явление низкопороговой эмиссии.

3.4.3 Модель структуры и зонная диаграмма низкопорогового катода на основе функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} пористого кремния

В отличие от выдвинутых ранее [78, 110] предположений о связи механизма формирования диполей с искажениями кристаллической решетки графеноподобных слоев в процессе легирования или изготовления образца, приводящими к формированию в структуре поверхности диполей и последующему возникновению сильных локальных полей, предложенная в данной работе модель позволяет использовать низкопороговый механизм для описания процесса эмиссии электронов из более широкого класса углеродных материалов, характеризующихся неупорядоченной (аморфной) структурой.

Действительно, существование двухуровневых систем в кристаллических телах с примесями или дефектами достаточно широко известно. Рассматривая в качестве примера потенциальную энергию атома примеси замещения, сместившегося из узла решетки в нецентральное положение, необходимо перейти к так называемому двухъямному потенциалу. В данном случае для примесного атома оказывается энергетически более выгодной ситуация, при которой он оказывается в одном из двух (или более) нецентральных положениях. Величина отклонения такого атома от центрального положения может характеризовать длину связи в аморфном теле. В этом случае при учете туннелирования наблюдается расщепление уровней, характеризующихся одной и той же энергией на два уровня с близкими энергиями (рисунок 3.5 а, б).

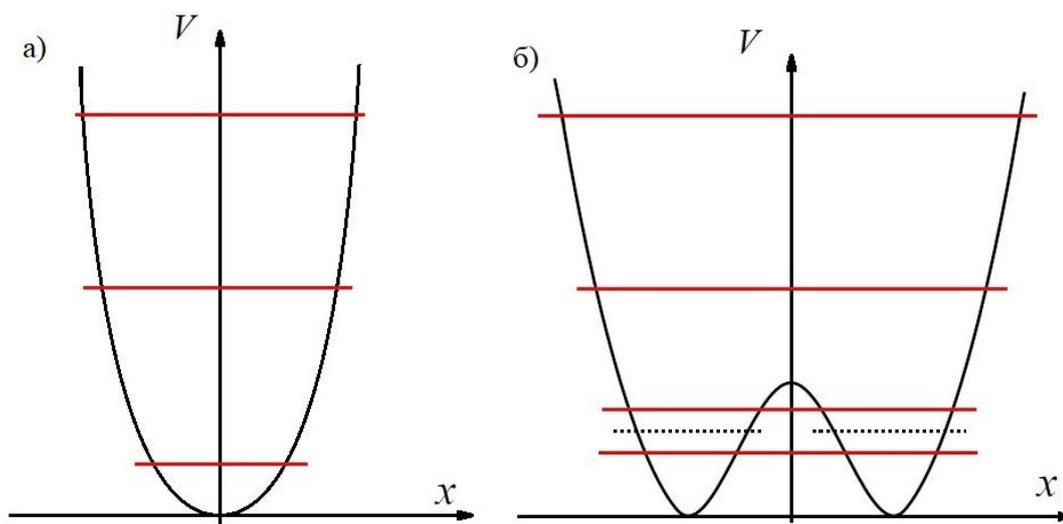


Рисунок 3.5 – Энергетические уровни в случае одноямного а) и двухъямного б) потенциала [12, 119]

В своей работе Карпов и соавторы [63, 65] рассматривали механизмы возникновения двухъямного потенциала в аморфных телах. На рисунке 3.5 представлен потенциал среднего атома в поле двух других для линейной цепочки из трех атомов. В случае сравнительно небольших расстояний между атомами 1 и 3, атом 2 располагается в центральном положении, соответствующем минимуму его потенциала взаимодействия с 1 и 3. При достаточно большом расстоянии между атомами 1 и 3 суммарный потенциал атома 2 характеризуется двумя состояниями с минимальной энергией, между которыми он может совершать туннельные переходы.

При рассмотрении линейной цепочки из трех атомов затруднительно установить причину увеличения расстояния между крайними атомами, однако, переходя к анализу объемного твердого тела, можно предположить, что данный эффект обусловлен растяжением указанной цепочки другими атомами, что подтверждается экспериментально, поскольку аморфное тело превышает по объему кристаллическое [63, 65].

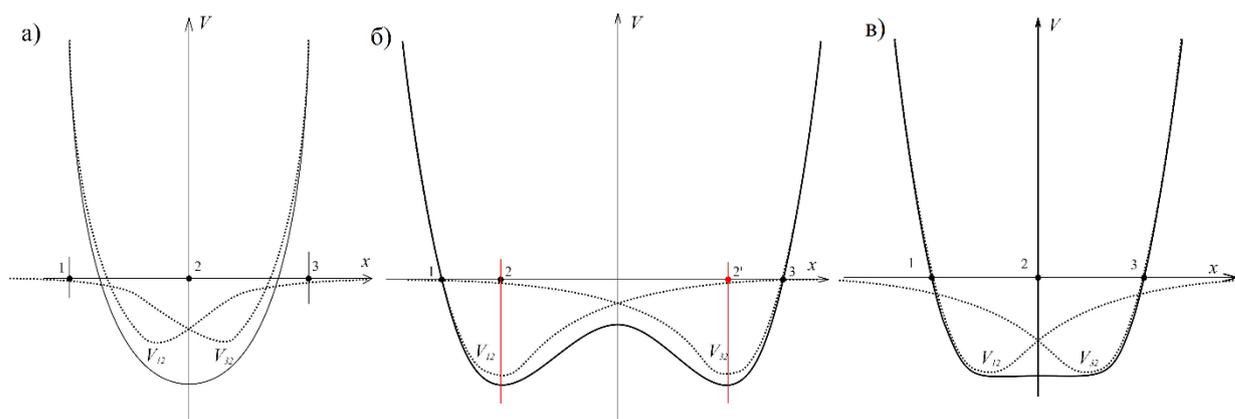


Рисунок 3.6 – Потенциалы взаимодействия среднего атома (2) в поле крайних (1 и 3) для тройной линейной цепочки. Штриховой линией изображены потенциалы парного взаимодействия V_{12} и V_{32} , сплошными – суммарный потенциал атома (2). а) случай относительно малых расстояний между атомами; б) случай двухъямного потенциала на больших расстояниях: 2 и 2' – два равноценных состояния в минимуме суммарного потенциала, в) критический потенциал [12, 119]

В этой связи, существование туннельных состояний в представленной модели обусловлено свойством неупорядоченности аморфных тел, а не дефектами, разорванными связями или примесными атомами, как в случае кристаллических структур.

Необходимо отметить, что переход от одноямного к двухъямному потенциалу в аморфном теле происходит на некотором критическом расстоянии между атомами, при достижении которого в средней точке ($x = 0$) наблюдается изменение знака второй производной суммарного потенциала взаимодействия атома 2 с атомами 1 и 3 в цепочке. Отсюда следует, что критические потенциалы характеризуются малыми значениями второй производной или, малыми квазиупругими константами d , что, в свою очередь, согласно (3.5) способствует росту эффективного притяжения между локализованными электронами и, таким образом, формированию состояний с отрицательной энергией Хаббарда.

Согласно результатам анализа методом РЭМ и EDS структуры прототипов, синтезированных с использованием динамически усиленного метода осаждения, полученная регулярная матрица из пористого кремния представляет собой массив

острижных катодов, геометрическая конфигурация которых обеспечивает коэффициент локального усиления поля γ не менее 100.

Следует также отметить, что проведенные исследования структуры прототипа из композиционного материала на основе функционализированного пористого кремния методом РЭМ и EDS (представленные в разделе 4.8.1), позволяют утверждать, что слой, покрывающий поверхность пористого кремния, представляет собой конгломерат наноразмерных молекулярных кластеров на базе фуллерена C_{60} , допированных серебром, размером от 30 до 70 нм.

При этом, обнаруженные в ходе РЭМ-исследований прототипов (Глава 4), синтезированных с использованием метода катодного электрохимического осаждения из водного раствора, разветвленные фрактальные агрегаты допированных серебром углеродных структур на базе фуллерена C_{60} , сформированные в ходе процесса функционализации характеризуются наличием отдельных элементов высотой порядка 5 мкм и латеральными размерами в одном из направлений порядка 50 нм.

Таким образом, поверхность матрицы из пористого кремния оказывается равномерно покрыта аморфным слоем допированных серебром углеродных наноструктур на основе фуллерена C_{60} , сформированным в ходе функционализации.

По имеющимся в литературе данным, в зависимости от допирующего элемента или структуры композиционные материалы на основе фуллерена C_{60} характеризуется наличием ненулевой запрещенной зоны [111]. При этом, согласно предложенной модели низкопороговой эмиссии, основанной на формировании двухзарядовых состояний с отрицательной корреляционной энергией, каждый из молекулярных агрегатов углеродных наноструктур на основе фуллерена C_{60} оказывается изолирован от других туннельными барьерами.

Представленная на рисунке 3.7 энергетическая диаграмма иллюстрирует процесс формирования потенциального барьера H для выхода долгоживущих горячих электронов [41, 58] с поверхности композиционного материала, штрихпунктирные линии – изменения положения квазиуровня Ферми.

$$F = (0.383/a^3)(p/\epsilon_0), \quad (3.6)$$

где p – величина диполя двухзарядового центра, Кл·м, a – расстояние между дипольными центрами, м, $\epsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-3} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$ – электрическая постоянная. Таким образом, значения F могут достигать 10 А/нм, то есть величин, достаточных для обеспечения эмиссионного процесса.

3.5 Метод определения параметров эмиссии низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма

Проблема использования графических структур типа Фаулера-Нордгейма нашла отражение в ряде работ по вопросам диагностики автоэмиссионных острых катодов из вольфрама, в том числе [44]. Действительно, за исключением ограниченного числа исследований, посвященным установкам сканирующей туннельной микроскопии с интегрированными ионными проекторами или сканирующими электронными микроскопами [51], в литературе практически отсутствуют данные по разработке моделей, позволяющих связывать измеряемые параметры автоэлектронной эмиссии со структурой и свойствами катодов. В качестве примера можно привести исследование [40], посвященное определению геометрических параметров («острийности») эмиттеров путем измерения эмиссионных характеристик без необходимости сближать электроды на расстояние менее 100 Å

Тем не менее, авторам [40] не удалось получить даже приблизительные количественные оценки для геометрических и энергетических параметров исследуемого катода, а проблемы построения моделей наноразмерных эмиттеров из различных материалов как и вопросы адаптации и расширения теории Фаулера-Нордгейма для получения количественных оценок вовсе не были затронуты.

3.5.1 Основные определения и параметры теории эмиссии

Необходимо отметить, что в литературе существует путаница с определениями параметров эмиссии. Все основные понятия и определения в случае отсутствия приложенного из вне поля относятся к очищенной, плоской

поверхности большой площади, обладающей монокристаллической структурой. При этом можно определить значение энергии сродства к электрону χ в виде работы, которую необходимо совершить для удаления электрона со дна зоны проводимости непосредственно у поверхности за ее пределы, а величину работы выхода ϕ – как энергию, которую необходимо затратить для переноса электрона с уровня Ферми, так что в итоге электрон должен оказаться за пределами зоны действия сил зеркального изображения, но достаточно близко к поверхности по сравнению с ее поперечным размером. Уровень энергии электронов в этом конечном положении (в отсутствие внешнего поля) называется вакуумным уровнем.

При анализе эмиссионных характеристик по методу приведения к графикам типа Фаулера-Нордгейма используется также «эффективная» работа выхода для параметра $(-S_M / b)^{2/3}$, определяемого по наклону S_M графика Фаулера-Нордгейма от макроскопического поля (его напряженности или разности потенциалов между электродами) с использованием константы b , которая будет введена ниже.

Известно, что адсорбция различных веществ на поверхности материала может приводить к формированию электрических дипольных моментов. Данный эффект наблюдается как в случае металлических поверхностей, так и к полупроводниковым. Изменение потенциала в дипольном слое приводит к изменению как работы выхода, так и сродства к электрону, в одинаковой степени. Осаждение электроотрицательных веществ (например, кислорода) обычно приводит к росту как работы выхода, так и электронного сродства, в то время как осаждение электроположительных веществ, таких как водород, барий или цезий – снижает оба параметра. Если сродство к электрону чистой поверхности сравнительно невелико (как в случае некоторых кристаллических плоскостей), то электроположительный адсорбат может привести к получению материала с отрицательным сродством к электрону. Меняя тип адсорбатов можно синтезировать широкий диапазон материалов с точки зрения требуемых значений электронного сродства и работы выхода. Например, в работе [24] авторами были

получены материалы с энергиями сродства к электрону в диапазоне от $-1,27$ до $+0,38$ эВ.

Необходимо отметить, что в случае термоэлектронной эмиссии плотность тока задается уравнением (3.7) в виде:

$$J = a_R \exp(-\varphi / k_B T) \cdot \theta_{MG} \exp(\delta E_s), \quad (3.7)$$

где a_R – постоянная Ричардсона ($\approx 1.201748106 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$), T – температура электронов, φ – работа выхода электронов с поверхности металла, k_B – постоянная Больцмана, δE_s – величина снижения потенциального барьера по механизму Шотки, для металлов задаваемая формулой (3.8)

$$\delta E_s = cF^{1/2}, \quad (3.8)$$

где F – локальное внешнее электрическое поле, константа $c = 3.794686 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{m}^{1/2}$, θ_{MG} – коэффициент увеличения плотности тока, существование которого обусловлено эффектом туннелирования электронов, характеризующихся значениями энергиями ниже величины потенциального барьера. В приведенных выражениях используется значение работы выхода φ , а не энергии сродства к электрону χ .

3.5.2 Взаимосвязь локальных и макроскопических параметров полевой эмиссии

Выражение, описывающее значение локальной плотности эмиссионного тока (J) из некоторой точки, произвольно выбранной на поверхности планарного катода можно представить в виде (3.9):

$$J = \lambda a \varphi^{-1} F^2 \exp\left(-\mu b \varphi^2 / F\right), \quad (3.9)$$

где F и φ – локальное поле и величина работы выхода для рассматриваемой точки на поверхности эмиттера, λ и μ – обобщенные поправочные коэффициенты, a и b – универсальные константы, задаваемые (используя фундаментальные физические постоянные) в виде (3.10) и (3.11):

$$a = e^3 / 8\pi h = 1.541434 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2} \quad (3.10)$$

$$b = (8\pi / 3)(2m_e)^{1/2} / eh = 6.830890 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (3.11)$$

здесь e – элементарный положительный заряд, m_e – масса электрона, h – постоянная Планка. Уравнение (3.9) – обобщенное уравнение Фаулера-Нордгейма. Значение плотности тока может сильно изменяться в зависимости от конкретно взятой точки на поверхности, особенно в случае массивов наноразмерных катодов. Предполагая, что значение локальной работы выхода остается неизменным в пределах эмиссионного центра, а значит, локальная плотность тока J_g зависит только от величины напряженности локального поля F_g , можно записать выражения для силы тока (I_{site}) из определенного эмиссионного центра, в виде (3.12):

$$I_{site} = J_g A_n, \quad (3.12)$$

где A_n – условная площадь эмиссионного центра (фактическая площадь, в которой локальная плотность тока значительна, может превышать это значение).

Для простоты дальнейшего рассмотрения можно предположить существование N идентичных эмиссионных центров, в этом случае суммарное значение тока I составит (3.13):

$$I = NJ_g A_n = A_N J_g = A_N \lambda a \varphi^{-1} F_g^2 \exp\left(-\mu b \varphi^{\frac{3}{2}} / F_g\right), \quad (3.13)$$

где $A_N (= N A_n)$ – суммарная условная площадь эмиссии, а F_g – величина локального поля.

Необходимо, однако, избегать неточностей и ошибок при определении соответствующих параметров эмиссии. В частности, иногда предполагают, что эмиссия происходит равномерно из всей поверхности катода и принимают значение суммарной условной площади эмиссии (A_N) равным площади поверхности катода A_M . В этом случае значение локальной плотности тока J_g оказывается равным макроскопической плотности тока J_M , определяемой как I/A_M . В действительности же значение отношения $(A_M / A_N) = (J_g / J_M)$ может составлять до 10^6 и более.

Кроме того, часто предполагают, что исследуемые пленки обладают совершенно плоской геометрией, следовательно значения локального поля

идентичны по всей поверхности катода и равны по величине макроскопическому полю, определяемому в виде (3.14):

$$F_M = V / d, \quad (3.14)$$

где V – разность потенциалов между электродами, находящимися на расстоянии d друг от друга. На самом деле, необходимо учитывать эффект локального усиления поля вблизи неоднородностей (острий), а также другие эффекты, приводящие к тому, что значения локальных полей могут на несколько порядков превышать величину F_M (3.15):

$$\gamma = F_g / F_M, \quad (3.15)$$

где γ – так называемый коэффициент локального усиления поля. Необходимо отметить, что в литературе для обозначения данной величины часто используется β , однако здесь, следуя логике основополагающей работы Форбса [44] β представляет собой коэффициент преобразования напряжения между электродами в локальное поле (3.16):

$$\beta = F / V. \quad (3.16)$$

В случае реализации системы электродов с использованием геометрии параллельных пластин, данные коэффициенты оказываются связаны соотношением $\beta = \gamma / d$.

3.5.3 Методика анализа графиков типа Фаулера-Нордгейма

В связи с отсутствием всеобъемлющей теории эмиссии (в том числе низкопороговой полевой эмиссии) анализ эмиссионных характеристик с использованием графиков Фаулера-Нордгейма по-прежнему актуален, в том числе для пленок на основе углерода часто и других углеродсодержащих структур. В данном разделе диссертационной работы рассматривается случай как металлов, так и полупроводников.

При использовании значения напряженности макроскопического поля F_M в качестве переменной в уравнении Фаулера-Нордгейма, формулу (3.15) можно использовать для замены величины локального поля F_g в (3.13) на F_M (здесь и далее, согласно формализму Форбса [44] коэффициент локального усиления поля

записывается как γ , а не γ_g . Логарифмируя обе части выражения (3.13), можно представить результат с использованием так называемых координат Фаулера-Нордгейма так называемых координатах в виде (3.17):

$$\ln(I / F_M^2) = \ln(A_N \lambda a \varphi^{-1} \gamma^2) - \left(\mu b \varphi^{\frac{3}{2}} / \gamma \right) / F_M \quad (3.17)$$

Эмпирический график Фаулера-Нордгейма соответствует касательной к уравнению (2.29), взятой при некотором подходящем значении F_{M1} макроскопического поля. Теоретическое уравнение для этой касательной имеет вид (3.18):

$$\ln(I / F_M^2) = \ln(A_N r_1 a \varphi^{-1} \gamma^2) - \left(s_1 b \varphi^{\frac{3}{2}} / \gamma \right) / F_M = \ln(R_M) + S_M / F_M, \quad (3.18)$$

где r_1 – значение обобщенного поправочного коэффициента для отсекаемого на координатной оси отрезка (r), а s_1 – значение обобщенного поправочного коэффициента для наклона (s); r_1 и s_1 взяты при определенном значении макроскопического F_{M1} . Согласно (3.18) величины $\ln(R_M)$ и S_M , представляют собой значения отсекаемого отрезка и наклона эмиссионной характеристики, построенной в координатах Фаулера-Нордгейма.

Согласно Форбсу [44], s_1 можно положить равным единице: это позволяет получить наклон и прогнозируемое значение параметра наклона $(-S_M / b)$ графика Фаулера-Нордгейма в виде $-b\varphi^{\frac{3}{2}} / \gamma$ и $-\varphi^{\frac{3}{2}} / \gamma$ соответственно. В свою очередь, величина $R_M S_M^2$ может быть использована для оценки суммарной условной площади эмиссии A_N .

В случае рассмотрения автоэлектронной эмиссии из полупроводниковых структур теория оказывается более сложной, в первую очередь из-за необходимости учета процесса испускания электронов из зоны проводимости, валентной зоны, полосы поверхностных состояний, если таковая присутствует, а также (в случае рассмотрения полупроводниковых структур с дефектами), из локализованных состояний в щели подвижности. Кроме того, наблюдается

эффект проникновения поля в полупроводник и вызванный этим явлением изгиб зон, величина и направление которого помимо напряженности поля зависят также от наличия или отсутствия поверхностных состояний. Положение уровня Ферми для поверхностных состояний также может отличаться такового для объемных состояний вблизи поверхности полупроводника, кроме того, может наблюдаться отрицательное электронное сродство.

При рассмотрении катодов, характеризующихся положительным электронным сродством, вклад в эмиссию от каждой из рассмотренных зон полупроводника можно представить по форме (3.13), однако, вместо значений работы выхода ϕ необходимо использовать соответствующую высоту потенциального барьера (H), где H – высота барьера без учета эффекта снижения по Шотки. При этом из-за различий в зонной структуре (а значит, поступающем потоке электронов) а также в физике сил изображения, величины поправочных коэффициентов λ , μ , γ и s будут отличаться от аналогичных параметров в металлах. При условии, что основной вклад в эмиссионный ток вносит лишь одна из зон, величину наклона графика Фаулера-Нордгейма можно оценить аналогично рассмотренному ранее случаю как $-s_1 b H^{\frac{3}{2}} / \gamma$, где H – значение высоты барьера.

Предполагая, что коэффициент s_1 равен единице, можно получить параметр наклона $(-S_M / b)$ в виде $-S_M / b = H^{\frac{3}{2}} / \gamma$. К сожалению, для полупроводников в настоящее время представляется невозможным с достаточной степенью уверенности на качественном уровне интерпретировать значение отсекаемого графиком типа Фаулера-Нордгейма на оси ординат отрезка в связи с отсутствием надежного теоретического описания.

При условии, что коэффициент локального усиления поля γ известен (или был заблаговременно определен с использованием аналитических методов, в т.ч. атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и т.д.), полученное значение H в случае эмиссии из невырожденной зоны проводимости можно интерпретировать как оценку энергии сродства к электрону

χ , в случае эмиссии из валентной зоны полупроводника – как величину $\chi + E_g$, где E_g – ширина запрещенной зоны.

При реализации эмиссии из локализованных и поверхностных состояний а также в случае эмиссии из вырожденной зоны проводимости, N представляет собой некоторую действующую работу выхода ϕ_{FN} ($\chi < \phi_{FN} < \chi + E_g$ или $\phi_{FN} < \chi$ соответственно). На практике γ не всегда удается определить независимым методом, тогда при наличии графика типа Фаулера-Нордгейма, можно провести оценку величины N и таким образом оценить степень обоснованности использованного значения коэффициента локального усиления поля γ .

Для поверхностей, характеризующихся отрицательным средством к электрону, вышеупомянутая теория все еще применима, за исключением случая эмиссии из зоны проводимости, поскольку тогда отсутствует потенциальный барьер для электронов, а следовательно, эмиссия не может происходить путем туннелирования. Однако, все еще может иметь место эмиссия туннельного типа из других энергетических зон полупроводника, либо наблюдаемый процесс индуцированной полем эмиссии вовсе не относится к туннельному.

На практике, если поле настолько мало, что эмиссия туннельного типа из валентной зоны или из поверхностных и локализованных состояний отсутствует, то величина барьера V должна быть достаточно большой, чтобы при комнатной температуре не наблюдалось значительной эмиссии по механизму Шотки. В любом случае, эмиссия Шотки не дает прямой линии в логарифмических координатах на графике Фаулера-Нордгейма, так что эту возможность обычно сбрасывают со счетов. Если упомянутый процесс инжекции носителей заряда в зону проводимости включает туннелирование, происходящее, например, на обратной стороне структуры, то можно ожидать наличия прямолинейного графика Фаулера-Нордгейма, а полученное значение величины наклона S_M можно было бы интерпретировать с точки зрения соответствующей высоты барьера.

Если предположить, вслед за Форбсом [44] что величина локального внешнего поля составляет $50 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$, то эмиссия из зоны проводимости полупроводника с отрицательным электронным средством возможна, только если

электроны оказываются инжектированы в зону проводимости либо непосредственно в объеме рассматриваемой структуры, или же на ее обратной стороне. При этом, процесс индуцированной внешним полем эмиссии возможен, только в случае проникновения внешнего поля непосредственно в пленку, чему может способствовать отрицательное сродство к электрону, поскольку в таком случае заряды из поверхностных состояний смогут беспрепятственно эмиттировать, обеспечивая, таким образом, отсутствие экранирования.

Кроме того, некорректно принимать коэффициент усиления поля γ равным единице без тщательного анализа независимыми методами, поскольку в случае рассмотрения эмиссии из массивов полевых наноразмерных катодов или низкопороговой эмиссии, можно получить чрезвычайно низкие значения высоты барьера H (менее 0,1 эВ), что может навести на мысль о низком сродстве к электрону данной поверхности. Однако, необходимо помнить, что наклон графика Фаулера-Нордгейма определяется выражением $S_M = -s_1 b H^{\frac{3}{2}} / \gamma$, а значит, значительно более вероятно, что $\gamma > 1$, а использование корректного независимо определенного значения коэффициента локального усиления γ приведет более высокому значению высоты барьера H .

Таким образом, предложенная методика определения параметров эмиссии низкопороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма предполагает регистрацию и анализ эмиссионных характеристик синтезированного материала и может быть представлена в виде следующей последовательности действий:

1. Регистрация сигналов автоэлектронной эмиссии (с использованием предложенной установки, либо аналогичной или превосходящей ее по характеристикам).
2. Построение эмиссионных характеристик в координатах ($I - V$, то есть сила тока эмиссии в зависимости от приложенного между катодом и анодом напряжения).

3. Преобразование полученных характеристик в графические структуры типа Фаулера-Нордгейма в логарифмических координатах ($X: \ln \frac{I}{U^2}$; $Y: \frac{1}{U}$)
4. Расчет высоты потенциального барьера для выхода электронов с поверхности.

3.6 Выводы по Главе 3

1. Различные формулировки теории полевой эмиссии, разработанные к настоящему времени, могут быть классифицированы по основным свойствам описываемых ими систем катодов: 1) размерность электронной системы, 2) «плоскостность» поверхности эмиттера и 3) материал эмиттера.

2. Основополагающая теория автоэлектронной эмиссии, разработанная Фаулером и Нордгеймом для объемных, плоских металлических эмиттеров в 1928 году, охватывает самые фундаментальные аспекты процессов излучения поля и служит основой для теории полевой эмиссии в течение последних 90 лет.

3. Рядом научных групп были предприняты усилия с целью расширения теории Фаулера-Нордгейма для учета различных форм туннельных барьеров, дефектов материала эмиттера и катодов острейного типа, кроме того, данная теория использована в качестве базиса для модели полевой эмиссии Страттона из полупроводников, а также исследований по моделированию эмиссии из низкоразмерных катодов. Однако каждый из этих подходов к формированию теории полевой эмиссии исследует только одно отклонение реальных свойств излучателя от модели Фаулера-Нордгейма за раз, а в настоящее время не существует единой модели, которая описывала бы катоды произвольной размерности, геометрию поверхности излучателя и характеристики материала.

4. На сегодняшний общепринятой является точка зрения, согласно которой явление низкопороговой эмиссии в первую очередь характеризует тонкие графеноподобные углеродные пленки поскольку в их структуре образуются проводящие наноструктуры «булавочного типа», существование которых и приводит к локальному усилению поля. Данные структуры либо полностью находятся внутри пленки, либо выступают из нее, но электрически связаны с

подложкой. Локальное усиление поля на подобных проводящих наноструктурах является основной причиной эмиссии электронов. Вторичные факторы (такие как низкое сродство к электрону), снижающие потенциальный туннельный барьер на фронтальной поверхности, также могут способствовать процессу низкопороговой эмиссии. До сих пор не существует всеобъемлющей теории, которая позволяла бы учесть все разнообразие материалов, композиций, морфологий поверхности и обусловленные данными факторами эффекты.

5. Представленная модель эффекта низкопороговой эмиссии из графеноподобных структур, характеризующихся отклонениями от кристаллической решетки монокристалла, хотя и позволяет приблизиться к описанию явления на физическом уровне, однако не дает однозначного ответа для случая прототипов полевых катодов из аморфных углеродных материалов.

4. Сформированная методика анализа полевых катодов и материалов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма, несмотря на ряд недостатков, в том числе сложность анализа эмиссионных характеристик полупроводниковых, наноразмерных и композиционных материалов, является эффективной, поскольку позволяет с достаточной точностью установить связь регистрируемых сигналов автоэлектронной эмиссии с основополагающими параметрами (в том числе высотой потенциального барьера для электронов), характеризующими процессы и явления, происходящие в разработанных автором прототипах автоэмиссионных катодов нового типа, а также проводить их сравнение с используемыми на текущий момент современными устройствами.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОПОРОВОГО АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА

4.1 Вводные замечания

В данной главе представлена методика создания нового композиционного материала на базе функционализированного пористого кремния, результаты исследований его структуры и свойств методами электронно-абсорбционной спектроскопии, рамановской спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, а также результаты анализа эмиссионных характеристик низкопорового катода на их основе. Проведен расчет и сравнение разрешающей способности системы спектроскопии EEL, использующей предложенный в работе эмиттер, с соответствующей характеристикой для классических и перспективных систем.

Первый раздел главы посвящен описанию процедуры получения композиционного материала на основе функционализированной пористой матрицы с использованием золь-гель технологии и методики соосаждения, позволяющей контролировать процессы, происходящие на каждом этапе, что дает возможность формировать материалы с заданными параметрами пористости и размеров частиц.

Во втором разделе главы описана методика формирования матричного слоя из пористого кремния с высоким аспектным соотношением, а также процедура его функционализации. Представлен метод формирования композиционной пористой структуры в процессе анодного травления, роста пор и формирования слоя нанопористого кремния. Рассмотрены основные факторы, влияющие на морфологию пористой структуры. Выдвинуты предположения по влиянию параметров процесса (удельное сопротивление пластин кремния, плотность анодного тока, время анодирования) на глубину и разветвленность пористой структуры.

Третий раздел главы посвящен исследованию свойств исходной и функционализированной матрицы из пористого кремния с высоким аспектным

соотношением. На основе результатов применения метода дифференциальной спектроскопии для обработки полученных спектров была предложена модель структуры композиционных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Также раздел содержит результаты исследования спектров комбинационного рассеяния исходных и модифицированных с использованием лазерного и гамма – излучения слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. На основании полученных результатов предложена методика локальной модификации фазового состава и магнитных свойств полученных материалов.

Представлены результаты исследования разработанной для синтеза низкопорогового катода функционализированной матрицы из пористого кремния методом электронно-абсорбционной спектроскопии, приведены соответствующие характеристики затухания (спектры поглощения).

Проведены исследования разработанной для синтеза низкопорогового катода матрицы из пористого кремния методом спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью, с последующей обработкой согласно теории квантовой локализации. Обнаружен эффект перестройки структуры матрицы в процессе функционализации, осуществлен расчет размеров нанокристаллитов кремния, образовавшихся в исходном пористом слое.

Четвертый раздел главы содержит результаты исследования структуры и морфологии поверхности низкопороговых катодов, созданных из разработанного и синтезированного в работе материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} , методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

Представлены результаты регистрации и анализа экспериментальных данных эмиссии электронов из катода с использованием методики, представленной в главе 3.

Пятый раздел главы содержит предложенную модель энергетического спектра электронов, а также результаты ее применения для оценки дисперсии разработанного катода. Представлен расчет и сравнение энергетической и

временной разрешающей способности, а также минимального порога детектирования системы спектроскопии EEL, использующей электронную пушку на базе разработанного в работе эмиттера с соответствующими характеристиками классических и перспективных систем.

Шестой (финальный) раздел главы содержит расчет суммарной расширенной неопределенности результатов измерений структурных и морфологических параметров полученного наноструктурированного материала, использованного при создании низкопорогового катода нового типа, а также расчет неопределенностей эмиссионных параметров катода и роста характеристик системы спектроскопии, использующей электронную пушку на базе предложенного в диссертации катода.

4.2 Получение композиционного материала на основе функционализированной пористой матрицы

Как уже было отмечено, низкопороговые катоды перспективны для целей реализации источников электронов нового типа, характеризующихся высокими значениями плотности тока при низких макроскопических полях, а также низкой дисперсией носителей заряда по энергии.

Предложенная в рамках данной работы основная идея заключается в создании низкопорогового автоэмиссионного материала для последующей функционализации поверхности полупроводниковой матрицы с контролируемым путем изменения параметров синтеза заранее заданным аспектным соотношением для формирования эффективной катодной структуры.

В ходе выполнения работы был разработан и получен новый прототип материала на основе пористого кремния, функционализированного углеродными наноструктурами на основе фуллерена C_{60} . Пористый кремний был выбран в качестве матрицы для дальнейшей функционализации из-за его уникальных свойств, включая развитую поверхность и возможность создания подложки с требуемой формой, структурой и морфологией.

4.2.1 Технология синтеза композиционных магнитных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ с использованием золь-гель процесса и технологии соосаждения

На первом этапе было выполнено изготовление золя путем растворения тетраэтоксисилана в изопропиловом спирте. При синтезе серии в качестве параметра выступала концентрация TEOS в диапазоне от 20 до 80 об. %.

На втором этапе путем добавления гидрированного аммиака был запущен золь-гель процесс. Полученный материал был высушен при нормальных условиях а затем в течение 15 минут подвергался термической обработке при температуре 300°C для получения структуры ксерогеля.

Для функционализации полученных материалов магнитными наночастицами, ксерогель был подвергнут ультразвуковой обработке непосредственно в водном растворе солей двух- и трехвалентного железа. Для запуска реакции осаждения магнетита в смеси был использован гидрированный аммиак:



В ходе реакции были получены растворы композиционных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$. При этом, седиментация данных составов не происходила в течение как минимум 28 дней благодаря наличию пористого гелевого SiO_2 скелета.

С целью очистки поверхности от растворенных солей аммония, осажденных в процессе синтеза, матричные наночастицы пористого SiO_2 были обработаны дистиллированной водой. Следует также отметить, что процесс седиментации под действием гравитации практически не наблюдался. Для выделения осадка полученные растворы были подвергнуты магнитной сепарации с последующим удалением растворителя [49].

На последнем этапе был синтезирован коллоидный раствор наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ путем вторичного погружения ксерогелевой матрицы в раствор солей Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Таким образом, в ходе золь-гель процесса и реакции соосаждения Fe^{2+} и Fe^{3+} из солей двух- и трехвалентного железа (реакция Массарта) на поверхность наноразмерного гелевого скелета SiO_2 была синтезирована структура типа ядро-

оболочка (core-shell). При этом, агломераты Fe_mO_n образовали на поверхности SiO_2 суперпарамагнитные однодоменные структуры (рисунок 4.1).

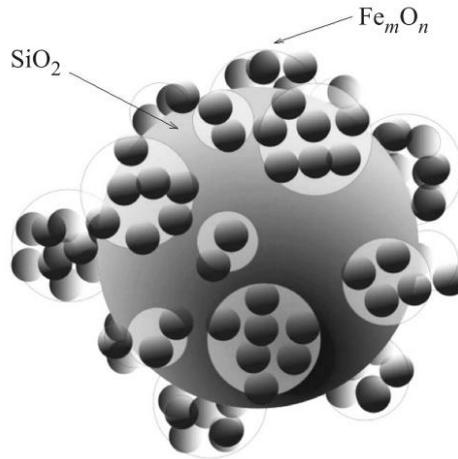


Рисунок 4.1 – Схематическое изображение структуры наночастицы $Fe_mO_n-SiO_2$ [4]

Созданная в результате обработки спектров оптического поглощения коллоидного раствора, содержащего ксерогелевый скелет SiO_2 (концентрация тетраэтоксисилана 60 об. % на этапе золь-гель преобразования), объемная модель наноструктуры композиционной частицы $Fe_mO_n-SiO_2$ представлена на рисунке 4.1. Композиционные наноструктуры на базе пористого оксида кремния были получены в УНЛ «Наноматериалы» К. Г. Гареевым при реализации золь-гель процесса и последующем термическом отжиге [4, 125].

4.2.2 Методика создания пористого кремния с использованием системы анодного травления

Необходимость создания на поверхности исходного образца обратного металлического слоя, представляющего собой один из электродов, является основным технологическим недостатком классических систем травления, используемых на сегодняшний день [128]. Данная методика требует удаления этого слоя перед последующим процессом функционализации поверхности пористого материала (например, наночастицами серебра).

Использованная в работе разработанная Ю. М. Спивак (лаборатория СПбГЭТУ «ЛЭТИ» «Тераностика») система анодирования не требует создания обратного слоя металла. Представленное на рисунке 4.2 схематическое изображение ячейки анодного электрохимического травления [77, 128]

иллюстрирует одну из возможных методик реализации такой системы по методу Унно-Имаи. Модифицируемый образец разделяет ячейку на две идентичные части, заполненные фтороводородной кислотой (HF) на протяжении всей реакции анодирования. Электрический ток, генерируемый платиновыми электродами через HF, поступает непосредственно на модифицируемый образец (пластину кремния).

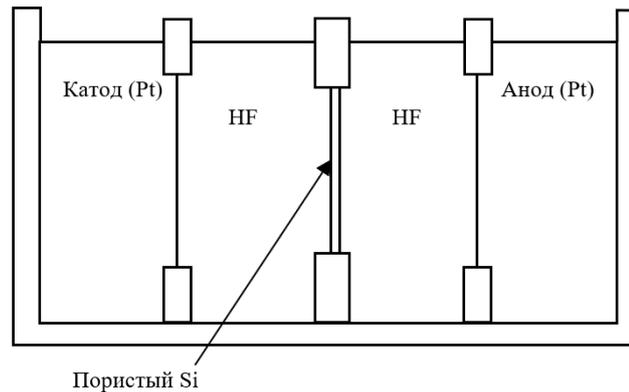


Рисунок 4.2 – Схематическое изображение ячейки для анодного электрохимического травления, использующей метод Унно-Имаи [77, 128]

Такая конфигурация устройства с соответствующим образом приложенным потенциалом (левый электрод – катод (эмиттер), правый – анод - коллектор) способствует формированию пористого слоя на прикатодной стороне кремниевой пластины [48, 91, 128].

В процессе травления на поверхности кремния образуются пустоты, сразу же заполняющиеся фтороводородной кислотой, циркулирующей в обеих секциях ячейки анодирования. Проникновение образующегося на поверхности кремния пористого слоя может составлять до 10% от толщины образца (при использовании в качестве исходного материала подложек диаметром 3 см). В качестве параметров были выбраны плотность тока анодирования, продолжительность травления, а также тип кремниевой подложки (кристаллографическая ориентация, удельное сопротивление, тип проводимости) [101, 124]. В сводной таблице 4.1 представлены условия синтеза композиционных структур [3, 5, 11, 91].

Таблица 4.1 – Параметры синтеза пористого кремния.

Подложка	Удельное сопротивление,	Кристаллографическая ориентация пластин Si	Время травления,	Плотность тока
КЭФ	4,5	(100)	10	15
			40	
КЭФ	4,5	(100)	10	2
				15
				30

4.2.3 Процедура формирования массива наночастиц Ag на поверхности пористого кремния

Для функционализации поверхности пористого кремния массивом наночастиц серебра была использована разработанная Ю. М. Спивак (лаборатория СПбГЭТУ «ЛЭТИ» «Тераностика») методика катодного электрохимического осаждения металлов из солевого раствора [124, 128]. В качестве источника ионов металла был использован нитрат серебра (AgNO_3). Схематическое изображение ячейки для осаждения представлено на рисунке 4.3. Хлорсеребряный (ХСЭ) электрод был использован в качестве референсного, поскольку обладает способностью сохранять свой потенциал в широком диапазоне растворов с pH 0 – 15. Потенциостат – гальваностат Elins P-40X использован для поддержания рабочей точки по потенциалу.

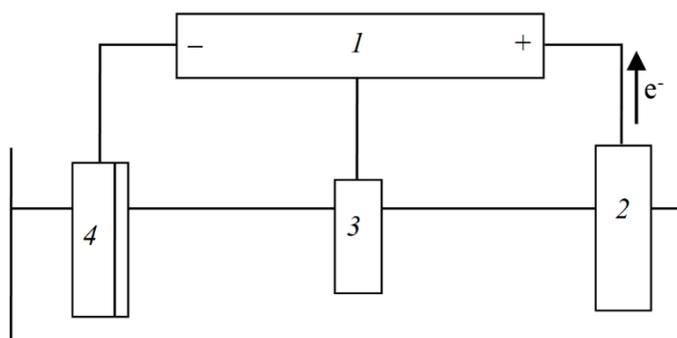


Рисунок 4.3 – Схематическое изображение ячейки для функционализации: 1 – потенциостат; 2 – анод (Pt); 3 – электрод сравнения; 4 – рабочий электрод (катод) [3, 5, 91]

4.3 Экспериментальные исследования структуры и свойств композиционного материала на базе функционализированного пористого кремния

Решение задачи по созданию, функционализации и обеспечению эффективного контроля матрицы с заранее заданным аспектным соотношением потребовало проведения комплекса экспериментальных исследований структуры и свойств полученных материалов и прототипов. В последующих разделах диссертационной работы представлены результаты анализа данных оптической, рамановской, энергодисперсионной спектроскопии, а также электронного парамагнитного резонанса и растровой электронной микроскопии.

4.3.1 Исследование спектров оптического поглощения композиционных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$.

Рисунок 4.4 содержит схематическое изображение композиционной наноструктуры на основе наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ в виде полосно-заграждающего фильтра, характеристики которого были исследованы в процессе измерения спектров оптического поглощения с использованием спектрофотометра марки Spereord 40, изготовленного фирмой Analytik Jena.

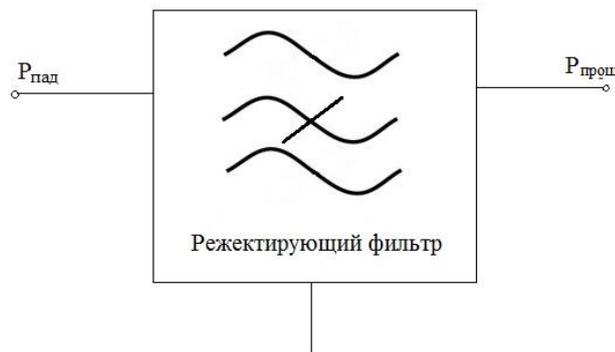


Рисунок 4.4 –Принципиальная схема измерения характеристики затухания композиционной структуры $Fe_mO_n-SiO_2$ [9]

Характеристики затухания $K(\lambda)$ были измерены методом электронно-абсорбционной спектроскопии. Здесь, $K(\lambda) = \frac{P_{пад}}{P_{прош}}$, где $P_{пад}$ – мощность сигнала, поступающего на наноструктуру, $P_{прош}$ – мощность сигнала, прошедшего через

нее. На рисунке 4.5 представлены спектры оптического поглощения (характеристики затухания) материала. Изменение концентрации TEOS на этапе синтеза матрицы SiO_2 с применением золь-гель метода не приводит к изменению химического состава коллоидных растворов наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ [4, 9]. Тем не менее такая модификация условий синтеза способствует изменению концентрации импрегнированных в ксерогелевую матрицу SiO_2 наночастиц магнетита. Из анализа спектров следует, что наибольшая эффективность функционализации, которой соответствует самая высокая концентрация наночастиц Fe_mO_n на поверхности SiO_2 достигнута путем использования раствора тетраэтоксисилана в изопропиловом спирте с концентрацией TEOS 60 об.% на стадии золь-гель процесса [9]. В результате математического анализа данных методом дифференциальной спектроскопии путем разложения спектров оптического поглощения на гауссовы составляющие, в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне были обнаружены шесть характерных полос поглощения (рисунок 4.5).

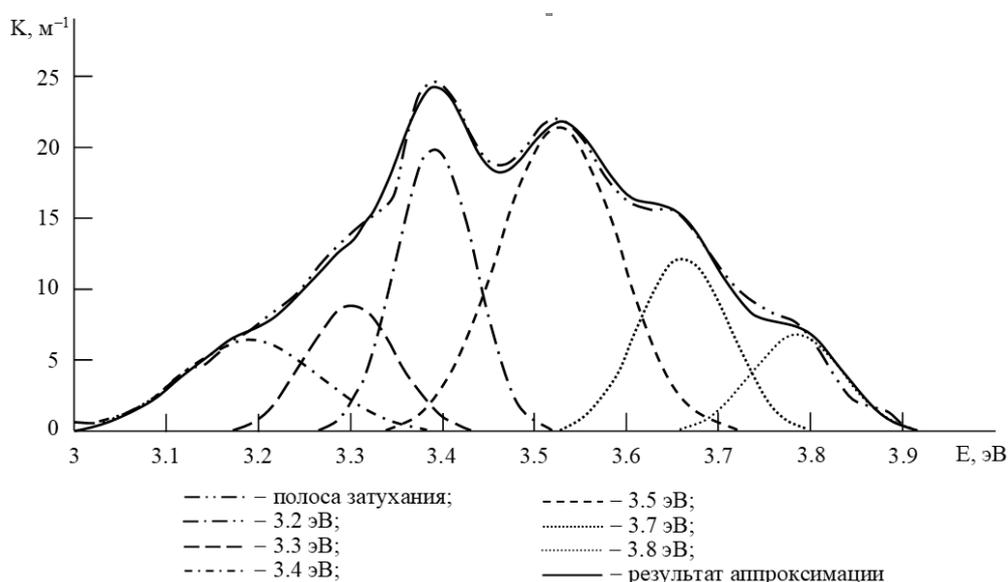


Рисунок 4.5 – Спектр оптического поглощения коллоидного раствора наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, синтезированных при использовании TEOS 60 об.% на стадии золь-гель процесса и результат разложения спектра методом дифференциальной спектроскопии [4]

Природа данных полос поглощения согласно ряду исследований композиционных материалов, содержащих нанокластеры TiO_2 связана с образованием на поверхности SiO_2 матрицы наноструктур различных размеров,

оценка которых была произведена согласно теории Густава Ми (G.Mie) [70]. При этом, путем модификации структуры гелевой матрицы SiO_2 в процессе золь-гель синтеза возможна реализация механизма управления полосой поглощения данных материалов (для последующего использования в качестве фильтров электромагнитного излучения УФ-диапазона) (4.1):

$$K_{max} \cdot \Gamma = A \cdot C_v = A \cdot n \cdot \frac{4\pi}{3} R^3, \quad (4.1)$$

где K_{max} – значение максимума поглощения в полосе, Γ – величина ширины на полувысоте полосы поглощения (см^{-1}), $A = 1,25 \cdot 10^5$ эВ/мм – оптическая константа, R – радиус исследуемых наночастиц, n – число частиц в единице объема (концентрация).

Рассчитанные значения размеров (радиусов) наночастиц магнетита, осажденных на поверхности матрицы SiO_2 , синтезированной с использованием концентрации тетраэтоксисилана в растворе с изопропиловым спиртом на стадии золь-гель синтеза 60 об. % представлены в таблице 4.2 [9].

Таблица 4.2 – Результаты расчета размеров наночастиц магнетита по результатам математической обработки спектров оптического поглощения

Положение средней длины волны полосы поглощения, эВ	Положение средней длины волны полосы поглощения, нм	Размер агломератов Fe_mO_n рассчитанный по модели G. Mie, нм
3,19	388	156
3,30	375	173
3,39	365	226
3.52	351	231
3.66	338	192
3.79	327	159

Ширина полосы поглощения синтезированной наноструктуры, составляющая 61 нм, практически не меняется [4], что указывает на стабильность композиционного материала при сохранении размеров структур Fe_mO_n на поверхности SiO_2 матрицы.

Величина подавления в полосе поглощения композиционной структуры составляет порядка 15 дБ. Данный параметр возможно увеличить путем осаждения однородного наномассива частиц магнетита с минимальными

отклонениями от рассчитанного по теории Ми размера на поверхности SiO_2 матрицы.

Неравномерность полосы поглощения синтезированного прототипа составляет 1 дБ, тем не менее, снижая степень агломерации наночастиц Fe_mO_n на этапе реакции соосаждения возможно регулировать данный параметр путем изменения концентрации солей двух- и трехвалентного железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}).

Из-за достаточно высоких показателей неоднородности пористой структуры матрицы SiO_2 (разброс значений диаметра пор от 5 до 50 нм [49]) сохраняется значительный неконтролируемый диапазон радиусов наночастиц Fe_mO_n , осаждаемых на поверхности SiO_2 матрицы. Неоднородность структуры матрицы негативно сказывается на точности позиционирования средней длины волны полосы поглощения, поскольку диаметр и морфология пор SiO_2 определяет размер и развитость агломератов наночастиц Fe_mO_n .

4.3.2 Исследование рамановских спектров композиционных слоев наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$

На рисунке 4.4 показаны спектры комбинационного рассеяния до и после лазерного отжига композитного суперпарамагнитного материала на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Для реализации процедуры золь-гель синтеза ксерогелевой матрицы SiO_2 , использованной затем в качестве базы при функционализации наночастицами магнетита, была выбрана концентрация TEOS в спиртовом растворе 60 об. %. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 нм). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром $\sim 1\text{--}2$ мкм. Типичная плотность мощности (j), используемая при получении рамановских спектров, поддерживалась менее 5 кВ/см^2 , чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов. Нагрев и последующий отжиг образцов происходил путем резкого увеличения плотности мощности лазерного излучения в 3, 5 и 7 раз. Длительность воздействия лазерного излучения повышенной мощности на образец была 1 мин.

Из рисунка 4.6 следует, что рамановский спектр композиционного материала, который не подвергался процедуре лазерного отжига (кривая 1), содержит характеризующуюся высокой интенсивностью полосу со сдвигом 670 cm^{-1} , существование которой связано с A_{1g} -фононной модой Fe_mO_n . Спектр также содержит полосы с положениями максимумов, характеризующимися волновыми числами 1370 cm^{-1} и 1560 cm^{-1} , отвечающие колебаниям кристаллической решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ферритмагнитная фаза).

Спектр комбинационного рассеяния материала, модифицированного с использованием процедуры лазерного отжига при $j = 15 \text{ кВт} / \text{см}^2$ по-прежнему содержит полосы, существование которых связано с колебаниями решетки Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кривая 2), однако их интенсивность значительно ниже, чем у исходного образца. Кроме того, в спектре содержатся полосы, сигнализирующие о возбуждении фононных мод решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, характеризующихся значениями сдвигов $220, 293, 412, 498$ и 1320 см^{-1} . Дальнейшее увеличение плотности мощности лазерного излучения (до значений $j = 25 \text{ кВт} / \text{см}^2$ и выше) приводит к резкому снижению интенсивности рамановского сигнала фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , при этом продолжает расти интенсивность рассеяния в полосах, существование которых обусловлено возбуждением фононных мод $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кривые 3, 4 на рисунке 4.6).

Из проведенного анализа полученных методом спектроскопии комбинационного рассеяния данных следует, что увеличение плотности мощности лазерного сигнала, воздействующего на исследуемый материал, приводит к локальному изменению его кристаллической структуры, сопровождающемуся рядом последовательных фазовых переходов между тремя кристаллическими модификациями (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оксида железа.

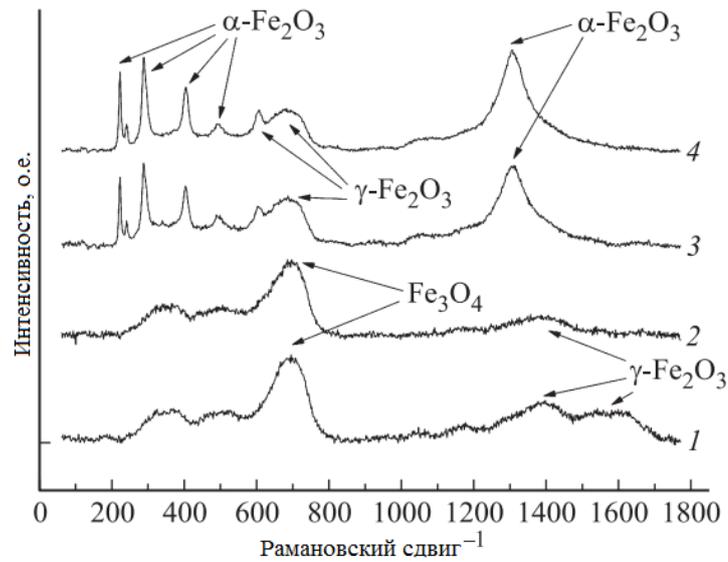


Рисунок 4.6 – Рамановские спектры композиционного материала $\text{SiO}_2\text{-Fe}_m\text{O}_n$, измеренные при различной мощности лазерного излучения, мВт: 1 — 0.3, 2 — 1.0, 3 — 1.2, 4 — 2.0 [9]

Следует отметить, что фазовый переход $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказывается завершен полностью, в то время как превращение $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, хотя действительно имеет место согласно представленным спектрам комбинационного рассеяния, при использованных значениях плотности мощности лазерного сигнала не происходит до конца. Таким образом, локальное воздействие лазерного излучения на композиционный образец позволяет эффективно осуществлять модификацию фазового состава и магнитных свойств материала ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – антиферромагнитная форма ниже температуры 260 К; от этой температуры и до 960 К – слабый ферромагнетик; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ферримагнитная фаза; Fe_3O_4 – суперпарамагнитная фаза, при достижении критического диаметра – ферромагнетик) в требуемых областях с высоким пространственным разрешением (до 1 мкм).

Рисунок 4.7 содержит рамановские спектры γ -облученного (^{60}Co γ – лучи, поглощенная доза 30 кГр на протяжении 30 ч) и исходного (необлученного) образцов. В спектре исходного образца содержится сигнал комбинационного рассеяния, характеризующийся волновым числом 670 см^{-1} , обусловленный колебаниями A_{1g} -фонона Fe_mO_n .

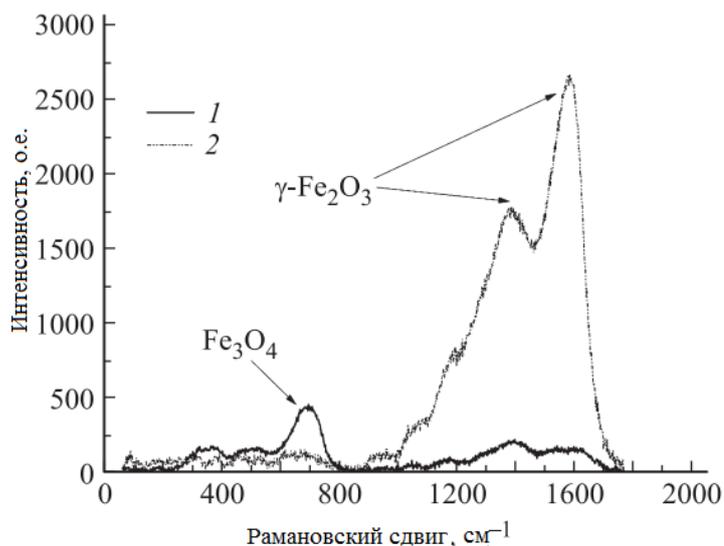


Рисунок 4.7 – Рамановские спектры слоя Fe_mO_n : 1 – необлученный образец, 2 – γ -облученный образец [9]

Кроме того, спектр исходного образца также содержит рамановские сигналы более низкой интенсивности, характеризующиеся волновыми числами 1370 см^{-1} и 1560 см^{-1} , существование которых обусловлено колебаниями кристаллической решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Итогом воздействия ионизирующего излучения на исходный образец служит резкое изменение соотношения интенсивностей сигналов от решеток Fe_3O_4 (проявляющего ферромагнитные свойства) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (являющегося ферримагнетиком) соответственно. Таким образом, γ -облучение образца приводит к полному фазовому превращению $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.3.3 Исследование спектров ЭПР слоев композиционных наночастиц $Fe_mO_n\text{-SiO}_2$

Рисунок 4.8 содержит спектры электронного парамагнитного резонанса γ -облученного (кривая 1) и исходного (кривая 2) образцов композиционных слоев $Fe_mO_n\text{-SiO}_2$, осажденных из раствора, полученного с использованием концентрации 60 об. % TEOS на этапе золь-гель синтеза. На спектре ЭПР исходного порошка $Fe_mO_n\text{-SiO}_2$ (кривая 2) видна линия в области индукции магнитного поля $B = 3450\text{ Г}$ (g-фактор 2.04), характеризующаяся практически симметричной формой. Аналогичный сигнал был обнаружен в работе [69], в процессе исследования

температурных и частотных характеристик магнитных наноструктур на основе Fe_mO_n диаметром 1.1 nm.

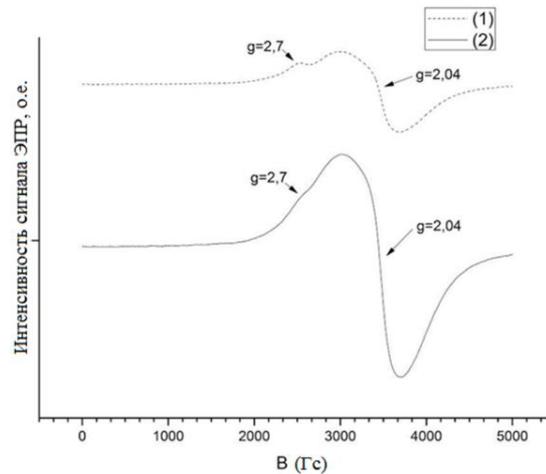


Рисунок 4.8 – Спектры ЭПР γ -облученного (1) и исходного (2) порошка наночастиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ [118]

Из рисунка 4.8 видно, что линия, характеризующаяся максимумом при значении индукции поля $B = 3450$ Гс, обладает значительным контуром (ширина линии $\Delta B \approx 680$ Гс). Такое значение ширины линии обусловлено наличием релаксации, связанной с конечноразмерным эффектом [69]. Такие полосы ранее были обнаружены в спектрах электронного парамагнитного резонанса аморфной структуры $x \text{Fe}_m\text{O}_n - (100 - x) \text{SiO}_2$, полученной с применением золь-гель процесса, где $x = 0,1 \dots 9,5$.

При анализе спектра ЭПР γ -облученного образца (кривая 1) на низкоэнергетическом крыле базовой полосы (g-фактор 2.04) был обнаружен сигнал низкой интенсивности, характеризующийся g-фактором 2,7. Воздействие γ -излучения на исходный образец привело к образованию радиационных дефектов в SiO_2 матрице композиционного материала, сопровождающемуся изменением зарядового состояния ионов, характеризующихся переменной валентностью [126]. При этом существование данного сигнала может быть связано с наличием сильного магнитостатического взаимодействия между наночастицами магнетита, находящимися на поверхности синтезированных материалов [118].

4.3.4 Исследование композиционных слоев ПК/Ag методом электронно-абсорбционной спектроскопии.

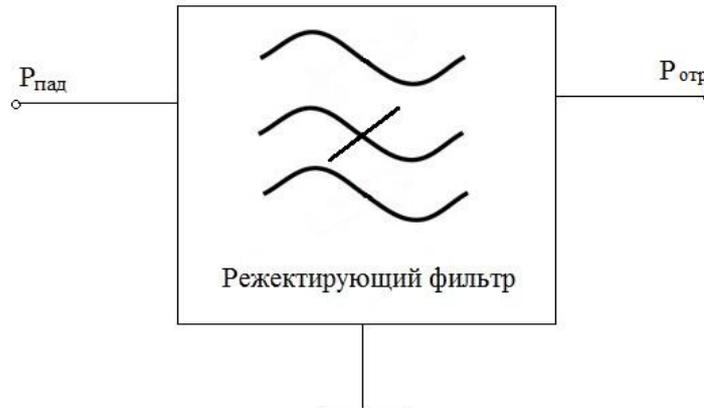


Рисунок 4.9 – Модельное представление композиционной структуры на основе плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра в виде отражающего фильтра. Здесь и далее, $P_{пад}$ – мощность сигнала, поступающего на фильтр, $P_{отр}$ – мощность отраженного сигнала) [2]

Рисунок 4.9 содержит схематическое изображение композиционной структуры на основе локализованного поверхностного плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра на поверхности пористого кремния в виде прототипа полосно-заграждающего фильтра. Спектры оптического поглощения были измерены методом электронно-абсорбционной релаксационной спектроскопии. В качестве основного свойства прототипа фильтра была рассмотрена характеристика затухания $K(\lambda) = \frac{P_{пад}}{P_{отр}}$.

На рисунке 4.10 представлен снимок поверхности композиционной структуры на основе массива фрактальных наночастиц серебра, полученный методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На имеющемся снимке присутствуют протяженные фрактальные агрегаты наночастиц серебра размером порядка 500 нм, кроме того, различимы одиночные изолированные наночастицы ($D=20$ нм), расположенные в структуре поверхности матрицы пористого кремния.

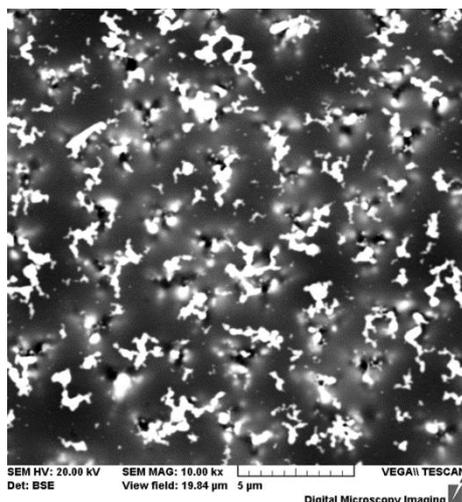


Рисунок 4.10 – Снимок РЭМ композиционной структуры ПК-Ag (ток анодирования $j=15$ mA/cm^2 , время анодирования $t=40$ мин) [2]

Структура поверхности пористого кремния и отвечающее ей распределение поверхностной энергии способствует формированию разветвленных фрактальных агрегатов серебра в процессе функционализации. Изменение параметров синтеза (плотность тока анодирования, продолжительность анодирования) матрицы пористого кремния приводит к модификации характеристик образующихся пор, в том числе их глубины и разветвленности.

Из представленных на рисунках 4.11 и 4.12 спектров оптического поглощения композиционных слоев функционализированного серебром пористого кремния, где в качестве параметра выступает плотность тока (рисунок 4.11) и время (рисунок 4.12) анодирования исходного кремния на этапе синтеза, видно, что имеет место возбуждение локализованного поверхностного плазмонного резонанса сразу на двух длинах волн – 367,5 и 265,5 нм (3,38 и 4,68 эВ соответственно). Согласно приведенному в [81] решению задачи на собственные значения с целью получения конкретных величин отрицательной диэлектрической проницаемости для наноструктур соответствующего типа, и при использовании дисперсионных соотношений для серебра, полоса поглощения, характеризующаяся средней длиной волны 367,5 нм обусловлена возбуждением поверхностного плазмонного резонанса в массиве сферических наночастиц серебра ($D \approx 20$ нм), в то время как полоса, характеризующаяся средней длиной волны 265,5 нм соответствует плазмонной моде квантовых кластеров серебра

[18], то есть структур, состоящих из небольшого числа атомов и по размеру занимающих промежуточное положение между молекулами и наночастицами.

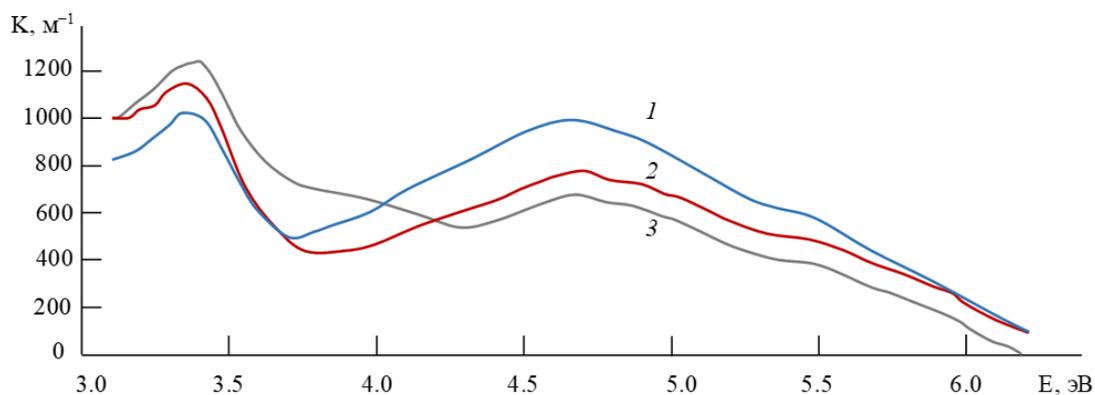


Рисунок 4.11 – Спектры оптического поглощения прототипов композиционной структуры ПК-Ag; время анодирования $t = 10$ мин, плотность тока анодирования выступает в качестве параметра: 1 – $j = 2$ мА/см²; 2 – $j = 15$ мА/см²; 3 – $j = 30$ мА/см² [2, 4]

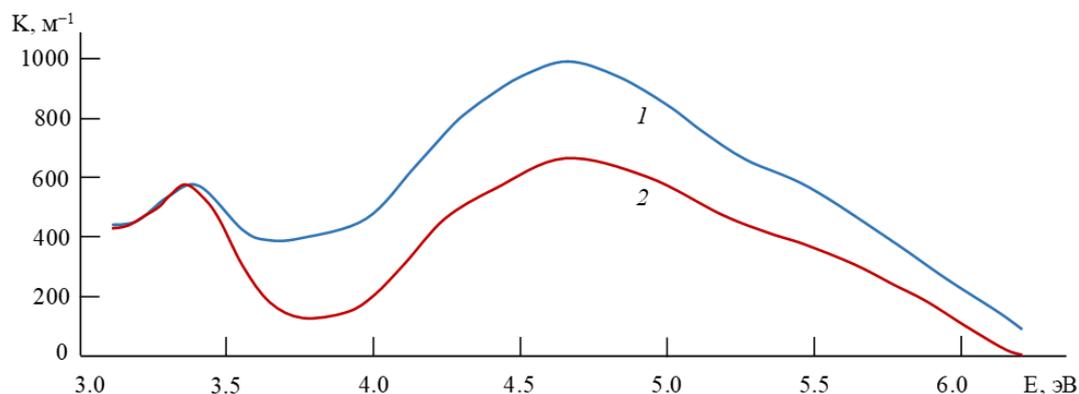


Рисунок 4.12 – Спектры оптического поглощения прототипов композиционной структуры ПК-Ag; плотность тока анодирования $j = 15$ мА/см², время анодирования выступает в качестве параметра: 1 – $t = 40$ мин, 2 – $t = 10$ мин [2, 4]

Так, спектры поглощения икосаэдрических кластеров, содержащих 147 атомов Ag, характеризуются наличием расположенного вблизи 4.65 эВ пика, существование которого обусловлено присутствием внутризонных переходов, а также их взаимодействием с локализованным поверхностным плазмонным резонансом [4]. Примерное значение диаметра D таких частиц, оцененное с использованием сферической модели [4], составляет 0,75 нм.

При увеличении плотности тока анодирования от 2 до 30 мА/см² интенсивность поглощения в полосе 367,6 нм растет, а в полосе 265,5 нм – падает (на $\approx 1,48$ дБ) (рисунок 4.11). Напротив, увеличение продолжительности

травления исходной кремниевой матрицы приводит к снижению подавления сигнала в полосе с $\lambda_0 = 360,5$ нм (на $\approx 1,44$ дБ) (рисунок 4.12). Таким образом, увеличение плотности тока анодирования приводит к формированию структуры поверхности пористого кремния, способствующей образованию массива сферических наночастиц серебра.

Рассмотренный механизм управления и модификации интенсивности поглощения в обеих полосах (367,5 нм и 265,5 нм) позволяет путем соответствующего изменения условий синтеза создавать плазмонные массивы наночастиц металлов, управляемые как с точки зрения морфологии наночастиц, так и периода самого массива. При этом добиться снижения интенсивности поглощения в полосе, характеризующейся средней длиной волны 265,5 нм, оказалось возможно путем увеличения используемой в процессе анодного электрохимического травления плотности тока анодирования, что способствует формированию регулярной упорядоченной структуры наночастиц серебра в процессе осаждения.

Необходимо отметить, что с точки зрения реализации оптических фильтров, достигнутая величина подавления в полосе (3 дБ) не может считаться достаточной, однако, реализованная технология позволяет синтезировать регулярные плазмонные массивы наночастиц серебра характеризующиеся сниженным разбросом по размерам и менее выраженной фрактальностью агрегатов при использовании более высокой плотности тока анодирования исходной кремниевой матрицы. Этот метод также позволил снизить величину неравномерности в полосе поглощения до значений порядка 0,1 дБ. Кроме того, достигнуто существенное сужение полосы поглощения (до значений ширины на полувысоте $\Delta\lambda \approx 90$ нм) по сравнению с существующими прототипами плазмонных фильтров электромагнитных сигналов ($\Delta\lambda \approx 130$ нм) [4, 76].

Модификация условий синтеза матрицы пористого кремния позволяет создавать на ее поверхности характеризующиеся необходимыми параметрами с точки зрения форм, морфологий и используемых материалов плазмонные наномассивы, обеспечивая значительный уровень подавления входного сигнала

на длинах волн от 200 до 1600 нм [81], таким образом, способствуя реализации возможности регулировки средней длины волны полосы подавления заграждающего фильтра (λ_0) в широком спектральном диапазоне.

4.3.5 Анализ композиционных слоев ПК/Ag методом усиленного поверхностью комбинационного рассеяния и обработка регистрируемых сигналов с использованием теории квантовой локализации.

Рисунок 4.13 содержит спектры комбинационного рассеяния функционализированных серебром композиционных слоев пористого кремния (ПК/Ag) а также рамановский спектр исходного образца монокристаллической матрицы кремния. В качестве параметра выступает продолжительность анодного травления кремниевой матрицы. Рамановский сдвиг сигнала, существование которого обусловлено возбуждением поперечной оптической фононной моды (ТО-моды) кремния, составляет 521 см^{-1} , что указывает на высокую степень кристалличности структуры исходной матрицы пористого кремния [22, 117, 129].

Анализ спектров комбинационного рассеяния композиционных слоев на основе пористого кремния, функционализированного серебром показывает, что увеличение продолжительности анодирования от 0.5 до 40 минут приводит к смещению положения рамановского пика ТО-моды кремния (521 см^{-1}) в сторону более низких энергий (рисунок 4.13 а)). В этом случае применение теории квантового ограничения [105, 129] позволяет связать данный эффект с наличием вибрационной локализации, обусловленной образованием нанокристаллитов в структуре поверхности пористого кремния в ходе ее функционализации наночастицами серебра. Размеры образовавшихся нанокристаллитов (L), соответствующих определенному смещению рамановского пика, могут быть рассчитаны по формуле (4.2)

$$\omega_s = -A \left(\frac{a}{L} \right)^\xi, \quad (4.2)$$

где ω_s – смещение Рамановского сдвига ТО-моды образца относительно монокристаллического кремния (с-Si), a – постоянная решетки Si, $a = 5,431 \text{ \AA}$, $A = 47,41 \text{ см}^{-1}$ и $\xi = 1,44$ – параметры вибрационной локализации для

нанокристаллитов Si формы, близкой к сферической. Результаты расчетов приведены в таблице 4.3. Необходимо отметить, что с увеличением времени анодного травления матрицы кремния растет смещение позиции Рамановского пика относительно исходного положения (521 см^{-1} , соответствующего фононной ТО-моды c-Si), при этом согласно формуле (4.2) полученный размер нанокристаллитов кремния уменьшается (Таблица 4.2) [22].

Таблица 4.3 – Результаты расчета размеров нанокристаллитов в структуре поверхности пористого кремния.

Продолжительность анодирования кремниевой матрицы, мин	Смещение Рамановского пика, см^{-1}	Значение размеров нанокристаллитов кремния (по формуле 4.2), Å
0.5	1.4	63
1	1.4	63
10	2.3	44
20	2.3	44
40	3.3	35

Подобное изменение структуры поверхности пористого кремния, сопровождающееся смещением положения пика комбинационного рассеяния, характеризующегося исходным сдвигом 521 см^{-1} , в сторону меньших энергий и последующим образованием нанокристаллитов, связано с растяжением кристаллической решетки пористого кремния в результате осаждения наночастиц серебра внутри пор на поверхности кремния.

Рисунок 4.13 б) содержит спектры комбинационного рассеяния композиционных слоев пористого кремния, функционализированного серебром в диапазоне от 60 до 180 см^{-1} . Согласно ряду исследований, в том числе [29], существование Рамановских пиков, характеризующиеся сдвигами 85 см^{-1} и 146 см^{-1} , связано с колебаниями кристаллической решетки серебра. При этом, спектры комбинационного рассеяния металлических наноструктур а также композиционных материалов, включающих их, согласно работе Дюваля и соавторов [29], характеризуются существованием Рамановского пика с низкоэнергетическим сдвигом, природа которого обусловлена механическими

колебаниями металлических наночастиц под действием поступающего электромагнитного излучения.

С целью расчета размеров наночастиц серебра, в процессе функционализации осажденных на поверхности в порах кремния, была использована теория сфероидальных и крутильных колебательных мод для наночастиц сферической формы. Согласно идее, предложенной в работе Ламба и Тамуры, активными оказываются лишь те моды, которые обладают наименьшей энергией, при этом частоты ω_1 и ω_2 сфероидальных и крутильных мод низкой энергии соответственно, практически идентичны [29].

Сильное взаимодействие поверхностных электронных и колебательных мод, обладающих энергией, близкой к таковой для фотонов поступающего на поверхность образца излучения приводит к возбуждению сфероидальных и крутильных мод наименьшей энергии. При этом, согласно формуле (4.3),

$$\omega = 0.85 \frac{v_t}{dc}, \quad (4.3)$$

где в качестве v_t используется значение усредненной по разным направлениям в кристалле скорости распространения поперечной звуковой волны, равное 1660 м/с, d представляет собой диаметр сферической наночастицы, c – скорость света в вакууме, 0.85 – константа, используемая для наночастиц серебра [29], а $\omega = 65 \text{ см}^{-1}$ – рамановский сдвиг полосы, расчетное значение размера сферических наноструктур серебра на поверхности пористого кремния оказывается равным 0.7 нм.

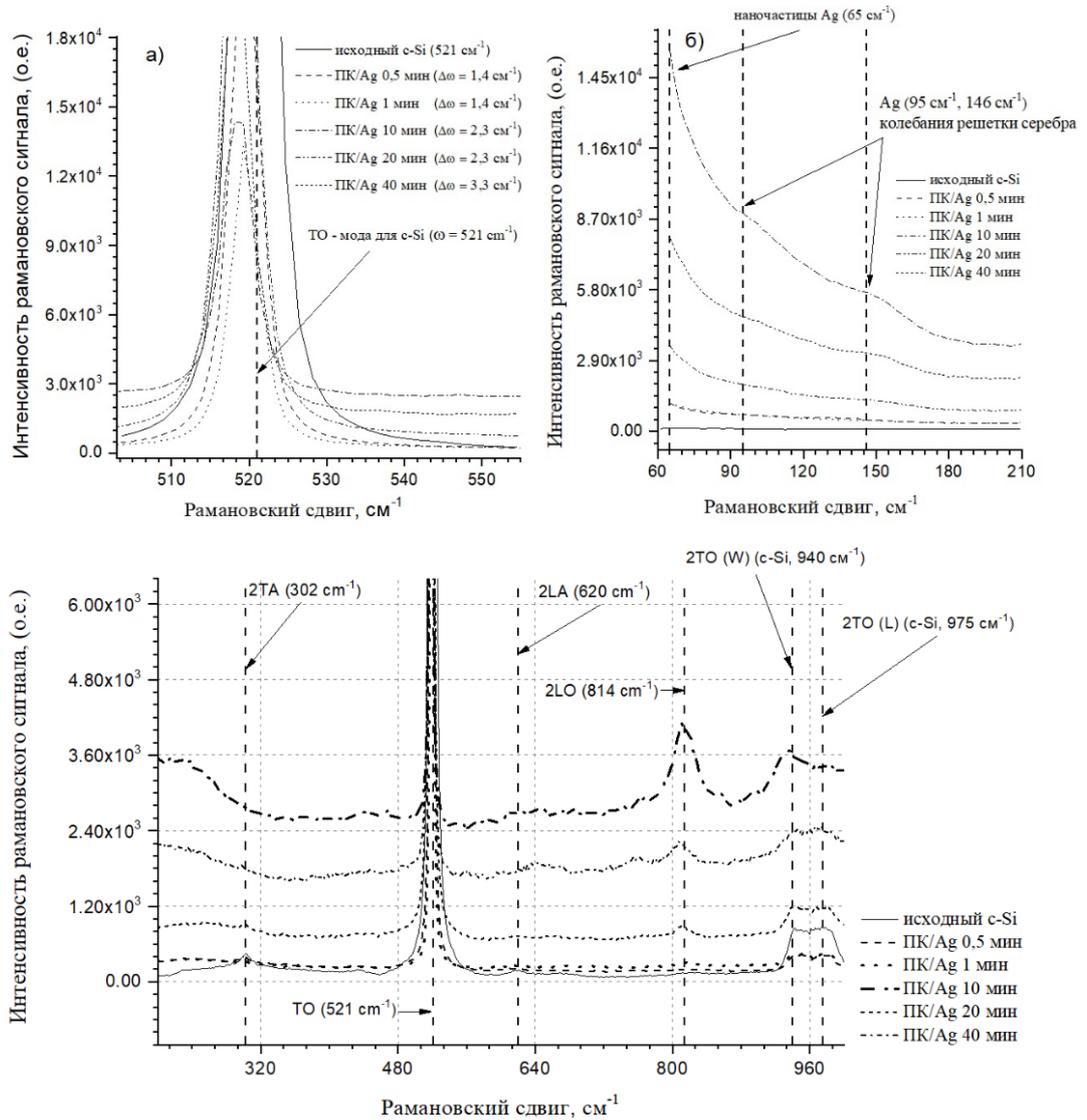


Рисунок 4.13 – а) Рамановские спектры ПК/Ag ($510\text{-}540 \text{ cm}^{-1}$); б) Рамановские спектры ПК/Ag ($65\text{-}180 \text{ cm}^{-1}$); в) Рамановские спектры ПК/Ag ($200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$): TO (521 cm^{-1}) – поперечная оптическая мода первого порядка в кремнии, 2TA (302 cm^{-1}) – поперечная акустическая мода второго порядка в кремнии, 2LA (620 cm^{-1}) – продольная акустическая мода второго порядка в кремнии, 2LO (814 cm^{-1}) – продольная оптическая мода второго порядка в кремнии, 2TO (W) (940 cm^{-1}) – овертон двухфононной поперечной оптической в кремнии (точка W первой зоны Бриллюэна для кремния в пространстве волновых векторов), 2TO (L) (975 cm^{-1}) – овертон двухфононной поперечной оптической в кремнии (точка L первой зоны Бриллюэна для кремния в пространстве волновых векторов)

Анализ модового состава спектров комбинационного рассеяния, представленных на рисунке 4.13 в) позволяет установить существование как в спектрах исходного монокристаллического, так и модифицированного наночастицами серебра следующих сигналов:

- TO (521 cm^{-1}) – поперечная оптическая мода первого порядка в кремнии,

- 2TA (302 см^{-1}) – поперечная акустическая мода второго порядка в кремнии,
- 2LA (620 см^{-1}) – продольная акустическая мода второго порядка в кремнии,
- 2LO (814 см^{-1}) – продольная оптическая мода второго порядка в кремнии,
- 2TO (W) (940 см^{-1}) – овертон двухфононной поперечной оптической в кремнии (точка W первой зоны Бриллюэна для кремния в пространстве волновых векторов) [84],
- 2TO (L) (975 см^{-1}) – овертон двухфононной поперечной оптической в кремнии (точка L первой зоны Бриллюэна для кремния в пространстве волновых векторов) [127].

Необходимо также отметить, что согласно данным, представленным на рисунке 4.13 в), результатом осаждения наночастиц серебра на поверхности матрицы из пористого кремния является резкое усиление интенсивности рассеяния. Полученная с использованием анодирования исходного монокристаллического кремния в течение 10 минут оптимальная с точки зрения интенсивности рамановского сигнала структура, характеризующаяся высокой удельной площадью поверхности, способствующей увеличению сечения рассеяния, позволяет усилить сигнал от фононных мод кремния, детектирование и анализ которых в классическом случае затруднен (например, 2LO – продольной оптической моды второго порядка, в случае исходной структуры характеризующейся слабой интенсивностью) более чем в 1000 раз.

Подробный анализ источников неопределенности и их влияния на точность измерений представлен в подразделе 4.4.3.

Данный эффект обусловлен возбуждением локализованного поверхностного плазмонного резонанса в массиве наночастиц серебра на поверхности пористого кремния с последующим усилением рассеянного рамановского сигнала слабой интенсивности (раздел 1.6). Достигнутое усиление позволяет использовать полученный композиционный материал в качестве эффективной подложки для SERS-исследований [98, 99, 100, 102].

4.4 Прототип полевого катода на основе пористого кремния, функционализированного допированными углеродными структурами на базе фуллерена C₆₀

Поскольку локальность классического электронно-зондового микроанализа не превышает величины порядка 1 мкм, необходимо создавать и совершенствовать методы, позволяющие производить анализ и диагностику фазового состава поверхности композиционных материалов и приборов на их основе в нанометровом диапазоне. Как уже было отмечено в разделе 1.8 диссертации, создание низкопороговых катодов, характеризующихся увеличенной плотностью потока электронов при одновременном снижении значений напряженности пороговых полей, позволяет использовать характеристические потери энергии электронов, что дает возможность проводить исследования фазового состава поверхностей с пространственным разрешением до 1 нм.

При этом недостаточно только реализовать прототип электрода, характеризующийся требуемыми параметрами, необходимо создать модель физических процессов и явлений, имеющих место в приборе, которая позволила бы связать их с регистрируемыми сигналами автоэлектронной эмиссии.

4.4.1 Исследование структуры композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными углеродными структурами на базе фуллерена C₆₀

Идея [120] создания композиционного катода нового поколения, представляющего собой функционализированный допированными углеродными структурами на базе фуллерена C₆₀ слой пористого кремния, обусловлена высоким сродством к электрону молекул фуллерена C₆₀. В процессе допирования фуллеренов химическими элементами и структурами, характеризующимися сравнительно низкими значениями потенциала ионизации (например, Cs, Na, Ag, Cu) происходит увеличение дипольного момента молекулы, а значит и поверхности электрода в целом, вызванное смещением электронной плотности в

направлении молекулы C_{60} . Данный эффект обеспечивает снижение значений эффективного потенциального барьера для выхода электронов с поверхности материала до значений порядка 0,5 эВ, что положительно сказывается на эффективности индуцированной полем эмиссии.

Процедура синтеза функционализированных допированными углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} слоев пористого кремния состояла из двух основных этапов: на первом шаге, с использованием метода анодного электрохимического травления пластины монокристаллического кремния р-типа марки КДБ-12 (в течение 20 минут), подробное описание которого приведено в разделе 4.2.2, была получена матрица исходного пористого кремния, результаты исследования которой с использованием методов электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлены на рисунках 4.14 и 4.15 соответственно.

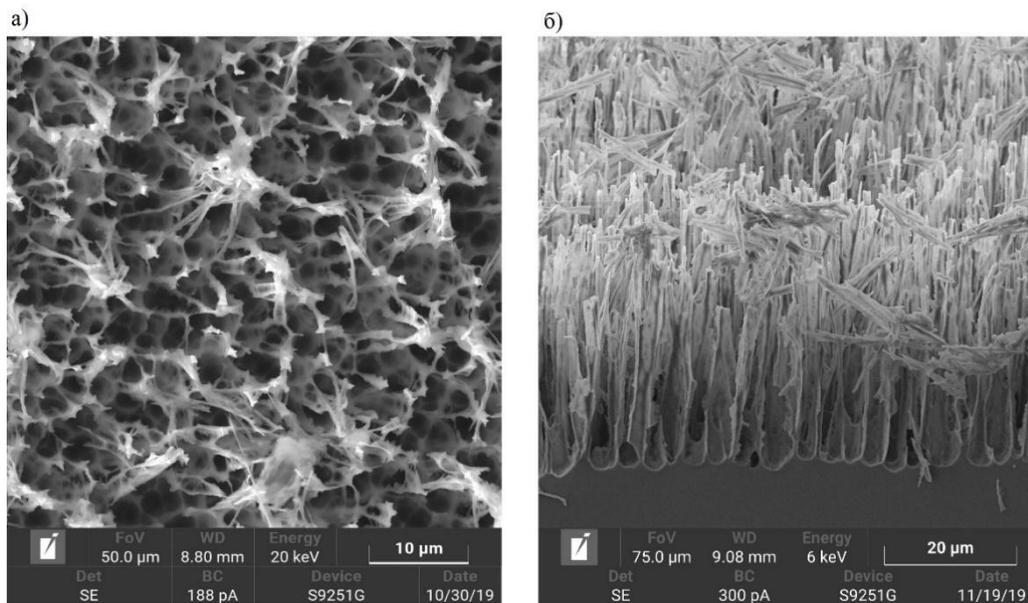


Рисунок 4.14 – РЭМ-изображение поверхности (а) и скола исходного пористого кремния (б)

Поверхность синтезированной матрицы характеризуется наличием пористого слоя толщиной до 50 мкм, характеризующегося развитой регулярной структурой. При этом поры оказываются отделены друг от друга тонкими (не более 200 нм) стенками. В этой связи, полученная матрица представляет собой массив острых полевых эмиттеров с высоким (порядка 100) аспектным

соотношением, в свою очередь способствующим эффективному локальному усилению полей вблизи поверхности.

Результаты исследований структуры EDS-методом свидетельствуют о формировании тонкого оксидного слоя, равномерно покрывающего поверхность пористого слоя.

На втором этапе синтеза проводилась функционализация подложек из пористого кремния с использованием ряда различных технологий (динамически усиленное химическое осаждение, электрохимического осаждения, а также золь-гель метод).

Функционализация подложек по методу химического осаждения осуществлялось из водного раствора допированных серебром углеродных структур на базе фуллерена C_{60} в динамически усиленном режиме с использованием центрифуги на протяжении 30 минут.

Результаты исследования полученного композиционного материала с использованием методов электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлены на рисунках 4.16 и 4.17 соответственно.

Из рисунка 4.16 видно, что в процессе функционализации пористого кремния по методу динамически усиленного химического осаждения на поверхности матрицы формируется слой, содержащий наноразмерные кластеры протяженностью до 70 нм.

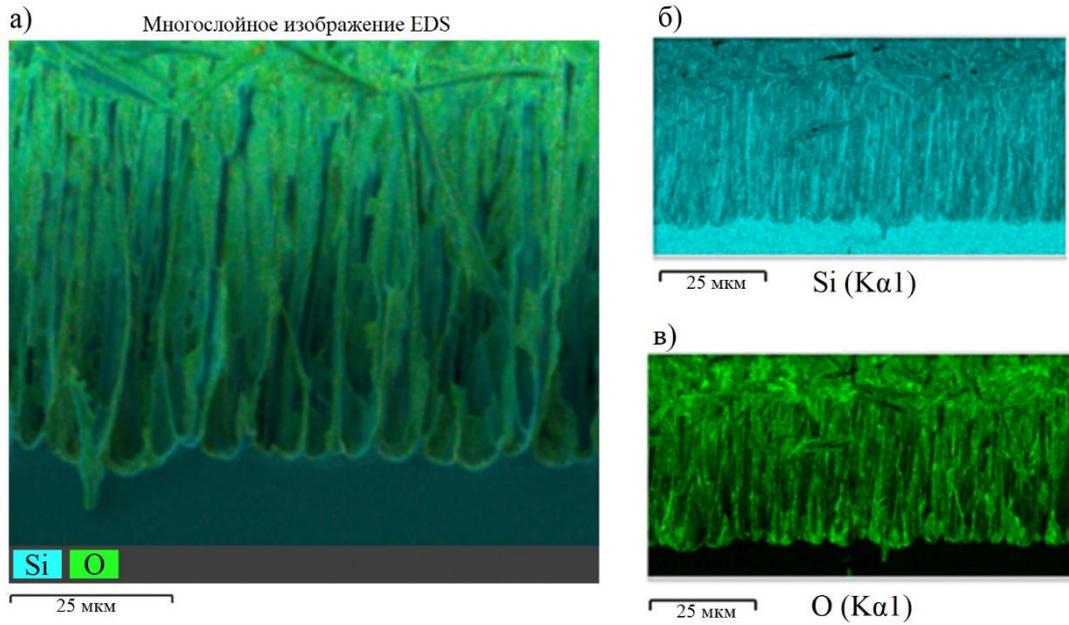


Рисунок 4.15 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходного пористого кремния; а) – комбинированный сигнал, б) – сигнал Si, в) – сигнал O

Карты фазового состава поверхности композиционных материалов, полученные с использованием EDS-метода и представленные на рисунке 4.17 помимо сигналов от кремния и кислорода, обнаруженных ранее при исследовании исходной окисленной матрицы, содержат также сигналы от серебра и углерода, присутствие которых позволяет утверждать, что использованная на данном этапе синтеза методика способствует эффективной функционализации поверхности, а сформированный на ней слой, содержащий наноразмерные кластеры представляет собой аморфную структуру на основе допированных серебром углеродных молекулярных агрегатов на базе фуллерена C_{60} .

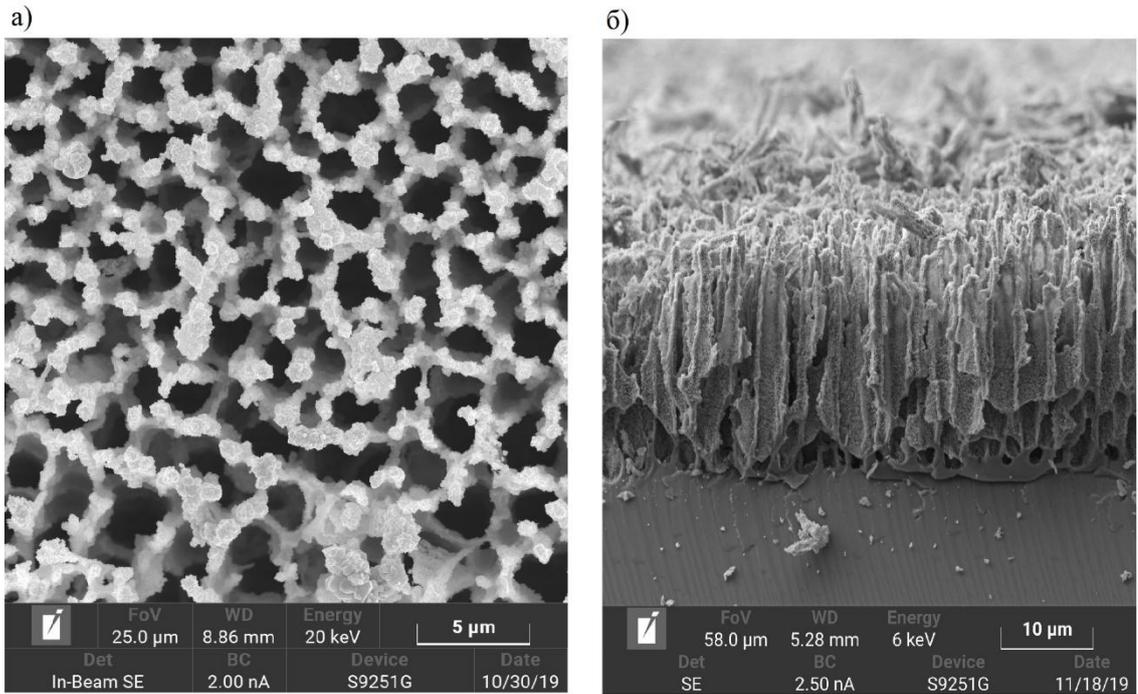


Рисунок 4.16 – РЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60}

Также в ходе работы был синтезирован композиционный материал на основе пористого кремния, полученного по методу анодного электрохимического травления монокристаллического кремния р-типа (КДБ-12), функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием катодного электрохимического осаждения из водного раствора при потенциале осаждения $\varphi_c = 1514.9$ мВ.

Результаты растровой электронной микроскопии данного образца представлены на рисунке 4.18 а), б) и в). Поверхность композиционного материала равномерно покрыта разветвленными фрактальными агрегатами протяженностью до 500 мкм. Следует отметить, что в отличие от рассмотренной ранее структуры композиционного материала, полученного с использованием динамически усиленного химического осаждения, поверхность матрицы пористого кремния оказывается скрыта под сравнительно толстым (порядка 15 мкм) слоем допированных серебром углеродных структур на базе фуллерена C_{60} (рисунок 4.19).

Кроме того, впервые был получен наноструктурированный материал на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром и медью углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием золь-гель процесса [3]. Результаты растровой электронной микроскопии данного образца представлены на рисунке 4.20 а), б).

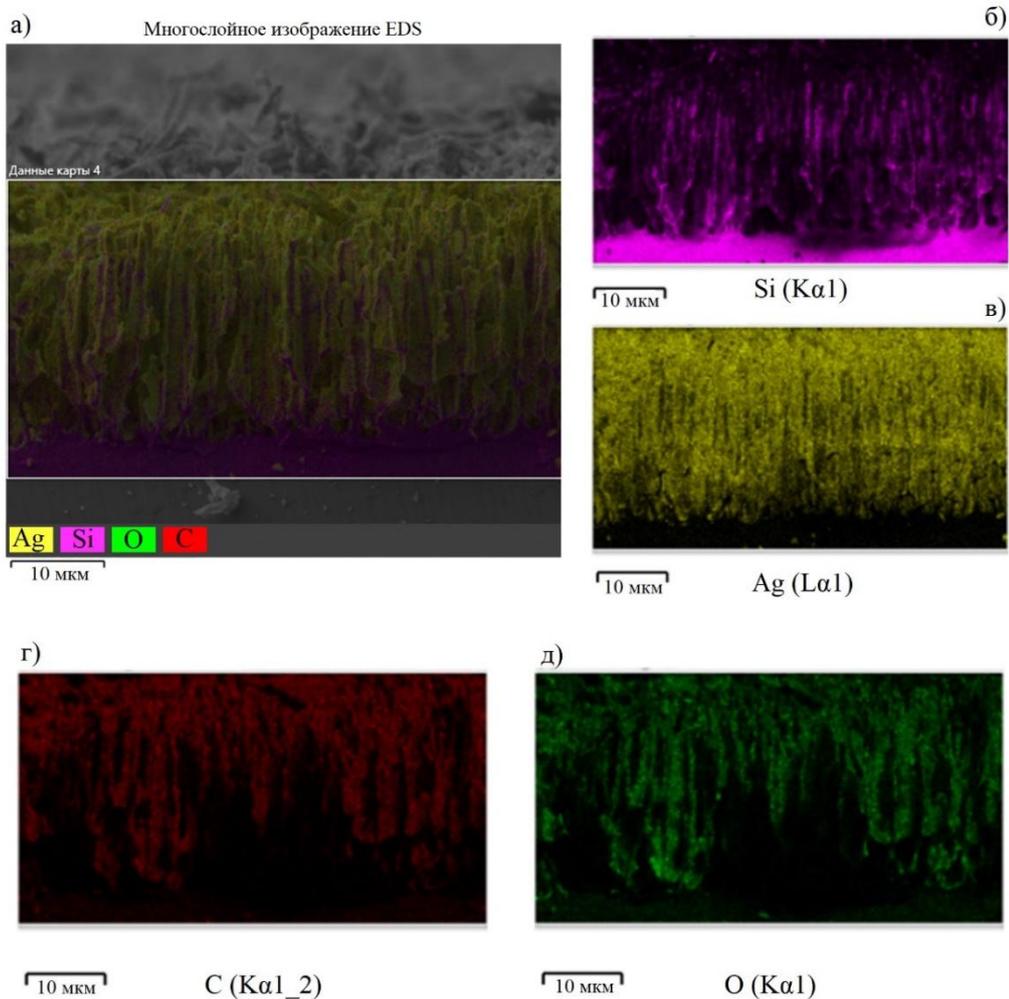


Рисунок 4.17 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} а) – комбинированный сигнал, б) – сигнал Si, в) – сигнал Ag, г) – сигнал C, д) – сигнал O

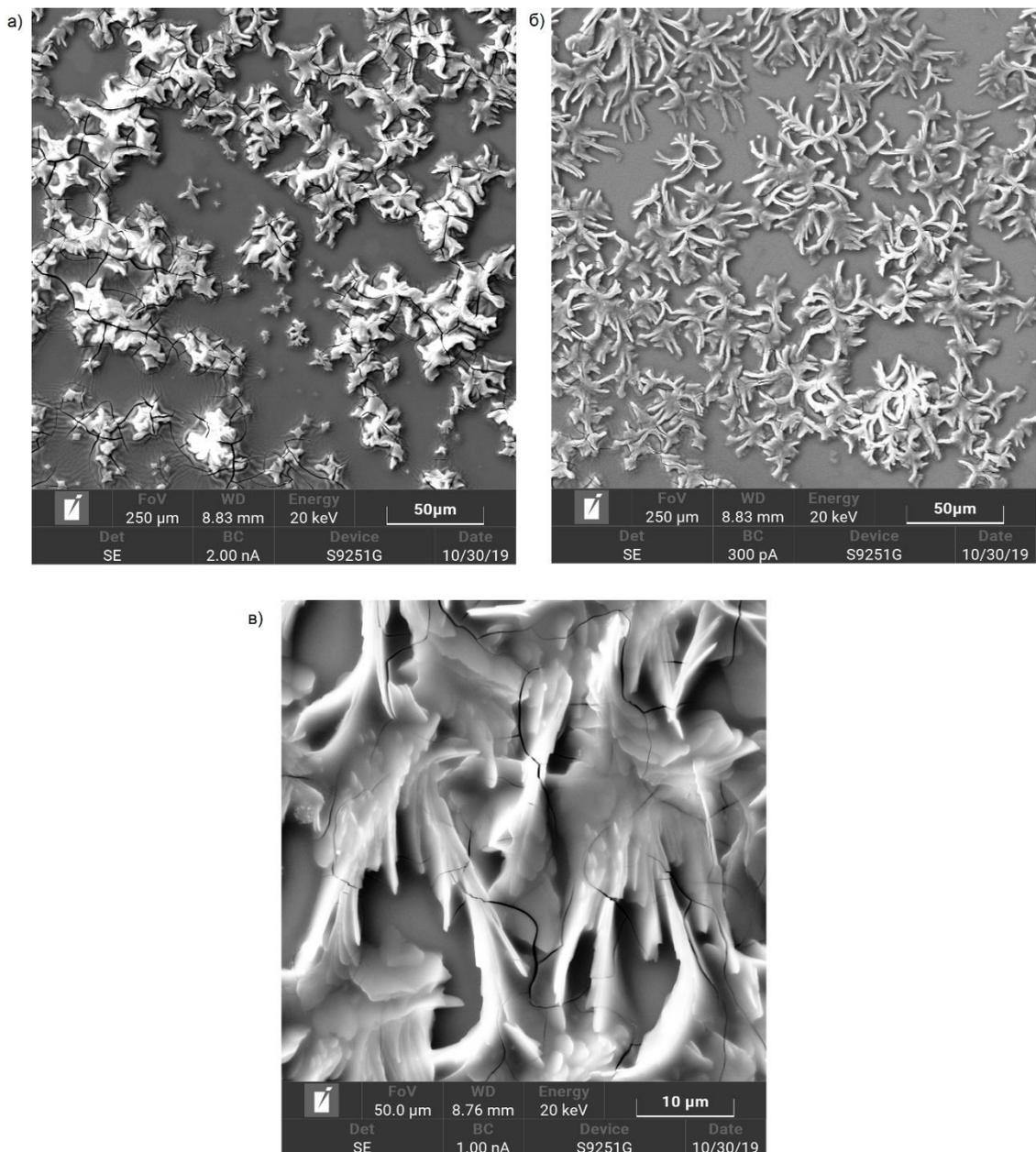


Рисунок 4.18 – РЭМ-изображение (вид сверху) композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием метода катодного электрохимического осаждения

Поверхность образца равномерно покрыта двумя массивами наноразмерных структур островкового типа. Первый тип характеризуется латеральным размером около 30-50 нм, второй – менее 10 нм. Необходимо отметить, что данный образец демонстрировал значения порогового напряжения менее 1.5 кВ, при достигнутых значениях силы тока порядка 2 мА. На протяжении первых двух циклов измерений данный прототип демонстрировал стабильные эмиссионные

характеристики, однако вследствие стремительной деградации пористой гелевой матрицы, содержащей допированные Ag и Cu молекулярные структуры на базе фуллерена C_{60} произошло резкое увеличение пороговых напряжений, сопровождавшееся снижением плотности тока.

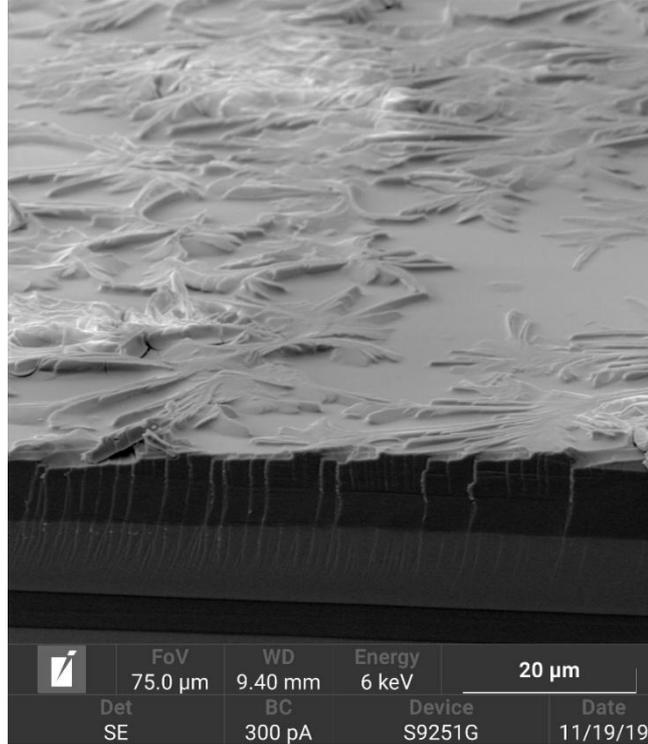


Рисунок 4.19 – РЭМ-изображение скола и участка поверхности композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием метода катодного электрохимического осаждения

Таким образом, дальнейшие исследования в области стабилизации функционализированных с использованием золь-гель метода наноструктур являются перспективными в связи с высокой эффективностью, продемонстрированной разработанной и реализованной прототипом.

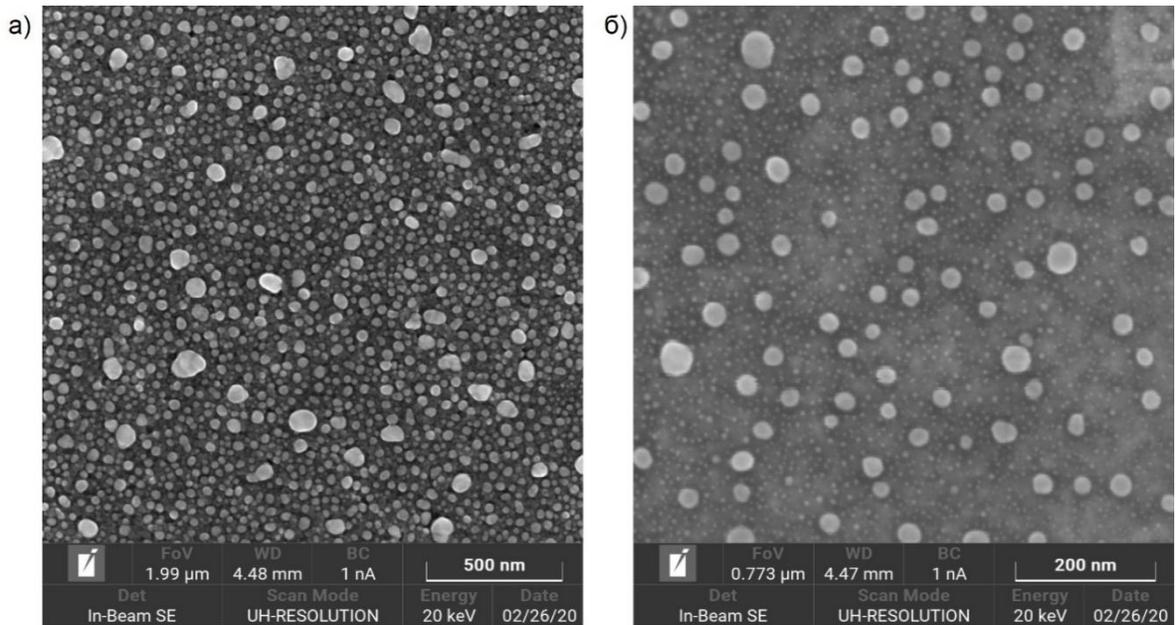


Рисунок 4.20 – РЭМ-изображение (вид сверху) композиционного материала на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием золь-гель процесса

Следует отметить, что достигнутые результаты в области технологии создания слоев допированных углеродных наноматериалов на базе фуллерена C_{60} для функционализации пористого кремния позволят расширить диапазон применяемых с данной целью структур, в том числе благодаря способности фуллерена C_{60} к формированию экзо- и эндоэдральных молекулярных соединений с различными химическими элементами.

4.4.2 Анализ эмиссионных характеристик и модель низкороговой эмиссии из прототипа катода.

Измерение эмиссионных характеристик прототипов полевых катодов на основе функционализированного пористого кремния проводилось в научно-исследовательской лаборатории «Самоорганизующиеся высокотемпературные наноструктуры» лаборатории Санкт-Петербургского Политехнического университета.

Для проведения измерений образцы помещались в вакуумную камеру, установки, схема которой представлена на рисунке 4.21.

Установка позволяет работать в условиях вакуума с давлением остаточных газов до 10^{-9} Тор, а также производить прогрев образцов до 600°C . Анод

цилиндрической формы изготовлен из Та, зазор между электродами регулируется в диапазоне от 0.2 мм до 1мм. Предметный столик, используемый для крепления образцов также изготовлен из Та. На анод подается напряжение положительной полярности в диапазоне от 0 до 4,5 кВ.

Снятие эмиссионных характеристик прототипов производилось с увеличенным количеством циклов (не менее 5) для достижения лучшей точности измерений при комнатной температуре.

Активация образцов с целью предварительной очистки поверхности от органических загрязнений проводилась с помощью их кратковременного прогрева до температуры 200 °С. С помощью такой процедуры удавалось снизить порог полевой эмиссии и добиться увеличения эмиссионного тока.

При снятии эмиссионных характеристик был создан и поддерживался уровень вакуума 10^{-7} торр. Запись производилась с помощью цифрового осциллографа фирмы Velleman Instruments со стандартным пакетом программного обеспечения в режиме Transient recorder. Результаты автоматически сохраняются в текстовом файле в виде последовательности значений тока и напряжения.

Форма сигнала, подаваемого на анод, представляла собой пилообразные колебания с частотой 12 мГц (время нарастания и спада напряжения 35 с). Сигнал формировался с использованием высоковольтного источника под управлением генератором сигналов.

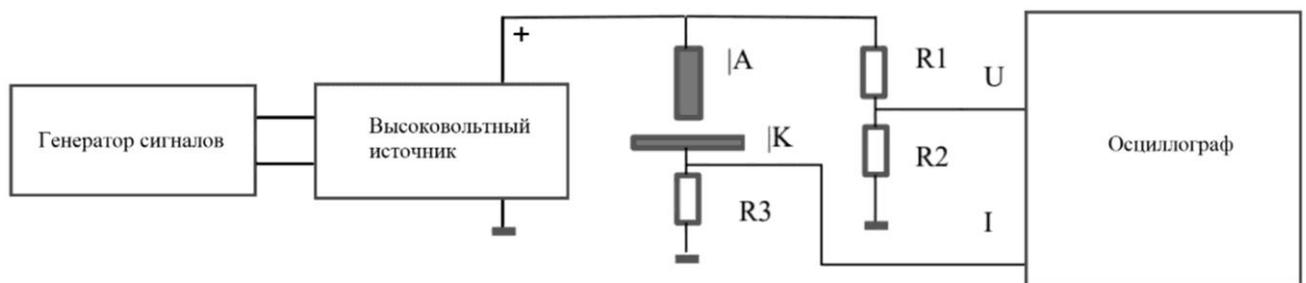


Рисунок 4.21 – Принципиальная схема установки по измерению эмиссионных характеристик прототипов. А – танталовый анод цилиндрической формы, К – исследуемый катод, U – значение напряжения в межэлектродном зазоре, I – значение тока эмиссии [12, 119]

Результаты измерений и обработки согласно методике, рассмотренной в разделе 3.5, эмиссионных характеристик прототипа, полученного путем

функционализации поверхности пористого кремния, синтезированного по методу анодного электрохимического травления монокристаллического кремния р-типа (КДБ-10), допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием динамически усиленного метода осаждения, представлены на рисунках 4.22 и 4.23.

Следует отметить, что, хотя использованная в работе физическая модель явления низкопороговой эмиссии с учетом локализованных состояний с отрицательной корреляционной энергией на сегодняшний день не позволяет учитывать ряд важных характеристик полевых эмиссионных систем (в том числе влияние десорбированных газов на свойств анода и катода, гипотетическое влияние вторичной эмиссии с анода на эмиссионные кривые, необратимые изменения в работе эмиттера, а также корреляцию между составом нейтральных летучих продуктов и электронного тока на анод – эффекты, рассмотренные в рамках Идеальной платформы эмиссии [11, 94] и методики исследования многоострийных полевых эмиттеров большой площади ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН [25, 36, 37, 42, 68]), ее основным достоинством является возможность применения для описания процесса эмиссии электронов из более широкого класса углеродных материалов, характеризующихся как кристаллической, так и аморфной структурой.

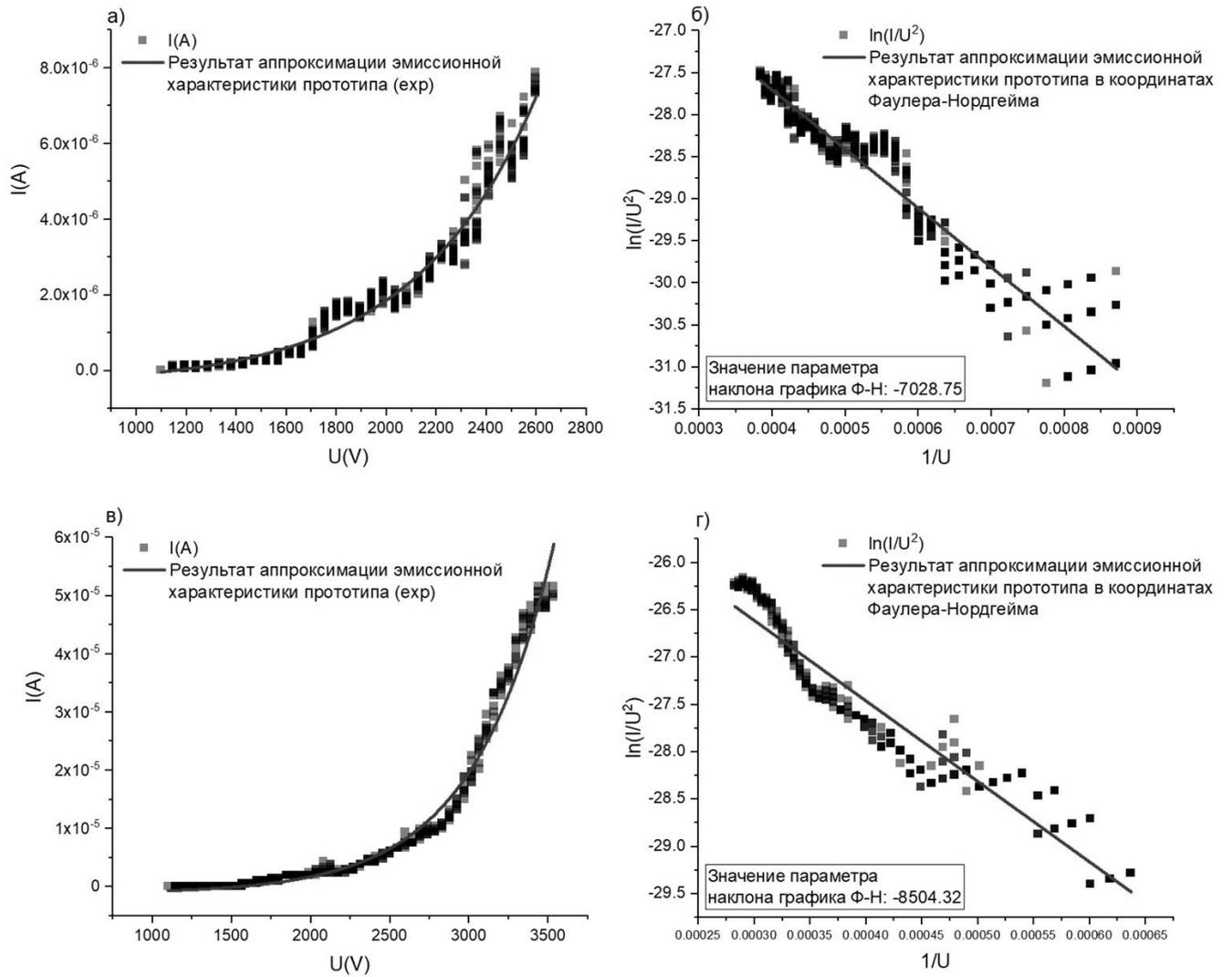


Рисунок 4.22 – Семейство эмиссионных характеристик прототипа на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием динамически усиленного метода осаждения: а), б) – 1-й цикл измерений, пороговое напряжение $V_{th} = 1100$ В, максимальное приложенное между электродами напряжение $V_{max} = 2600$ В; в), г) – 5-й цикл измерений, $V_{th} = 1100$ В, $V_{max} = 3537.5$ В [12, 119]

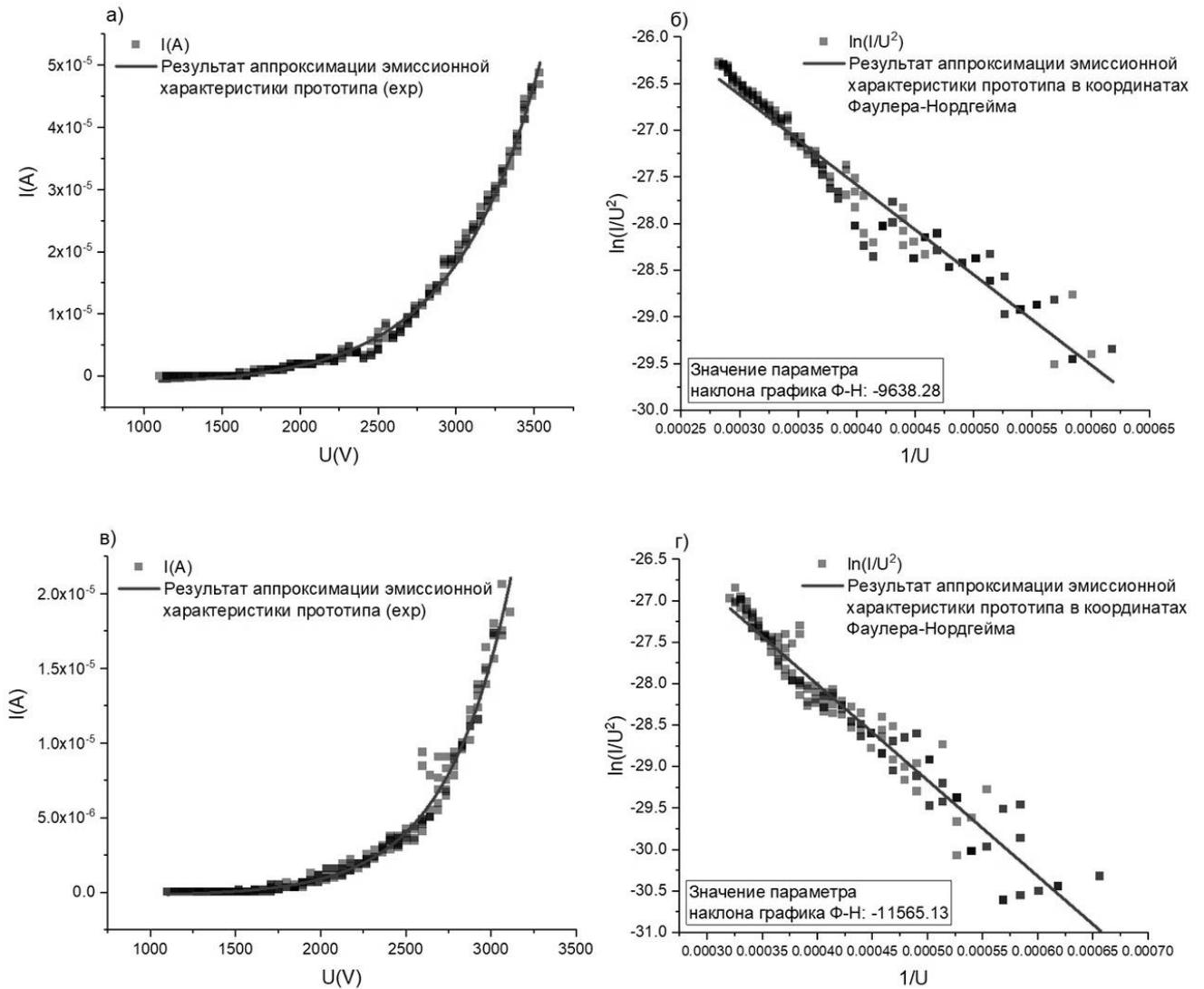


Рисунок 4.23 – Семейство эмиссионных характеристик прототипа на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием динамически усиленного метода осаждения: а), б) – 6-й цикл измерений, пороговое напряжение $V_{th} = 1100$ В, максимальное приложенное между электродами напряжение $V_{max} = 3537.5$ В; в), г) – 7-й цикл измерений, $V_{th} = 1100$ В, $V_{max} = 3068.75$ В [12, 119]

Результаты измерений эмиссионных характеристик прототипа, полученного путем функционализации поверхности пористого кремния, синтезированного по методу анодного электрохимического травления монокристаллического кремния р-типа (КДБ-12), допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием катодного электрохимического осаждения из водного раствора при потенциале осаждения $\varphi_c = 1514.9$ мВ, представлены на рисунках 4.24 и 4.25.

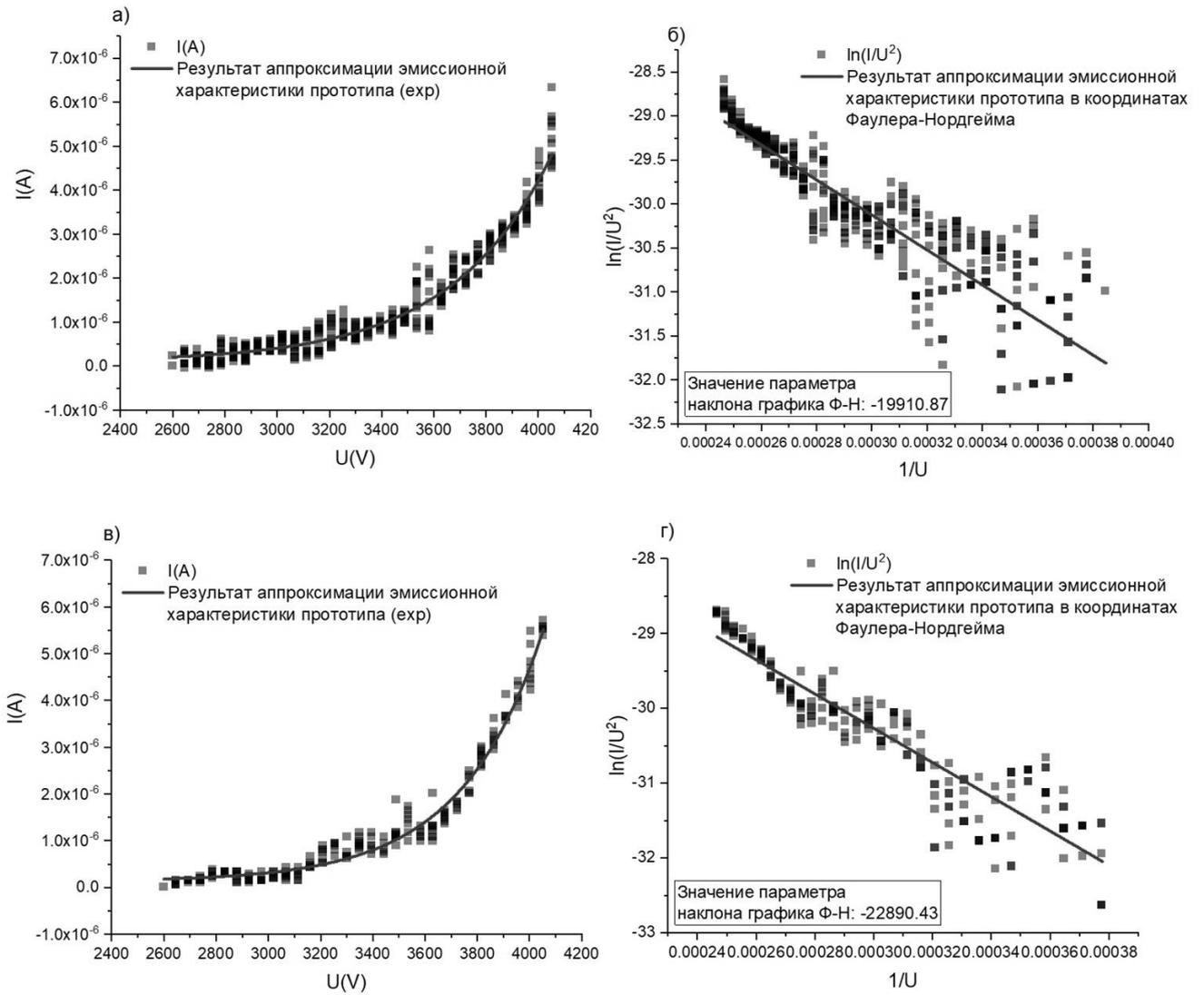


Рисунок 4.24 – Семейство эмиссионных характеристик прототипа, на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием катодного электрохимического осаждения из водного раствора при потенциале осаждения $\varphi_c = 1514.9$ мВ: а), б) – 1-й цикл измерений, пороговое напряжение $V_{th} = 2600$ В, максимальное приложенное между электродами напряжение $V_{max} = 4053.125$ В; в), г) – 2-й цикл измерений, $V_{th} = 2600$ В, $V_{max} = 4053.125$ В [12, 119]

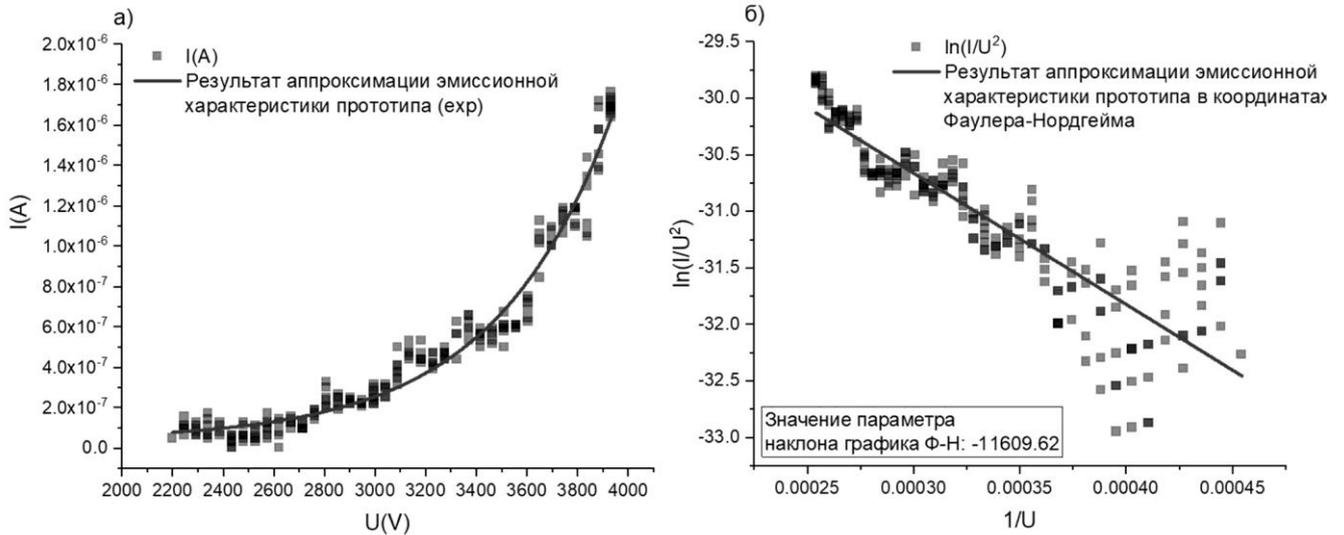


Рисунок 4.25 – Семейство эмиссионных характеристик прототипа, на основе пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием катодного электрохимического осаждения из водного раствора при потенциале осаждения $\varphi_c = 1514.9$ мВ: а), б) – 4-й цикл измерений, пороговое напряжение $V_{th} = 2200$ В, максимальное приложенное между электродами напряжение $V_{max} = 3887.5$ В [12, 119]

Эмиссионные характеристики прототипов характеризуются экспоненциальной зависимостью силы тока электронов от приложенного между электродами напряжения. Значение порогового напряжения для прототипа, полученного путем функционализации поверхности пористого кремния, синтезированного по методу анодного электрохимического травления монокристаллического кремния р-типа (КДБ-10) и функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием динамически усиленного метода осаждения составило 1100 В, что более чем на 3 порядка превосходит значения, достижимые при использовании классических полупроводниковых материалов (в т.ч. кремния) в качестве автоэмиссионных катодов.

Последующая обработка и анализ характеристик были выполнены с использованием методики приведения к графикам типа Фаулера-Нордгейма, рассмотренной в разделе 3.5 главы 3. Модифицированные таким способом

характеристики в координатах $\ln \frac{I}{U^2} - \frac{1}{U^2}$ представляют собой прямые линии, свидетельствуя о наличии механизма индуцированной полем эмиссии.

Расчет высоты потенциального барьера для выхода электронов с поверхности материала был проведен, следуя сформированной методике. Согласно формуле (4.4),

$$\ln(I / F_M^2) = \ln(A_N r_1 a H^{-1} \gamma^2) - \left(s_1 b H^{\frac{3}{2}} / \gamma \right) / F_M = \ln(R_M) + S_M / F_M, \quad (4.4)$$

где r_1 – значение обобщенного поправочного коэффициента для отсекаемого на координатной оси отрезка (r), а s_1 – значение обобщенного поправочного коэффициента для наклона (s); величины $\ln(R_M)$ и S_M , представляют собой значения отсекаемого отрезка и наклона эмиссионной характеристики, построенной в координатах Фаулера-Нордгейма. Значение s_1 было принято равным единице.

В результате наклон графика Фаулера-Нордгейма был представлен в виде (4.5):

$$S_M = -b H^{\frac{3}{2}} / \gamma. \quad (4.5)$$

Для удобства расчетов была использована равнозначная приведенной в (4.5) форма расчета высоты потенциального барьера для выхода электронов с поверхности материала с использованием приложенного между электродами напряжения (V). После подстановки всех поправочных коэффициентов выражение принимает вид (4.6):

$$S_M = \left(-6.44 \cdot 10^9 H^{\frac{3}{2}} \cdot d \right) / \gamma, \quad (4.6)$$

где d – расстояние между электродами, $d = 6 \cdot 10^{-4}$ м, γ – локальный коэффициент усиления поля $\gamma = 100$. Результаты расчета высоты потенциального барьера для исследованных прототипов представлены в Таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Характеристики эмиссионного катода на основе слоя пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} (функционализация с использованием динамически усиленного метода осаждения).

Цикл измерений	Значения пороговой напряженности поля, E_{th} , (В/мкм)	Достигнутый ток эмиссии, I_{max} , (мкА)	Максимальная (достигнутая) напряженность поля в канале, E_{max} , (В/мкм)	Рассчитанное значение высоты потенциального барьера для электронов H , (эВ)
1	2,2	7,4	5,2	0,32
2	2,2	10	5,2	0,31
3	2,2	8,5	5,11	0,31
4	2,2	28,12	6,14	0,29
5	2,2	51,6	7,075	0,36
6	2,2	48,8	7,075	0,39
7	2,2	20,6	6,14	0,45
8	2,2	62,8	7,5	0,47

Таблица 4.5 – Характеристики эмиссионного катода на основе слоя пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} (функционализация по методу катодного электрохимического осаждения).

Цикл измерений	Значения пороговой напряженности поля, E_{th} , (В/мкм)	Достигнутый ток эмиссии, I_{max} , (мкА)	Максимальная (достигнутая) напряженность поля в канале, E_{max} , (В/мкм)	Рассчитанное значение высоты потенциального барьера для электронов H , (эВ)
1	5,2	4.78	8,11	0.64
2	5,2	5.72	8,11	0.71
3	4,4	1.95	7,87	0.82
4	4,4	1.72	7,78	0.83
5	4,4	1.92	7,87	0.73

Необходимо отметить, что согласно приведенным данным, прототип эмиссионного катода на основе слоя пористого кремния,

функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} с использованием динамически усиленного метода осаждения, демонстрирует лучшие результаты по сравнению с образцом, полученным с использованием электрохимической функционализации. Несмотря на то, что наличие фрактальных агрегатов фуллеренолов, допированных металлами, на поверхности второго прототипа приводит к реализации явления низкопороговой эмиссии, морфология синтезированного покрытия практически исключает возможность рационального использования развитой поверхности матрицы из пористого кремния, приводя таким образом к снижению эффективности эмиссии.

Напротив, прототип эмиссионного катода на основе пористого кремния, функционализированного фуллеренолами в динамическом режиме, благодаря оптимальной геометрической конфигурации матрицы пористого кремния, обеспечивающей высокий коэффициент локального усиления поля (γ не менее 100), а также благодаря наличию равномерного и однородного покрытия развитой поверхности матрицы пористого кремния допированными фуллеренолами (раздел 4.4.1) обеспечивающими реализацию механизма низкопороговой эмиссии в связи с образованием двухзарядовых состояний с отрицательной корреляционной энергией Хаббарда, существование которых приводит к дальнейшему росту локальной напряженности поля, демонстрирует эмиссионные свойства, значительно превосходящие таковые для классических полупроводниковых материалов (в т.ч. монокристаллического кремния).

Характеристики перспективных образцов автоэмиссионных наноструктурированных катодов, известных на сегодняшний день представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Характеристики современных и перспективных полевых катодов.

	Значения пороговой напряженности поля, E_{th} , (В/мкм)	Достигнутый ток эмиссии, I_{max} , (мкА)	Средние значения высоты эффективного потенциального барьера для электронов H , (эВ)	Достигнутая плотность тока эмиссии, j_{max} , (мкА/см ²)
Углеродные нанотрубки [35]	0,2-0,4	0,1-5	0,2-2	$(2,0-5,2) \cdot 10^3$
Многоострийные полупроводниковые полевые катоды [88]	1–3	75 (в статическом режиме)	-	-
Катоды на основе монокристаллического кремния (n- и p-типа) [96]	1000	1 (при $E = 2400$ В/мкм)	3,59 – 4,67	$10 \cdot 10^3$
Катоды на основе нанопористого углерода [41]	400	1	-	$0,4 \cdot 10^3$
Композиционный катод на основе ПК с допированными Ag углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} (функционализация с использованием динамически усиленного метода осаждения)	2,2	62,8 (при $E = 7,5$ В/мкм)	0,40	$6,28 \cdot 10^3$ (при $E = 7,5$ В/мкм)
Композиционный катод на основе ПК с допированными Ag углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} (функционализация по методу катодного электрохимического осаждения)	5,2	5,72 (при $E = 8,11$ В/мкм)	0,75	$0,572 \cdot 10^3$ (при $E = 8,11$ В/мкм)

Как уже было отмечено (раздел 1.8), решение технических задач, связанных с повышением тока эмиссии (до 10^6 А/м²) при стабильной работе, представляется чрезвычайно важным в том числе из-за необходимости развития катодов для методов электронной микроскопии, с целью обеспечения количественного неразрушающего анализа фазового состава в локальных областях с размерами несколько нанометров.

С точки зрения обеспечения наивысшей плотности эмиссионного тока, массивы острийных полупроводниковых полевых катодов не являются оптимальными из-за относительно низкой электронной плотности ($n \approx 10^{15} - 10^{18}$ см⁻³) по сравнению с металлами ($n \approx 10^{23}$ см⁻³).

Однако, потенциальная применимость металлических многоострийных катодов в качестве источников тока в наноэлектронных устройствах весьма ограничена в первую очередь из-за их несовместимости с комплементарными технологиями изготовления структур металл-оксид-полупроводник (КМОП), с помощью которых изготавливаются почти все современные интегральные схемы.

Соответственно, в конкурентной борьбе с другими технологиями, совместимость с КМОП будет основным преимуществом для катодов различных классов, поскольку позволит интегрировать источники электронов непосредственно в устройства и даст возможность использовать другие преимущества КМОП технологии. Поскольку многоострийные эмиттеры на основе кремния могут быть изготовлены теми же методами, что и КМОП схемы, именно они и являются главными кандидатами на использование в качестве интегрированных наноразмерных источников тока.

Согласно результатам перспективной работы [88], выполненной группой из СПбПУ и института кристаллографии РАН, многоострийные композиционные полевые эмиттеры демонстрируют токи до 2 мА при использовании значений приложенного между электродами напряжения 10 кВ. Однако данные величины оказываются достижимыми только при использовании импульсного режима работы (2 мкс, 100 Гц), а в режиме постоянного приложенного напряжения стабильность характеристик исследовалась для токов до 75 мкА при

напряженностях поля 1-3 В/мкм, что сравнимо со свойствами исследуемых в данной работе прототипов на основе слоя пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} .

Автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок [35] характеризуются диаметром отдельных структур от 10 до 50 нм, обладая плотностью упаковки 10^5 - 10^6 см⁻². Несмотря на низкие значения пороговой напряженности поля, в силу не преодоленных до сих пор технологических трудностей изготовления массивов идентичных нанотрубок на значительной площади, значения силы эмиссионного тока из катодов такого типа достаточно малы. В этой связи, использование прототипов на основе слоя пористого кремния, функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} , для создания высокоинтенсивных электронных пучков в низких электрических полях, представляется более перспективным, хотя и с меньшей плотностью тока, чем допускают образцы на основе углеродных нанотрубок.

Современные полевые катоды на основе на основе монокристаллического кремния (n- и p-типа) характеризуются значениями пороговых напряженностей поля порядка 1 В/нм (в зависимости от типа проводимости и степени легирования), на три порядка уступая по данному показателю разработанным в данной работе прототипам.

Необходимо отметить, что наличие значительных возможностей по допированию молекулярных структур на базе фуллерена C_{60} [50] широким диапазоном химических элементов, не ограниченных только серебром, а также разработанная методика эффективной функционализации (крайне затрудненной при реализации альтернативных технологий) пористых слоев [46, 77], позволяют утверждать, что характеристики полученных и исследованных в работе прототипов автоэмиссионных катодов, хотя уже являются достаточно высокими, превосходя многие из используемых на текущий момент решений, не являются

предельными и могут быть значительно улучшены (например, путем использования Cs в качестве допирующего элемента).

4.5 Применение низкопорогового автоэмиссионного катода для увеличения разрешающей способности и снижения минимального порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов

Согласно приведенному в Разделе 2.7 теоретическому рассмотрению уменьшение тянущего напряжения V_e приводит к сужению ZLP [39, 47, 67], сопровождающемуся падением плотности эмиссионного тока электронов, а значит, уменьшением яркости электронной пушки и отношения сигнал шум. Именно этим обусловлена необходимость разработки и применения автоэмиссионных катодов нового поколения, демонстрирующих более низкие значения вытягивающего напряжения при сохранении или росте плотности эмиссионного тока для дальнейшего увеличения разрешающей способности EEL-систем. Автоэмиссионные катоды превосходят аналоги как с точки зрения значений плотности тока носителей заряда, так и по ширине распределения электронов по энергии (более 0,5 эВ для термополевых катодов Ричардсона-Шотки при сопоставимых значениях яркости источника).

На сегодняшний день широко используются несколько описывающих зависимость формы энергетического распределения от параметров эмиссии (в том числе вытягивающего напряжения и температуры) моделей энергетического распределения эмиттированных электронов, в основном базирующихся на классической теории Фаулера-Нордгейма [43, 47, 61].

С использованием данных, представленных нами в работе [12, 119], и на базе теоретической работы [47] нами была предложена модель спектра электронов, позволяющая описывать как стандартные полевые эмиттеры, так и перспективные низкопороговые катоды. На качественном уровне выражение для энергетического распределения можно представить в следующем виде (4.7):

$$\frac{dj(E)}{dE} = \frac{4\pi m e}{h^3} d e^{\left(\frac{E-bW}{d}\right)} \frac{1}{1+e^{E/(k_b T)}}, \quad (4.7)$$

где E – значение энергии электрона, T – температура, h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, W – работа выхода электрона с поверхности материала при отсутствии внешнего электрического поля, b – параметр, зависящий от значения снижения работы выхода по механизму Шотки [47], m и e – масса и заряд электронов соответственно. Вероятность туннелирования электронов через потенциальный барьер d зависит от значения работы выхода W , потенциала зарядов изображения и напряженности локального электрического поля F вблизи поверхности материала с учетом ее морфологии и может быть представлена в виде (4.8):

$$d = \frac{ehF}{4\pi t(y_0)\sqrt{2mW}}, \quad (4.8)$$

где $y_0 = \frac{\Delta W}{W} = \frac{\sqrt{e^3 F / 4\pi \epsilon_0}}{W}$ – параметр, характеризующий влияние сил зеркального отображения, ΔW – снижение работы выхода электронов из материала за счет воздействия внешнего электрического поля. Итог моделирования спектров энергетического распределения электронов представлен на рисунке 4.23. Путем анализа результатов моделирования установлено, что стандартный металлический (золотой) катод с коэффициентом усиления поля $\gamma \simeq 100$ и работой выхода электронов с поверхности $W = 5.3$ эВ характеризуется значением ширины на полувысоте энергетического спектра электронов 0,38 эВ.

В результате исследований, проведенных совместно с R&D лабораторией СПбГЭТУ «ЛЭТИ» «Тераностика» (руководитель Ю. М. Спивак), научно-исследовательской лабораторией СПбПУ «Самоорганизующиеся высокотемпературные наноструктуры» (руководитель П. Г. Габдуллин), ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и специалистами TESCAN CIS был разработан и синтезирован прототип низкопорогового автоэмиссионного катода нового типа на основе пористого кремния [12, 119, 130], функционализированного углеродными структурами на основе фуллерена C_{60} . Результаты измерения и анализа эмиссионных характеристик прибора, представленные в [12, 119], свидетельствуют о превосходстве параметров созданного прототипа (включая достижимую плотность эмиссионного тока и значения пороговой напряженности

поля) над современными и перспективными аналогами, в том числе массивами автоэмиссионных металлических катодов, которые, несмотря на относительную простоту изготовления и теоретического описания, из-за недостаточной совместимости с КМОП-технологиями ограничены с точки зрения практического применения, углеродными нанотрубками, характеризующимися низкими значениями тока электронов с поверхности в связи с технологической сложностью изготовления массива значительной площади [35, 57], а также полевыми эмиттерами на базе монокристаллического кремния, эмиссионные свойства которых ограничены высокими значениями пороговой напряженности макроскопических полей (более 1 В/нм) [97].

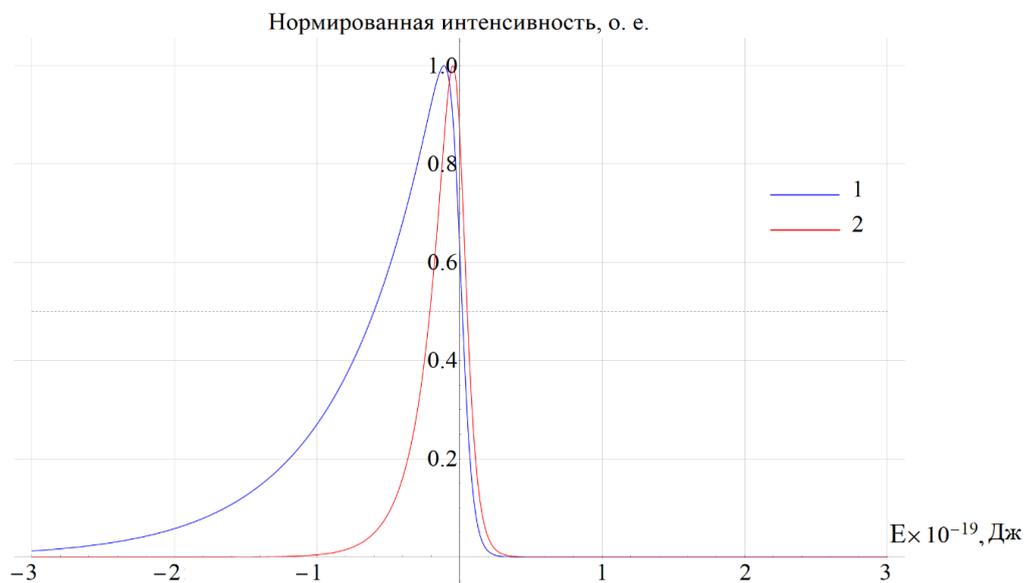


Рисунок 4.26 – Результат моделирования энергетических спектров электронов. 1 – классический автоэмиссионный катод (Au , $W = 5,3$ эВ, $F_{loc} = 10$ В/нм); 2 – прототип низкопорогового эмиттера [12, 119] ($W = 0,36$ эВ, $F_{loc} = 1$ В/нм)

Для описания взаимосвязи регистрируемых параметров (в том числе энергетической стабильности пучка, плотности эмиссионного тока в пучке и величины порогового напряжения) с физическими процессами, происходящими в исследуемом материале, была разработана новая информационная модель [12, 119] явления низкопороговой эмиссии, основанная на теории двухэлектронных локализованных состояний с отрицательной корреляционной энергией Хаббарда. Модель позволяет определить ряд важнейших параметров разработанных

прототипов, в том числе высоту потенциального барьера для выхода электронов, а также значения пороговых макроскопических и локальных полей.

С точки зрения плотности эмиссионного тока ($j_{\max} = 6,28 \cdot 10^3$ мкА/см² для напряженности поля в зазоре $F_{\max} = 7,5$ В/мкм) полученный в рамках работы [12, 119] прототип катода с низкой работой выхода ($W = 0,36$ эВ) и $\gamma \approx 100$ превосходит классический золотой эмиттер как для идентичных значений макроскопических полей, так и при значениях напряженности поля на один порядок ниже. При этом максимально достижимые значения плотности эмиссионного тока из эмиттеров на базе углеродных нанотрубок [35, 56, 66] более чем в 1,2 раза уступают соответствующим характеристикам предложенного прототипа.

Значение ширины на полувысоте энергетического спектра электронов, эмиттируемых из полученного прототипа, составляет 0,17 эВ (рисунок 4.23). Таким образом, благодаря достигнутому снижению ширины пика нулевых потерь энергии электронов на 0,21 эВ, обеспечен выигрыш в энергетической разрешающей способности системы (20 %) по сравнению с классическим автоэмиссионным катодом.

Как уже было отмечено (Глава 2, Раздел 2.7), для решения задачи дальнейшего увеличения временного разрешения EEL систем требуется реализовать катоды нового типа, характеризующиеся более высокими значениями плотности эмиссионного тока. Зависимость временного разрешения EELS системы от плотности тока определяется следующим выражением [26] (4.9):

$$t_{res} = \frac{k^2}{JC^2\varepsilon(DQE)}, \quad (4.9)$$

где J – плотность тока первичных электронов в пучке, поступающем к детектору, $k = 5$ [28], C – контраст края поглощения (то есть характерное для края поглощения отношение сигнала к фону), ε – эффективность, значение которой зависит от параметров системы, в том числе типа сенсора и характеристик источника тока [7], используемых при получении и регистрации сигнала [28], а DQE – квантовая эффективность регистрации электронов.

Согласно представленной модели, благодаря увеличению плотности эмиссионного тока с поверхности применение разработанного низкорогового катода на базе композиционных наноструктур позволяет добиться роста временного разрешения системы на 17 % по сравнению с классическими системами EEL-диагностики [28, 32, 34].

Поскольку известно [28], что квантовая эффективность регистрации напрямую зависит от модуляционной передаточной функции, которая, в свою очередь, в равной степени определяется ФРЛ детектора и дисперсией электронов источника по энергии, применение созданного катода нового поколения позволит добиться дальнейшего снижения порога детектирования следовых концентраций химических элементов (минимальной атомной доли). Так, согласно [32] справедливо (4.10):

$$MAF = \frac{3}{\sigma_k(\beta, \Delta)} \sqrt{\left(\frac{4h\sigma_b(\beta, \Delta)}{\pi d^2 (J/e) \exp(-t/\lambda_e) N_t I(\beta, \Delta) (DQE)} \right)}, \quad (4.10)$$

где d – диаметр электронного зонда, λ_e – средняя длина свободного пробега первичных электронов для случая упругого рассеяния, t – толщина исследуемого образца в зоне облучения, β – значение полуугла сбора (угловой диапазон рассеянных электронов, попадающих в детектор), Δ – энергетический диапазон, $I(\beta, \Delta)$ – интенсивность сигнала в спектре малых потерь (плазмонный резонанс), N_t – поверхностная плотность атомов, $\sigma_k(\beta, \Delta)$ – поперечное сечение рассеяния (основные потери), $\sigma_b(\beta, \Delta)$ – поперечное сечение рассеяния всех процессов потерь энергии электронов, вносящих вклад в фон, h – коэффициент статистической ошибки (обычно в диапазоне от 5 до 10), возникающий в процессе вычитания фона [32], DQE – значение квантовой эффективности регистрации EEL-системы в целом.

Из результатов осуществленного согласно [32] анализа (4.10) следует, что порог детектирования сильно зависит от плотности тока источника электронов. Проведенный расчет показывает, что применение разработанных низкороговых автоэмиссионных катодов нового типа позволяет обеспечить снижение порога детектирования следовых концентраций химических элементов на 9 % по

сравнению с системами, использующими электронные пушки на базе углеродных нанотрубок в качестве источников электронов.

4.6 Расчет расширенной неопределенности результатов измерений

При расчете эмиссионных параметров разработанного низкопорогового катода (в том числе, значения работы выхода – высоты потенциального барьера и плотности тока электронов с поверхности) необходимо учитывать ряд независимых источников неопределенности результатов прямых и косвенных измерений.

В связи с новизной, обуславливающей необходимость всестороннего анализа разработанного и использованного для создания катода наноматериала с целью уменьшения неопределенности результатов измерения значения локального коэффициента усиления поля, были проведены исследования структуры и морфологии поверхностного слоя с использованием электронно-абсорбционной спектроскопии, рамановской спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Для анализа причин отклонения результатов измерений используется анализ расширенной неопределенности результатов измерений. В рамках данной работы для расчета расширенной неопределенности используются индивидуальные составляющие (независимые источники) неопределенности результатов измерений.

Размер агломератов Fe_mO_n , осажденных на поверхности исходной ксерогелевой пористой матрицы с развитой структурой был рассчитан согласно теории Г. Ми. [70] по формуле (4.1). При этом, значение коэффициента поглощения, соответствующее наименьшему радиусу агломерата $K = (6,62 \pm \Delta K)$, где $\Delta K = 2,08$ – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом измеряемых с использованием двухдиапазонного спектрофотометра фирмы Perkin-Elmer (модель Lambda 900) значений коэффициента поглощения, значение полуширины полосы поглощения, соответствующей наименьшему радиусу агломерата $\Gamma = (0,180 \pm \Delta \Gamma)$, где $\Delta \Gamma = 0,008$ – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная

с разбросом задаваемых с использованием двухдиапазонного спектрофотометра фирмы Perkin-Elmer (модель Lambda 900) значений энергии входного сигнала и методической неопределенностью позиционирования гауссовой составляющей при аппроксимации спектра, значение не зависящей от размера агломератов оптической константы $A = (1,25 \cdot 10^8 \pm \Delta A)$ эВ/м, где $\Delta A = 0,1 \cdot 10^8$ эВ/м – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом заданного значения оптической константы [70], значение числа частиц в единице объема (концентрация) $n = (6,0 \cdot 10^{11} \pm \Delta n)$ м⁻³, где $\Delta n = 0,1 \cdot 10^{11}$ м⁻³ – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом значения концентрации композиционных наночастиц в исходном растворе.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений ΔR можно представить в следующем виде (4.11):

$$\Delta R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial K} \Delta K\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial \Gamma} \Delta \Gamma\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial A} \Delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial n} \Delta n\right)^2}. \quad (4.11)$$

Результат измерений (4.12)

$$R = \bar{R} \pm \Delta R, \quad (4.12)$$

а для расчета относительной неопределенности результатов измерений используется соотношение (4.13):

$$L_{\text{отн}} = \frac{\Delta R}{R} \cdot 100. \quad (4.13)$$

Таким образом, абсолютная неопределенность косвенного расчета размеров агломератов Fe_mO_n, осажденных на поверхности исходной ксерогелевой пористой матрицы с развитой структурой (подраздел 4.3.1), составляет не более 17 нм, относительная – не более 11 %.

Размер L образовавшихся в структуре исходной матрицы из пористого кремния с высоким аспектным соотношением нанокристаллитов, соответствующих определенному смещению пика рамановского спектра с волновым числом 521 см⁻¹, был рассчитан по формуле (4.2). При этом, постоянная решетки кремния $a = (5,431 \pm \Delta a)$ Å, где $\Delta a = 0,001$ – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом значений постоянной решетки кремния, параметры вибрационной локализации $A =$

$(47,41 \pm \Delta A)$ см^{-1} и $\xi = (1,44 \pm \Delta\xi)$, где $\Delta A = 0,01$ см^{-1} и $\Delta\xi = 0,01$ – составляющие неопределенности результатов измерений, связанные с разбросом значений параметры вибрационной локализации [105].

Неопределенность результатов измерений ω_s – смещения рамановского сдвига ТО-моды образца относительно монокристаллического кремния (с-Si) обусловлена спектральным разрешением использованного при проведении исследований рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 и составляет $0,1$ см^{-1} .

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений ΔL можно представить в следующем виде (4.14):

$$\Delta L = \sqrt{\left(\frac{\partial L}{\partial a} \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial A} \Delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial \xi} \Delta \xi\right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial \omega_s} \Delta \omega_s\right)^2}. \quad (4.14)$$

Результат измерений (4.15)

$$L = \bar{L} \pm \Delta L, \quad (4.15)$$

а для расчета относительной неопределенности результатов измерений используется соотношение (4.16):

$$L_{\text{отн}} = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100. \quad (4.16)$$

Таким образом, абсолютная неопределенность косвенного расчета размеров нанокристаллитов с использованием рамановской спектроскопии с последующей обработкой результатов по теории квантовой локализации (подраздел 4.3.5) составляет не более $3,3$ \AA , относительная – не более 10 %.

Для расчета размеров функционализирующих наночастиц серебра, осажденных на поверхности матрицы с высоким аспектным соотношением, была использована теория сфероидальных и крутильных колебательных мод [29]. Расчет диаметра частиц был произведен согласно (4.3) при допущении об их сферической форме.

При этом значение усредненной по разным направлениям в кристалле скорости распространения поперечной звуковой волны $v_t = (1660 \pm \Delta v_t)$ м/с, где $\Delta v_t = 1$ м/с – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом значений скорости распространения поперечной звуковой волны,

$c = (299792458 \pm \Delta c)$ – скорость света в вакууме, где $\Delta c = 1,2$ м/с – составляющая неопределенности результатов измерений, связанная с разбросом значений скорости света в вакууме.

Как и рассмотренном ранее случае, неопределенность результатов измерений рамановского сдвига соответствующего пика ω обусловлена спектральным разрешением использованного при проведении исследований рамановского спектрометра LabRam HR800 и составляет $0,1$ см⁻¹.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений Δd можно представить в следующем виде (4.17):

$$\Delta d = \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial v_t} \Delta v_t\right)^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial c} \Delta c\right)^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial \omega} \omega\right)^2}. \quad (4.17)$$

Результат измерений (4.18)

$$d = \bar{d} \pm \Delta d, \quad (4.18)$$

а для расчета относительной неопределенности результатов измерений используется соотношение (4.19):

$$d_{\text{отн}} = \frac{\Delta d}{d} \cdot 100. \quad (4.19)$$

Таким образом, абсолютная неопределенность косвенного расчета диаметра функционализирующих наночастиц серебра, осажденных на поверхности матрицы с высоким аспектным соотношением (подраздел 4.3.5), составляет не более $0,2$ нм, относительная – не более 30 %.

Для расчета значения работы выхода электронов с поверхности материала была использована методика, определения параметров эмиссии низкороговых катодов с использованием графических структур типа Фаулера-Нордгейма, предложенная в разделе 3.5 диссертации.

Максимальная абсолютная неопределенность значения $1/U$ (по оси абсцисс графика), $\Delta(1/U)$ составляет $4,554 \cdot 10^{-7}$ В⁻¹ и связана с конечной точностью задания значений напряжения на аноде ($\Delta U = \pm(0,001 + 0,0005 \cdot U_{\text{гс}})$, где $U_{\text{гс}}$ – номинальное напряжение генератора сигнала).

Значение относительной неопределенности измерения силы эмиссионного тока с использованием осциллографа Velleman Instruments составляет 3% ,

максимальная абсолютная неопределенность измерения силы эмиссионного тока – $1,884 \cdot 10^{-6}$ А. Учитывая, что значение стандартной ошибки при многократном измерении силы эмиссионного тока в каждой точке составляет $0,471 \cdot 10^{-6}$ А, суммарная неопределенность измерения силы эмиссионного тока ΔI (для доверительной вероятности 0,95) составляет $1,942 \cdot 10^{-6}$ А.

Максимальная абсолютная неопределенность значения $\ln(I/U^2)$ (по оси ординат графика) $\Delta(\ln(I/U^2))$ составляет $0,032$ А/В².

С целью аппроксимации эмиссионной характеристики в указанных координатах по методу графических структур типа Фаулера-Нордгейма был использован метод FV (Фазано и Вио) [38], позволяющий учитывать неопределенность координат как по оси абсцисс, так и оси ординат.

Максимальное значение абсолютной стандартной неопределенности коэффициента наклона графической структуры типа Фаулера-Нордгейма ΔS_M составляет 174,7, относительной – не более 2 %, абсолютное значение коэффициента корреляции Пирсона составляет 0,97.

Расчет высоты потенциального барьера (работы выхода) производился в соответствии с формулой (4.6). При этом в качестве b было принято табличное значение соответствующей константы [44] с неисключаемой абсолютной систематической неопределенностью, составляющей $\Delta b = 0,5 \cdot 10^3$ эВ^{-3/2} В м⁻¹. Значение коэффициента локального усиления поля (аспектного соотношения) $\gamma = 100 \pm \Delta\gamma$, где $\Delta\gamma = 5,7$ – абсолютная неопределенность измерения аспектного соотношения путем анализа снимков РЭМ (высокое значение неисключаемой абсолютной систематической неопределенности обусловлено неконтролируемыми в процессе синтеза материала отклонениями структуры массива от идеальной). Ширина межэлектродного зазора $d = 600 \pm \Delta d$ мкм, где $\Delta d = 0,5$ мкм – абсолютная неопределенность задания ширины межэлектродного зазора.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений ΔH можно представить в следующем виде (4.20):

$$\Delta H = \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial b} \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial \gamma} \Delta \gamma\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial S_M} \Delta S_M\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial d} \Delta d\right)^2}. \quad (4.20)$$

Результат измерений (4.21)

$$H = \bar{H} \pm \Delta H, \quad (4.21)$$

где $\bar{H} = 0,40$ эВ, а для расчета относительной неопределенности результатов измерений используется соотношение (4.22):

$$H_{\text{отн}} = \frac{\Delta H}{\bar{H}} \cdot 100. \quad (4.22)$$

Таким образом, абсолютная неопределенность косвенного расчета высоты потенциального барьера (работы выхода) электронов с поверхности разработанного низкорогового катода, составляет не более 0,02 эВ, относительная – не более 5 %.

Для расчета максимальной плотности тока эмиссии электронов j_e из разработанного катода было использовано известное выражение, связывающее силу и плотность тока через площадь эмиссии (4.23):

$$j_e = \frac{I_e}{A_e}, \quad (4.23)$$

где I_e – сила тока электронов, эмиттируемых с поверхности катода, A_e – общая площадь эмиссии. В качестве A_e была принята суммарная площадь катода квадратной формы со стороной $a = 1000 \pm 2$ мкм. Отсюда, абсолютная и относительная составляющие неопределенности измерения площади эмиссии составляют $\Delta A_e = 4000$ мкм² и 0,4 % соответственно.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений Δj_e можно представить в следующем виде (4.24):

$$\Delta j_e = \sqrt{\left(\frac{\partial j_e}{\partial I_e} \Delta I_e\right)^2 + \left(\frac{\partial j_e}{\partial A_e} \Delta A_e\right)^2} \quad (4.24)$$

Результат измерений (4.25)

$$j_e = \bar{j}_e \pm \Delta j_e, \quad (4.25)$$

где $\bar{j}_e = 6280$ мкА/см², а для расчета относительной неопределенности результатов измерений используется соотношение (4.26):

$$j_{e\text{отн}} = \frac{\Delta j_e}{\bar{j}_e} \cdot 100. \quad (4.26)$$

Учитывая, что, как и в рассмотренном ранее случае, суммарная неопределенность измерения силы эмиссионного тока $\Delta I = 1,942 \cdot 10^{-6}$ А, абсолютная неопределенность результатов измерений максимальной плотности тока эмиссии электронов составляет 196 мкА/см^2 , а относительная – не более 3 %.

При расчете роста временной разрешающей способности системы спектроскопии EEL, использующей разработанные перспективные катоды, по сравнению с системой на базе углеродных нанотрубок (раздел 4.5), была использована следующая формула (4.27):

$$T_{inc} = \left(1 - \frac{j_{cnt}}{j_c}\right). \quad (4.27)$$

При этом, плотность эмиссионного тока из катода на базе углеродных нанотрубок $j_{cnt} = (5200 \pm \Delta j_{cnt})$ мкА, где $\Delta j_{cnt} = 158$ мкА – абсолютная неопределенность результатов измерений максимальной плотности тока эмиссии электронов из катода на базе углеродных нанотрубок, плотность эмиссионного тока из предложенного в диссертации катода $j_c = (6280 \pm \Delta j_c)$ мкА, где $\Delta j_c = 158$ мкА – абсолютная неопределенность результатов измерений максимальной плотности тока эмиссии электронов из предложенного в диссертации катода.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений ΔT_{inc} можно представить в следующем виде (4.28):

$$\Delta T_{inc} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_{inc}}{\partial j_{cnt}} \Delta j_{cnt}\right)^2 + \left(\frac{\partial T_{inc}}{\partial j_c} \Delta j_c\right)^2} \quad (4.28)$$

Результат измерений (4.29)

$$T_{inc} = \overline{T_{inc}} \pm \Delta T_{inc}, \quad (4.29)$$

где $\overline{T_{inc}} = 0,172$. Таким образом, согласно (4.29) неопределенность результатов измерений роста временной разрешающей способности системы спектроскопии EEL, использующей разработанные перспективные катоды, по сравнению с системой на базе углеродных нанотрубок составляет 0,033.

При расчете снижения минимальной детектируемой атомной доли следовых концентраций (MAF) системы спектроскопии EEL, использующей разработанные перспективные катоды, по сравнению с системой на базе углеродных нанотрубок (раздел 4.5), была использована следующая формула (4.30):

$$\text{MAF}_{dec} = \left(1 - \sqrt{\frac{j_{cnt}}{j_c}}\right). \quad (4.30)$$

При этом, плотность эмиссионного тока из катода на базе углеродных нанотрубок $j_{cnt} = (5200 \pm \Delta j_{cnt})$ мкА, где $\Delta j_{cnt} = 158$ мкА – абсолютная неопределенность результатов измерений максимальной плотности тока эмиссии электронов из катода на базе углеродных нанотрубок, плотность эмиссионного тока из предложенного в диссертации катода $j_c = (6280 \pm \Delta j_c)$ мкА, где $\Delta j_c = 158$ мкА – абсолютная неопределенность результатов измерений максимальной плотности тока эмиссии электронов из предложенного в диссертации катода.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности результатов измерений ΔMAF_{dec} можно представить в следующем виде (4.31):

$$\Delta \text{MAF}_{dec} = \sqrt{\left(\frac{\partial \text{MAF}_{dec}}{\partial j_{cnt}} \Delta j_{cnt}\right)^2 + \left(\frac{\partial \text{MAF}_{dec}}{\partial j_c} \Delta j_c\right)^2}. \quad (4.31)$$

Результат измерений (4.32)

$$\text{MAF}_{dec} = \overline{\text{MAF}_{dec}} \pm \Delta \text{MAF}_{dec}, \quad (4.32)$$

где $\overline{\text{MAF}_{dec}} = 0,090$. Таким образом, неопределенность результатов измерений снижения минимальной детектируемой атомной доли следовых концентраций системы спектроскопии EEL, использующей разработанные перспективные катоды, по сравнению с системой на базе углеродных нанотрубок составляет 0.018.

4.7 Выводы по Главе 4

1. Разработан новый композиционный материал на основе функционализированной магнитными наночастицами Fe_mO_n ксерогелевой матрицы SiO_2 . Анализ результатов исследований материала, проведенных по методу дифференциальной спектроскопии оптического поглощения, позволяет связать природу обнаруженных в спектре поглощения прототипа полос с образованием наночастиц Fe_mO_n шести характерных размеров на поверхности пористой матрицы SiO_2 . С использованием теории Г. Ми была предложена модель структуры полученных наночастиц. Разработанный материал на основе $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ обладает рядом недостатков, в том числе недостаточной точностью

задания средней длины волны, а также трудоемкостью уменьшения неравномерности в полосе поглощения.

2. Предложен метод локальной модификации кристаллической структуры композиционного материала $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ с использованием гамма- или лазерного излучения, позволяющий управлять фазовым составом поверхности и магнитными свойствами материала. Наличие фазовых переходов подтверждается результатами рамановской спектроскопии, при этом постепенное увеличение плотности мощности поступающего к поверхности материала лазерного сигнала от 5 до 35 кВт/см² приводит к запуску последовательных фазовых переходов $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а достаточно продолжительное (в течение 30 часов) воздействие γ -облучения на структуру обеспечивает полный фазовый переход Fe_3O_4 (проявляющего ферромагнитные свойства) к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (являющегося ферримагнетиком).

2. Синтезированная исходная матрица из пористого кремния с высоким аспектным соотношением, применяемая при создании низкопорогового катода, исследована методом электронной абсорбционной спектроскопии. Функционализация ее поверхности серебром приводит к появлению двух полос поглощения: значение средней длины волны в полосе, существование которой обусловлено эффектом ЛППР в массиве наночастиц серебра, по форме близких к сферической составляет 360,5 нм, а возбуждение плазмонов в квантовых кластерах серебра, сопровождающееся появлением соответствующей полосы, происходит на длине волны 265,5 нм.

Дальнейшее совершенствование технологии изготовления и функционализации наноструктур на основе ПК позволит значительно превзойти уже достигнутые характеристики как с точки зрения модификации ширины полосы поглощения, так и снижения неравномерности в полосе благодаря созданию однородных монодисперсных массивов наночастиц на поверхности материала.

3. Проведенный анализ сигналов спектроскопии усиленного поверхностью комбинационного рассеяния, зарегистрированных при исследовании

композиционного наноматериала на основе пористого кремния позволяет утверждать, что функционализация наночастицами серебра приводит к обусловленным растяжением кристаллической решетки кремния отклонениям структуры материала от монокристаллической, способствуя образованию нанокристаллитов в структуре поверхности, сопровождающемуся смещением пика, соответствующего исходному положению ТО-моды кремния (Рамановский сдвиг 521 см^{-1}) в сторону меньших энергий. Расчет характерных размеров нанокристаллитов был выполнен с использованием теории квантового ограничения. Предложенный метод анализа позволил обнаружить в структуре наноматериала кристаллиты кремния размером до 3.5 нм.

Появление на спектрах комбинационного рассеяния образцов полос, соответствующих волновым числами 85 см^{-1} , 146 см^{-1} и 65 см^{-1} и не являющихся характерными для монокристаллического кремния, обусловлено наличием сформированных в ходе функционализации поверхности слоя пористого кремния наночастиц (квантовых кластеров) серебра; их диаметр был рассчитан согласно теории колебательных мод для частиц сферической формы и составил 0.7 нм.

4. Обнаруженный эффект усиления рассеянного рамановского сигнала более чем в 1000 раз позволяет использовать полученный композиционный материал в качестве эффективной подложки для SERS-исследований. Применение пористого кремния в качестве матрицы обеспечивает конкурентное преимущество в борьбе с другими технологиями, поскольку позволяет интегрировать такие подложки непосредственно в КМОП-схемы уже на этапе синтеза.

5. Использование разработанного наноструктурированного катода из массива острых полевых эмиттеров с высоким (порядка 100) аспектным соотношением, реализованного на основе функционализированного допированными серебром углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} пористого кремния, приводит к увеличению эффективности автоэлектронной эмиссии с поверхности благодаря наличию низкопороговой эмиссии, обеспечивающей снижение напряженности пороговых полей на три порядка (от 1 В/нм до $\approx 1 \text{ В/мкм}$).

6. Применение разработанного катода в системах спектроскопии характеристических потерь энергии электронов позволит обеспечить рост энергетического разрешения на 20 % по сравнению с используемыми пушками на базе холодных катодов в качестве источников электронов классическими установками, временного разрешения на 17 % по сравнению с перспективными EEL-системами с источниками электронов на базе углеродных нанотрубок, снижение порога детектирования следовых концентраций химических элементов на 9 % по сравнению с системами, использующими перспективные пушки на базе углеродных нанотрубок в качестве источников электронов.

7. Предложенная в данной главе модель связи регистрируемых сигналов и параметров явления низкопороговой эмиссии, основанная на теории Андерсона по формированию двухзарядовых локализованных состояний с отрицательной энергией Хаббарда, дает возможность утверждать, что эффект низкопороговой эмиссии является общим для широкого ряда эмиссионных углеродных структур (в том числе графеноподобных слоев, углеродных нанотрубок, а также слоев молекулярных агрегатов на базе фуллерена C_{60}).

8. Проведен расчет суммарной расширенной неопределенностей результатов измерений структурных и морфологических параметров полученного наноструктурированного материала, использованного при создании низкопорогового катода нового типа, а также представлен расчет неопределенностей эмиссионных параметров катода и роста характеристик системы спектроскопии, использующей электронную пушку на базе предложенного в диссертации катода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – увеличения энергетической и временной разрешающей способности, а также снижения порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. На основании проведенных исследований получены следующие научные результаты:

1. На основании теоретического, расчетного и экспериментального анализа обоснована возможность и целесообразность применения нового низкорогового катода на базе функционализированной углеродными наноструктурами матрицы для увеличения разрешающей способности и снижения порога детектирования следовых концентраций химических элементов систем спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

2. Реализован автоэмиссионный низкороговый катод на базе функционализированной углеродными наноструктурами матрицы из пористого кремния с высоким аспектным соотношением, характеризующийся более узким энергетическим спектром электронов и более высокой плотностью эмиссионного тока, чем существующие решения, при сравнимых или меньших значениях напряжения.

3. Установлено, что применение разработанного катода, обеспечивает рост энергетического разрешения на 20 % по сравнению с EEL-системой на базе золотого острейного холодного катода, а также рост временного разрешения и снижение порога детектирования следовых концентраций химических элементов на 17 % и 9 % соответственно по сравнению с перспективными EEL-системами на базе углеродных нанотрубок.

4. Достигнуто снижение пороговых значений напряженности макроскопического поля на три порядка по сравнению с требуемыми для катодов на основе монокристаллического кремния p- или n- типа.

5. Для углеродных материалов с отклонениями от непрерывной бездефектной решетки монокристалла (в том числе аморфных структур)

разработана новая физическая модель связи внутренних процессов и явлений с регистрируемыми сигналами автоэлектронной низкопороговой эмиссии.

6. Проведены исследования устойчивости структуры функционализированной матрицы из пористого диоксида кремния к воздействию γ -излучения. Полученные данные позволяют судить о разрушении структуры матрицы, сопровождающемся протеканием полиморфных фазовых переходов.

7. Анализ результатов исследований структуры функционализированной матрицы из пористого кремния с высоким аспектным соотношением позволяет утверждать, что процедура функционализации приводит к значительным отклонениям строения базового слоя от исходной монокристаллической структуры, обусловленным растяжением с последующим образованием нанокристаллитов в приповерхностном слое. Исследована зависимость рассчитанного размера нанокристаллитов от условий формирования матрицы.

8. Перспективы дальнейшего изучения поставленных в диссертации проблем заключаются в разработке, синтезе, диагностике и внедрении новых композиционных наноматериалов и приборов на их основе для применения в управляемых эмиссионных системах, обладающих набором уникальных параметров, внедрение которых позволит решить ряд задач по анализу физических эффектов на поверхности электродов для разработки новых технологий преобразования энергии, а применение углеродных наноструктур с низкой работой выхода представляет значительный интерес с точки зрения многочисленных приложений – от устройств эмиссионной электроники до систем водородной энергетики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЛППР – локализованный поверхностный плазмонный резонанс

КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник

МЭЗ – межэлектродный зазор

НПЭ – низкопороговая эмиссия

ПЗС – приборы с зарядовой связью

ПК – пористый кремний

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ФРЛ – функция распределения линии

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

DQE (КЭР) – квантовая эффективность регистрации системы

EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (от английского словосочетания energy-dispersive X-ray spectroscopy)

ELNES – тонкая структура спектра характеристических потерь энергии электронов вблизи края поглощения (от английского словосочетания Energy loss near edge structure)

FEA – массив полевых катодов (от английского словосочетания Field emitter array)

FWHM – ширина на полувысоте (полуширина) пика (от английского словосочетания full width at half-maximum)

HREELS – спектроскопия высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами (от английского словосочетания high-resolution electron energy loss spectroscopy)

SERS – спектроскопия усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (от английского словосочетания Surface-enhanced Raman spectroscopy)

MAF – минимальная детектируемая атомная доля для следовых концентраций элемента (от английского словосочетания minimum detectable atomic fraction)

SNR (ОСШ) – отношение сигнал/шум (от английского словосочетания Signal to noise ratio)

ТЕМ – просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (от английского словосочетания Transmission electron microscopy)

ZLP – пик нулевых потерь (от английского словосочетания Zero-loss peak)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко, В. Б. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии тестового металлического образца / В. Б. Бондаренко, Н. М. Гнучев, С. Н. Давыдов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2013, № 2. – С. 105–109.
2. Загрязняющий фильтр видимого и ближнего ультрафиолетового диапазона для флуоресцентного микроскопа на основе явления плазмонного резонанса / **Р. С. Смердов**, В. В. Лобода, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // 2016. – Научно-технические ведомости санкт-петербургского государственного политехнического университета. Информатика. Телекоммуникации. Управление, № 3 (247). – С. 13-22.
3. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учебное пособие / Мошников В. А., Таиров Ю. М., Хамова Т. В., Шилова О. А.; под ред. О. А. Шиловой. – СПб.: Издательство «Лань», 2013. – 304 с. – ISBN 978-5-8114-1417-8.
4. Магнитные и плазмонные композиционные наноструктуры для реализации оптических фильтров в системах контроля и диагностики веществ и материалов / **Р. С. Смердов**, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников, А. С. Мустафаев // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2021. – Т. 24, № 3. – С. 80–96.
5. Мусихин, С. Ф. Физика неупорядоченных материалов / С. Ф. Мусихин, С. А. Немов, Ю. И. Равич. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, – 2022. – 72 с.
6. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / А. В. Афанасьев, В. П. Афанасьев, Г. Ф. Глинский [и др.]. – М.: ООО Издательская фирма "Физико-математическая литература", – 2006. – 552 с. – ISBN 5-9221-0719-4.
7. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ 2018612839. Рос. Федерация. Исследование энергетических закономерностей работы источников тока / Чернобай В. И., Фицак В. В., **Смердов Р. С.**; правообладатель

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». — № 2018610192; заявл. 09.01.2018; зарегистр. 01.03.2018; опубл. 01.03.2018, Бюл. № 3. – 1.

8. **Смердов, Р. С.** Теория и модельные представления о низкопороговой эмиссии из углеродных и композиционных наноструктур / **Р. С. Смердов**, В. А. Мошников, Ю. М. Спивак // Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / под общ. ред. В.А. Мошникова, А. И. Максимова. – СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. – Гл. 3. – С. 72–133. : ISBN 978-5-7629-2362-0.

9. Спектроскопические свойства гамма-облученных композитных наночастиц $Fe_mO_n-SiO_2$ / **Р. С. Смердов**, Т. В. Бочарова, В. С. Левицкий, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, Е. И. Теруков // 2016. – ФТТ. –Т. 58, № 5. – С.892-896.

10. A 0.23 eV energy resolution obtained using a cold field-emission gun and streak imaging technique / К. Kimoto, К. Ishizuka, Т. Asaka, Т. Nagai, Y. Matsui. – DOI doi.org/10.1016/j.micron.2005.03.008 // Micron. – 2005. – Vol. 36. – P. 465–469.

11. A platform to optimize the field emission properties of carbon-nanotube-based fibers / М. Cahay, W. Zhu, К. L. Jensen, R. G. Forbes, S. B. Fairchild, Т. C. Back, G. Gruen, Т. Murray, J. R. Harris, D. A. Shiffler – DOI 10.1109/IVNC.2016.7551456 // 2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC) (Vancouver, BC, Canada, 11-15 July 2016) / University of British Columbia. – Piscataway, NJ: IEEE, 2016. – P. 37–38.

12. Advances in Novel Low-Macroscopic Field Emission Electrode Design Based on Fullerene-Doped Porous Silicon / **R. Smerdov**, Y. Spivak, I. Bizyaev, P. Somov, V. Gerasimov, A. Mustafaev, V. Moshnikov. – DOI 10.3390/electronics1001004 // Electronics (Switzerland). – 2021. – Vol. 10. – P. 1–13. (Q2)

13. Amorphous carbon: state of the art / S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga // Singapore: World Scientific, 1998. – 374 p. : ISBN 978-981-4544-97-9.

14. Ashwal, L. D. Archaean zircons in Miocene oceanic hotspot rocks establish ancient continental crust beneath Mauritius / L. D. Ashwal, M. Wiedenbeck, N. H. Torsvik. – DOI 10.1038/ncomms14086 // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – P. 1–9.
15. Bajic, S. Factors influencing the stability of cold-cathodes formed by coating a planar electrode with a metal-insulator composite / S. Bajic, M. S. Mousa, R. V. Latham. – DOI 10.1051/jphyscol:1989814 // Colloque de Physique. – 1989. – Vol. 50, № C8. – P. C8-79–C8-84.
16. Batson, P. E. Dynamic screening of the core exciton by swift electrons in electron-energy-loss scattering / P. E. Batson, J. Bruley. – DOI 10.1103/PhysRevLett.67.350 // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 350–353.
17. Batson, P. E. Experimental energy-loss function, $\text{Im}[-1/\varepsilon(q, \omega)]$, for aluminum / P. E. Batson, J. Silcox. – DOI 10.1103/PhysRevB.27.5224 // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. P. 5224–5239.
18. Bernard, S. Plasmon enhanced silver quantum cluster fluorescence for biochemical applications / S. Bernard, J. P. Kutter, K. B. Mogensen // TechConnect Briefs. – 2014. – Vol. 2. P. 443-446. – URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/20608901.pdf> (дата обращения: 24.11.2021).
19. Bodunova, Y. Propagation And Interaction Of Nonlinear Waves in A Liquid With Gas Bubbles / Y. Bodunova, S. Konoplev, A. Potapov. – DOI 10.1134/S1063771011020023 // Acoustical Physics. – 2011. – Vol. 57. – P. 224–229.
20. Castaing, R. Electron Probe Microanalysis / R. Castaing. – DOI 10.1016/S0065-2539(08)60212-7 // Advances in Electronics and Electron Physics. – 1960. – Vol. 13. – 1960. – P. 317–386.
21. Chmilenko, F. Improvement of Quality of Aluminum Ingots at Electromagnetic Processing / F. Chmilenko, I. Rastvorova. – DOI 10.1088/1742-6596/1118/1/012030 // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1118. – P. 012030-1–012030-5.
22. Composite materials for next generation plasma energy systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, A. Y. Grabovskiy, V. A. Moshnikov.

– DOI 10.1088/1742-6596/1328/1/012028 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1328. – № 1. – P. 012028-1–012028-5.

23. Crozier, P. A. In-situ analysis of gas composition by electron energy loss spectroscopy for environmental transmission electron microscopy / P. A. Crozier, S. Chenna. – DOI 10.1016/j.ultramicro.2010.11.005 // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – P. 177–185.

24. Cui, J. B. Low-threshold electron emission from diamond / J. B. Cui, J. Ristein, L. Ley // Phys Rev. – 2000. – Vol. 60, №. 23. – P. 16135–16142.

25. Current-voltage characteristics of carbon nanostructured field emitters in different power supply modes / E. O. Popov, A. G. Kolosko, S. V. Filippov, P. A. Romanov, E. I. Terukov, A. V. Shchegolkov, A. G. Tkachev. – DOI 10.1016/j.apsusc.2017.04.120 // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 424. – P. 239-244.

26. De Ruijter, W. J. Imaging properties and applications of slow-scan charge-coupled device cameras suitable for electron microscopy / W. J. De Ruijter. – DOI 10.1016/0968-4328(95)00054-8 // Micron. – 1995. – Vol. 26. – P. 247–275.

27. Denisova, O. Carbon Materials for Immobilization of Biologically Active Substances / O. Denisova, I. Rastvorova. – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.836.52 // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 836. – P. 52–57.

28. Direct Detection Electron Energy-Loss Spectroscopy: A Method to Push the Limits of Resolution and Sensitivity / J. L. Hart, A. C. Lang, A. C. Leff, P. Longo, C. Trevor, R. D. Twisten, M. L. Taheri. – DOI 10.1038/s41598-017-07709-4 // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 1–14.

29. Duval, E., Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering / E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. – DOI 10.1103/PhysRevLett.56.2052 // Physical Review Letters. – 1986. – Vol. 56, № 19. – P. 2052–2055.

30. Egerton, R. F. Characterization and use of the Gatan 666 parallel-recording electron energy-loss spectrometer. / R. F. Egerton, Y. Y. Yang, S. C. Cheng. – DOI 10.1016/0304-3991(93)90098-I // Ultramicroscopy. – 1993. – Vol. 48. – P. 239–250.

31. Egerton, R. F. Control of radiation damage in the TEM / R. F. Egerton – 10.1016/j.ultramic.2012.07.006 // Ultramicroscopy. 2013. Vol. 127. P. 100–108.
32. Egerton, R.F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope / R. F. Egerton. – Boston: Springer, 2011. – 491 p. : ISBN 978-1-4419-9583-4.
33. Electrical and field emission properties of nanocrystalline materials fabricated by electron beam induced deposition / C. Schossler, A. J. Kaya, J. Kretz, M. Weber, H. W. Koops. – DOI 10.1016/0167-9317(95)00290-1 // Microelectr Eng. 1996. Vol. 30. № 1-4. P. 471–474.
34. Electron Gun Using a Field Emission Source / A. Crewe, D. Eggenberger, J. Wall, L. Welter. – DOI 10.1063/1.1683435 // Review Of Scientific Instruments. – 1968. – Vol. 39, № 4. – P. 576–583.
35. Eletsii, A. V. Carbon nanotube-based electron field emitters / A. V. Eletsii. – DOI 10.3367/UFNe.0180.201009a.0897 // Phys.-Usp. – 2010. – Vol. 53, № 9. – P. 863–892.
36. Estimation and analysis of local current-voltage characteristics based on processing of field emission images of large area field emitters / E. O. Popov, A. G. Kolosko, S. V. Filippov, E. I. Terukov – DOI 10.1109/IVNC.2017.8051645 // 2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC) (Regensburg, Germany, 10-14 July 2017) / Herzogssaal. – Piscataway, NJ: IEEE, 2017. – P. 280-281.
37. Extracting formal emission area by on-line processing of current-voltage data, using FN-type equations for the Schottky-Nordheim barrier / E. O. Popov, S. V. Filippov, A. G. Kolosko, P. A. Romanov, R. G. Forbes – DOI 10.1109/IVNC.2016.7551514 // 2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC) (Vancouver, BC, Canada, 11-15 July 2016) / University of British Columbia. – Piscataway, NJ: IEEE, 2016. – P. 177–178.
38. Fasano, G. Fitting a straight line with errors on both coordinates / G. Fasano, R. Vio // Bulletin d'Information du Centre de Donnees Stellaires. – 1988. – №. 35. – P. 191–196.

39. Field electron emission properties of a supertip / A. Knoblauch, Ch. Wilbertz, Th. Miller, S. Kalbitzer. – DOI 10.1088/0022-3727/29/2/028 // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –1996. – Vol. 29, № 2. – P. 470–473.

40. Field emission current-voltage curves as a diagnostic for scanning tunneling microscope tips / J. Meyer, S. Stranick, J. Wang, P. Weiss. – DOI 10.1016/0304-3991(92)90479-4 // *Ultramicroscopy.* – 1992. – Vol. 42-44, Part 2. – P. 1538-1541.

41. Field-Induced Electron Emission from Nanoporous Carbons / A. Arkhipov, S. Davydov, P. Gabdullin, N. Gnuchev, A. Kravchik, S. Krel. – DOI 10.1155/2014/190232 // *Journal of Nanomaterials.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 190232-1–190232-9.

42. Forbes, R. G. The pre-exponential voltage-exponent as a sensitive test parameter for field emission theories / R. G. Forbes, E. O. Popov, A. G. Kolosko, S. V. Filippov. – DOI 10.1098/rsos.201986 // *R. Soc. open sci.* – 2021. – Vol. 8, № 3. – P. 201986-1–201986-19.

43. Forbes, R. G. Transmission coefficients for the exact triangular barrier: an exact general analytical theory that can replace Fowler and Nordheim's 1928 theory / R.G. Forbes, J.H.B. Deane. – DOI 10.1098/rspa.2011.0025 // *Proceedings of the Royal Society A.* – 2011. – Vol. 467. – P. 2927–2947.

44. Forbes, R. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism / R. Forbes. – DOI 10.1016/S0038-1101(00)00208-2 // *Solid-State Electronics.* – 2001. – Vol. 45, № 6. – P. 779–808.

45. Fowler, R. H. Electron emission in intense electric fields / R. H. Fowler, L. Nordheim. – DOI 10.1098/rspa.1928.0091 // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* – 1928. – Vol. 119. – P. 173–181.

46. Fractal-percolation structure architectonics in sol-gel synthesis / I. Kononova, P. Kononov., V. Moshnikov, S. Ignat'ev. – DOI 10.3390/ijms221910521

// International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22., Iss. 19. – P. 10521-1–10521-16.

47. Fransen, M. J. Field emission energy distribution from individual multiwalled carbon nanotubes / M. J. Fransen, T. L. v. Rooy, P. Kruit. – DOI 10.1016/S0169-4332(99)00056-2 // Appl. Surf. Sci. – 1999. – Vol. 146. – P. 312–327.

48. Functionalized nanostructured materials for novel plasma energy systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // Proceedings of the international forum-contest of young researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019». – CRC Press/Balkema. – 2019. – P. 434-441. ISBN 9781003014577.

49. Gareev, K. G. Magnetic Nanomaterials Obtained by Chemical Methods / Gareev K. G., Luchinin V. V., Moshnikov V. A. // Biotechnosfera. – 2013, № 5 (29). – P. 2-13.

50. Gerasimov, V. C₆₀ copper fullerite: synthesis and properties / V. Gerasimov, R. Zarafutdinov, O. Proskurina. – DOI 10.18720/MPM.3912018_9 // Materials Physics and Mechanics. 2018. Vol. 39., P. 56–60.

51. Gómez-Rodríguez, J. Application of an STM/SEM instrument for the study of materials: Tip effects and data correlation / J. Gómez-Rodríguez, L. Vázquez, A. Baró. – DOI 10.1002/sia.740160121 // Surface And Interface Analysis. – 1990. – Vol. 16, № 1-12. P. 97-104.

52. Graphene and porous silicon structures for novel nanoelectronic systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // Proceedings of the international forum-contest of young researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2018». - CRC Press/Balkema, – 2019. – P. 439-447. – ISBN 978-036702743-8.

53. Grob, P. Ranking TEM cameras by their response to electron shot noise / P. Grob. – DOI 10.1016/j.ultramic.2013.01.003 // Ultramicroscopy. – 2013. – Vol. 133. – P. 1–7.

54. Hawkes, P. Principles of Electron Optics / P. Hawkes, E. Kasper. – London: Academic Press, 2018. – 745 p. : ISBN 9780128134054.

55. Hayward, C. High spatial resolution electron probe microanalysis of tephros and melt inclusions without beam-induced chemical modification / C. Hayward. – DOI: 10.1177/0959683611409777 // *Holocene*. – 2012. – Vol. 22. – P. 119–125.
56. Heeres, E. C. Making carbon nanotube electron sources of defined lengths and with closed caps / E. C. Heeres, T. H. Oosterkamp, N. de Jonge. – DOI 10.1088/0957-4484/22/23/235308// *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22. N. 23. P. 1–6.
57. Heeres, E.C. Site of the localized electron emission sites on a closed multiwalled carbon nanotube / E. C. Heeres, T. H. Oosterkamp, N. de Jonge. – DOI 10.1103/PhysRevLett.108.036804 // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 108. – P. 036804-1–036804-5.
58. Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystal / W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, X.-Y. Zhu. – DOI 10.1126/science.1185509 // *Science*. – 2010. – Vol. 328, № 5985. – P. 1543–1547.
59. Hurley, R. Electrical phenomena at the surface of electrically stressed metal cathodes. I. Electroluminescence and breakdown phenomena with medium gap spacings (2-8 mm) / R. Hurley. – DOI 10.1088/0022-3727/12/12/026 // *Journal Of Physics D: Applied Physics*. – 1979. – Vol. 12, № 12. – P. 2229–2246.
60. Inokuti, M. Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules – The Bethe theory revisited / M. Inokuti. – DOI 10.1103/RevModPhys.43.297 // *Rev. Mod. Phys.* – 1971. – Vol 43. – P. 297–347.
61. Jensen, K. L. 2D/3D image charge for modeling field emission / K. L. Jensen. – DOI 10.1116/1.4968007 // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2017. – Vol. 35. – P. 02C101-1–02C101-5.
62. Kaminskiy, V. V. Obtaining intermetallic compounds in Al–Ti–Zn system / V. V. Kaminskiy, S. Y. Petrovich, V. A. Lipin. – DOI 10.31897/PMI.2018.5.512 // *Journal of Mining Institute*. – 2018. – Vol. 233. – P. 512–517.
63. Karpov V. Atomic Tunneling States and Low-Temperature Anomalies of Thermal Properties in Amorphous Materials / V. Karpov, M. Klinger, P. Ignatiev. – DOI 10.1016/0038-1098(82)90866-3 // *Solid State Commun.* – 1982. – Vol. 44. – P. 333–337.

64. Kimoto, K. Software techniques for EELS to realize about 0.3 eV energy resolution using 300 kV FEG-TEM / K. Kimoto, Y. Matsui. – DOI 10.1046/j.1365-2818.2002.01083.x // J. Microsc. – 2002. – Vol. 208. – P. 224–228.
65. Klinger M. Self-trapping of electron pairs in materials with tunneling states. Electrons in «perfect» covalent glasses / M. Klinger, V. Karpov. – DOI 10.1016/0038-1098(81)91198-4 // Solid State Commun. – 1981. – Vol. 37. – P. 975–978.
66. Knapek, A. Simulation and optimization of a carbon nanotube electron source / A. Knapek, T. Radlicka, S. Kratky. – DOI 10.1017/S1431927615013148 // Microscopy and Microanalysis. 2015. Vol. 21. P. 60–65.
67. Knauer, W. Boersch effect in electron-optical instruments / W. Knauer. – DOI 10.1116/1.570271 // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1979. – Vol. 16. – P. 1676–1679.
68. Kolosko, A.G. Analysis of the Behavior of Individual Emission Sites on the Surface of a Multi-Tip Field Cathode / A. G. Kolosko, E. O. Popov, S. V. Filippov. – DOI 10.21883/PJTF.2019.06.47504.17643 // Tech. Phys. Lett. – 2019. – Vol. 45, № 3. – P. 304–307.
69. Köseoğlu, Y. ESR studies on superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles / Y. Köseoğlu, B. Aktas. – DOI 10.1002/pssc.200405494 // Phys. Stat. Sol. – 2004. – Vol. 1, № 12. – P. 127–129.
70. Kreibig, U. Small Silver Particles in Photosensitive Glass: Their Nucleation and Growth / U. Kreibig. – DOI // 10.1007/BF00897225 // Appl. Phys. – 1976. – Vol. 10, № 5. – P. 255–264.
71. Kujawa, S. Performance of a low-noise CCD camera adapted to a transmission electron microscope / S. Kujawa, D. Krahl. – DOI 10.1016/0304-3991(92)90026-G // Ultramicroscopy. – 1992. – Vol. 46. – P. 395–403.
72. Kurata, H. Electronic State Analysis by Monochromated STEM-EELS / H. Kurata // JEOL News. – 2018. – V. 53, № 4. P. 25–29. – URL: <https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/1682.html> (дата обращения: 24.11.2021).

73. Kyritsakis, A. Derivation of a generalized Fowler-Nordheim equation for nanoscopic field-emitters / A. Kyritsakis, J. P. Xanthakis. – DOI 10.1098/rspa.2014.0811 // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society. – 2015. – Vol. 471. – P. 20140811-1–20140811-10.
74. Latham, R. V., High voltage vacuum insulation: the physical basis / R. V. Latham. – London: Academic, 1981. – 568 p. ISBN 0124371809 9780124371804.
75. Lindhard, J. On the properties of a gas of charged particles / J. Lindhard // Dan. Mat. Fys. Medd. – 1954. – Vol. 28. № 8. P. 1–58. – URL: <http://gymarkiv.sdu.dk/MFM/kdvs/mfm%2020-29/mfm-28-8.pdf> (дата обращения: 24.11.2021).
76. Liu, Y. J. Optically tunable plasmonic color filters / Y. J. Liu, G. Y. Si, E. S. P. Leong. – DOI 10.1007/s00339-011-6736-y // Applied Physics A. – 2012. – Vol. 107, № 1. – P. 49–54.
77. Low-Frequency Dielectric Relaxation in Structures Based on Macroporous Silicon with Meso-Macroporous Skin-Layer / R. Castro, Y. Spivak, S. Shevchenko, V. Moshnikov. – DOI 10.3390/ma14102471 // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 10. – P. 2471-1–2471-11.
78. Low-Threshold Field Emission from Carbon Structures G. N. Fursey, M. A. Polyakov, N. T. Bagraev, I. I. Zakirov, A. V. Nashchekin, V. N. Bocharov. – DOI 10.1134/S1027451019050057 // J. Synch. Investig. – 2019. – Vol. 13, № 5. – P. 814–824.
79. Malter, L. Thin film field emission / L. Malter. – DOI 10.1103/PhysRev.50.48 // Phys Rev. – 1936. – Vol. 50, № 1. – P. 48–58.
80. Materials science applications of HREELS in near edge structure analysis and low-energy loss spectroscopy / S. Lazar, G.A. Botton, M.-Y. Wu, F.D. Tichelaar, H.W. Zandbergen. – DOI 10.1016/S0304-3991(03)00114-1 // Ultramicroscopy. – 2003. – Vol. 96. – P. 535–546.

81. Mayergoyz, I. D., *Plasmon Resonances in Nanoparticles* / I. D. Mayergoyz. – Singapore: World Scientific Publishing Co Pte. Ltd., 2013. – 325 p. – ISBN 978-981-4483-83-4.
82. Meyer, R. The effects of electron and photon scattering on signal and noise transfer properties of scintillators in CCD cameras used for electron detection. / R. Meyer, A. Kirkland. – DOI 10.1016/S0304-3991(98)00051-5 // *Ultramicroscopy*. 1998. Vol. 75. P. 23–33.
83. *Micromechanics, Nanophysics And Non-Destructive Testing Of The Strength Of Structural Materials* / V. Nosov, I. Chaplin, E. Gilyazetdinov, E. Grigoriev, I. Pavlenko. – DOI 10.18720/MPM.4262019_13 // *Materials Physics and Mechanics*. – 2019. – Vol. 42. – P. 808–824.
84. Mishra, P. First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon / P. Mishra, K. Jain. – DOI 10.1103/PhysRevB.64.073304 // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64, № 7. – P. 733041–733044.
85. *Monochromized 200 kV (S)TEM*. / P. C. Tiemeijer, J. H. A. v. Lin, B. H. Freitag, A. F. d. Jong. – DOI 10.1017/S143192760210184X // *Microsc. Microanal.* – 2002. – Vol. 8. – P. 70–71.
86. Mott, N.F. *Electronic processes in non-crystalline materials* / N. F. Mott, E. A. Davis. – 2nd ed. – Oxford: Clarendon Press, 2012. – 590 p. – ISBN 9780199645336.
87. *Multilevel Model of Time Dependences of Acoustic Emission Parameters as the Basis for Nanodiagnostics of the State Of Technical Objects* / V. Nosov, A. Artyushchenko, S. Peretyatko, E. Khokhlova. – DOI 10.1088/1742-6596/1582/1/012067 // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1582. – P. 012067-1–012067-6.
88. *Multitip Semiconductor Field Emitters with New-Type Bilayer Protecting Coatings* / G. Sominskii, T. Tumareva, E. Taradaev, M. Mishin, A. Stepanova – DOI 10.1134/S1063784215010247 // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60. – P. 133–136.
89. *Nano-size effects in graphite/graphene structure exposed to cesium vapor* / A. S. Mustafaev, V. I. Yarygin, V. S. Soukhomlinov, A. B. Tsyganov, I. D.

Kaganovich. – DOI 10.1063/1.5037028 // Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 124, № 12. – P. 123304-1–123304-7.

90. Nanostructured LaB₆ Field Emitter with Lowest Apical Work Function / H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, J. Ma, N. Shinya, K. Nakajima, H. Murakami, T. Ohkubo, L.-C. Qin. – DOI 10.1021/nl101752z // Nano Lett.– 2010. – Vol. 10, № 9. – P. 3539–3544.

91. Nanostructured porous silicon and graphene-based materials for PETE electrode synthesys / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, V. S. Soukhomlinov, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov. – DOI 10.1109/EIConRus.2019.8657196 // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus (St. Petersburg, Russia, 28-31 Jan. 2019) / Saint Petersburg Electrotechnical University 'LETI'. – Piscataway, NJ: IEEE, 2019. – P. 786–790.

92. Nosov, V. V. Control of inhomogeneous materials strength by method of acoustic emission / V. V. Nosov. – DOI 10.25515/PMI.2017.4.46 // Journal of Mining Institute. – 2017. – Vol. 226. – P. 469–469.

93. Olt, J. Study of bearing units wear resistance of engines career dump trucks, working in fretting corrosion conditions / J. Olt, V. V. Maksarov, V. A. Krasnyy. – DOI: 10.31897/pmi.2019.1.70 // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 235. – P. 70–77.

94. Optimizing the field emission properties of carbon-nanotube-based fibers / M. Cahay, W. Zhu, J. Ludwick, K. L. Jensen, R. G. Forbes, S. B. Fairchild, T. C. Back, P. T. Murray, J. R. Harrisk, D. A. Shiffler. – DOI 10.1016/B978-0-12-812667-7.00021-5 // Nanotube Superfiber Materials / ed. by M. J. Schulz, V. Shanov, Z. Yin, M. Cahay. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – P. 511-539.

95. Pan, L. S. Diamond sensors and vacuum microelectronics / L. S. Pan. – DOI 10.1557/PROC-416-407 // Mat Res Soc Symp Proc. – 1996. – Vol. 403. – P. 407–418.

96. Patterson, A. A. Elementary framework for cold field emission from quantum-confined, non-planar emitters / A. A. Patterson, A. I. Akinwande. – DOI

10.1063/1.4919827 // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117. № 17. P.174311-1–174311-12.

97. Patterson, A. A. Elementary framework for cold field emission: Incorporation of quantum-confinement effects / A. A. Patterson, A. I. Akinwande. – DOI 10.1063/1.4848076 // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114, № 23. – P. 234303-1–234303-9.

98. Porous Silicon and Graphene Composite Materials for Novel Nanoenergetic Systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov, V. S. Soukhomlinov. – DOI 10.1109/EExPolytech.2018.8564386 // Proceedings of the 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech (St. Petersburg, Russia, 22-23 Oct. 2018) / Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. – Piscataway, NJ: IEEE, 2018. – P. 152–155.

99. Porous silicon and graphene-based composite nanostructures for plasma energy systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // Europhysics conference abstracts: 45 EPS Conference on Plasma Physics. – 2018. Vol. 45A – P. 921–924.

100. Porous silicon and graphene-based nanostructures for novel solar energy systems / **R. S. Smerdov**, A. S. Mustafaev, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov. – DOI 10.1088/1742-6596/1135/1/012038 // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1135. – № 1. – P. 012038-1–012038-5.

101. Porous Silicon as a Nanomaterial for Disperse Transport Systems of Targeted Drug Delivery to the Inner Ear / Yu. M. Spivak, A. O. Belorus, A. A. Panevin, S. G. Zhuravskii, V. A. Moshnikov, K. Bespalova, P. A. Somov, Yu. M. Zhukov, A. S. Komolov, L. V. Chistyakova, N. Yu. Grigor'eva. – DOI 10.1016/s0924-4247(98)80011-3 // Technical Physics. – 2018. – Vol. 63. – P. 1352–1360.

102. Porous silicon as efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate / F. Giorgis, E. Descrovi, A. Chiodoni, E. Froner, M. Scarpa, A. Venturello, F. Geobaldo. – DOI 10.1016/j.apsusc.2008.06.029 // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254. – P. 7494–7497.

103. Potapov, P. L. Measuring the absolute position of EELS ionisation edges in a TEM / P. L. Potapov, D. Schryvers. – DOI 10.1016/S0304-3991(03)00185-2 // Ultramicroscopy. – 2004. – Vol. 99. P. 73–85.
104. Raether, H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons / H. Raether. – Berlin: Springer, 1980. – 198 p. – ISBN 978-3-540-34716-3.
105. Raman shifts in Si nanocrystals / J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. – DOI 10.1063/1.117371 // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 69. – № 2. – P. 200–202.
106. Rapid cooling and cold storage in a silicic magma reservoir recorded in individual crystals. A. E. Rubin, K. M. Cooper, C. B. Till, A. J. R. Kent, F. Costa, M. Bose, D. Gravley, C. Deering, J. Cole. – DOI 10.1126/science.aam8720 // Science. – 2017. – Vol. 356. P. 1154–1156.
107. Real-space mapping of electronic orbitals / S. Löffler, M. Bugnet, N. Gauquelin, S. Lazar, E. Assmann, K. Held, G. A. Botton, P. Schattschneider. – DOI // Ultramicroscopy. 2017. Vol. 177. P. 26–29.
108. Reed, S. Electron Microprobe Analysis And Scanning Electron Microscopy In Geology / S. Reed // Cambridge: Cambridge University Press. 2005. 192 p. : ISBN 9780511610561
109. Ritchie, R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films / R. H. Ritchie. – DOI 10.1103/PhysRev.106.874 // Phys. Rev. – 1957. – Vol. 106. – P. 874–881.
110. Role of Conformation in π - π Interactions and Polymer/Fullerene Miscibility / K. Campbell, B. Gurun, B. Sumpter, Y. Thio, D. Bucknall. – DOI 10.1021/jp203153m // The Journal Of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 115, № 29. – P. 8989–8995.
111. Sakaino, M. Electrical properties of fullereneol C₆₀(OH)₁₀/Au interface / M. Sakaino, Y. Sun, F. Morimoto. – DOI 10.1063/1.4861184 // Journal Of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115, № 2. – P. 023701-1–023701-6.
112. Schattschneider, P. Plasmons and related excitations / P. Schattschneider, A. Jouffrey. – DOI 10.1007/978-3-540-48995-5_3 // Energy-Filtering Transmission

Electron Microscopy / ed. L Reimer. – Heidelberg: Springer, 1994. – Chapter 3. – P. 151–224. – ISBN 978-3-540-48995-5.

113. Scheer, J. J. GaAs-Cs a new type of photoemitter / J. J. Scheer, van J. Laar // *Solid State Commun.* – 1965. – Vol. 3. – P. 189–193.

114. Shikhov, A. The Pattern of Changes in the Velocity of Propagation of Ultrasonic Waves in Frozen Soil Samples during Thawing / A. Shikhov, A. Potapov. – DOI 10.1088/1742-6596/1582/1/012079 // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2020. – Vol 1582. – P. 012079-1–012079-6.

115. Shpenst, V. Complexation of Telecommunications and Electrical Systems in Mines and Underground Facilities / V. Shpenst. – DOI 10.31897/pmi.2019.1.78 // *Journal of Mining Institute.* – 2019. – Vol. 235. – P. 78–87.

116. Shpenst, V. Investigation of the State Of Materials of Power Lines By Multispectral Optical-Electronic Devices / V. Shpenst. – DOI 10.1088/1755-1315/378/1/012072 // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2019. – Vol. 378. – P. 012072-1–012072-5.

117. **Smerdov, R. S.** Nanostructures based on functionalized porous silicon for promising solar energy systems / **R. S. Smerdov**, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/5/055014 // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2019. – Vol. 1400, № 5. – P. 055014-1–055014-6.

118. **Smerdov, R. S.** Spectroscopic properties of superparamagnetic FemOn - SiO₂ nanoparticle colloidal solutions / **R. S. Smerdov**, T. V. Bocharova, K. G. Gareev. – DOI 10.1088/1742-6596/769/1/012037 // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2016. – Vol. 769. – № 1. – P. 012037-1–012037-4.

119. **Smerdov, R. S.** The Investigation of a Novel Field Emission Cathode Prototype for Electron Microscopy Methods of Monitoring the Environment, Substances, Materials and Products / **R. S. Smerdov**, Yu. M. Spivak, I. S. Bizyaev. – DOI 10.1109/EExPolytech50912.2020.9243983 // 2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech) (St. Petersburg, Russia, 15-16 Oct. 2020) / Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. – Piscataway, NJ: IEEE, 2020. – P. 212–215.

120. **Smerdov, R. S.** Composite Porous Silicon Materials for Emission Electrode Synthesis / **R. S. Smerdov.** – DOI 10.1109/EEExPolytech.2019.8906841 // 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEExPolytech) (St. Petersburg, Russia, 17-18 Oct. 2019) / Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. – Piscataway, NJ: IEEE, 2019. – P. 201–204.

121. Stern, E. A. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas / E. A. Stern, R. A. Ferrell. – DOI 10.1007/978-3-540-48995-5_3 // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120. – P. 130–136.

122. Stratton, R. Field emission from semiconductors / R. Stratton – 10.1088/0370-1301/68/10/307 // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1955. – Vol. 68, № 10. – P. 746–757.

123. Study of melt inclusions from tephra (EPMA) Ash generation and distribution from the April-May 2010 eruption of Eyjafjallajökull, Iceland / M. T. Gudmundsson, T. Thordarson, A. Höskuldsson, G. Larsen, H. Björnsson, F. Prata, B. Oddsson, E. Magnússon, T. Högnadóttir, G. N. Petersen, C. L. Hayward, J. A. Stevenson, I. Jónsdóttir. – DOI 10.1038/srep0 // Scientific Reports. – 2012. – Vol. 2. – P. 1–12.

124. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov, M. F. Panov, A. O. Belorus, A. A. Bobkov. – DOI 10.1155/2016/2629582 // Journal of Nanomaterials. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–8.

125. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process / T. Hyeon, S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. Na. – DOI 10.1021/ja016812s // Journal Of The American Chemical Society. – 2001. – Vol. 123, № 51. – P. 12798–12801.

126. Tanaka, K. ESR study of a sol-gel-derived amorphous Fe₂O₃-SiO₂ system / K. Tanaka. – DOI 10.1016/S0022-3093(87)80071-6 // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – Vol. 94, № 21. – P. 653–654.

127. Temple, P. Multiphonon Raman Spectrum of Silicon / P. Temple, C. Hathaway. – DOI 10.1103/PhysRevB.7.3685 // Physical Review B. – 1973. – Vol. 7, № 8. – P. 3685–3697.

128. The Architectonics Features of Heterostructures for IR Range Detectors Based on Polycrystalline Layers of Lead Chalcogenides / Y. M. Spivak, I. E. Kononova, P. V. Kononov, V. A. Moshnikov, S. A. Ignatev. – DOI 10.3390/cryst11091143 // Crystals. – 2021. – Vol. 11, № 9. – P. 1143.

129. The characterisation of nanostructured porous silicon/silver layers via Raman spectroscopy / **R. S. Smerdov**, Yu. M. Spivak, V. S. Levitsky, V. A. Moshnikov. – DOI 10.1088/1742-6596/1038/1/012064 // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1038. – № 1. – P. 012064-1–012064-4.

130. The effect of electrochemical oxidation time on the surface morphology of oxidized indium phosphide / E. A. Chernov, V. A. Samsonov, E. A. Grebenshchikova, Y. M. Spivak. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012111 // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697(1). – P. 012111-1–012111-5.

131. The multisensor array based on grown-on-chip zinc oxide nanorod network for selective discrimination of alcohol vapors at sub-ppm range / A. Bobkov, A. Varezchnikov, F. S. Fedorov, V. Trouillet, U. Geckle, M. Sommer, V. Goffman, V. Moshnikov, V. Sysoev. – DOI 10.3390/s19194265 // Sensors (Switzerland). – 2019. – Vol. 19. – P. 1–13.

132. Theory of electron emission in high fields from atomically sharp emitters: Validity of the Fowler-Nordheim equation / P. H. Cutler, J. He, J. Miller, N. M. Miskovsky, B. Weiss, T. E. Sullivan. – DOI 10.1016/0079-6816(93)90068-7 // Progress in Surface Science. – 1993. – Vol. 42. – P. 169–185.

133. Tonomura, A. Electron Holography / A. Tonomura. – Berlin: Springer Berlin, 1999. – 163 p. : ISBN 978-3-540-37204-2.

134. Yakovlev, S. Dose-limited spectroscopic imaging of soft materials by low-loss EELS in the scanning transmission electron microscope / S. Yakovlev, M. Libera. – DOI 10.1016/j.micron.2007.10.019 // Micron. – 2008. – Vol. 39. – P. 734–740.

135. Zhirnov, V. V. Electron emission from diamond films / V. V. Zhirnov, J. J. Hren. – DOI 10.1557/S0883769400029365 // MRS Bull September. – 1998. – Vol. 23, № 9. – P. 42–48.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Теоретическое описание процессов неупругого рассеяния электронов на внешних и внутренних оболочках атомов

На сегодняшний день в литературе имеются лишь приблизительные оценки возможного роста значения КЭР за счет применения датчиков прямого считывания и источников электронов с узким энергетическим спектром. Для проведения количественных оценок роста разрешающей способности EELS необходимо представить актуальную теоретическую базу, которая позволит связать регистрируемые параметры таких систем с физическими процессами, имеющими место при взаимодействии быстрых электронов с веществом.

На сегодняшний день для детального описания процесса неупругого рассеяния электронов (в том числе анализа зависимости интенсивности рассеяния от характеристических потерь энергии) и оценки разрешающей способности EEL-систем актуальна теория рассеяния Бете, которая позволяет описывать поведение электронов из атомных оболочек в процессе рассеяния в терминах перехода волновой функции электрона из основного ψ_0 в возбужденное ψ_n состояние. Вслед за Эгертоном и Инокути [32], используя первое приближение Борна, можно получить выражение для дифференциального сечения возбуждения (то есть перехода из основного в возбужденное состояние) в следующей форме (А.1):

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left| \int V(r) \psi_0 \psi_n^* \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2. \quad (\text{A.1})$$

В (2.6) интегрирование проводится по всему объему, при этом \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 – волновые векторы «быстрого» электрона до и после акта рассеяния; значение импульса, который был сообщен атому, составляет $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)$; \mathbf{r} – радиус-вектор (координата) быстрого электрона, $V(r)$ – потенциал взаимодействия; ψ_n^* – комплексно-сопряженная волновая функция быстрого электрона после взаимодействия.

В качестве потенциала взаимодействия быстрого электрона с атомом используется предложенное Эгертоном [32] выражение, справедливое для значений ускоряющего напряжения до 300 кВ (А.2):

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|r-r_j|}. \quad (\text{A.2})$$

В действительности, приведенное выражение $V(r)$ – это потенциальная энергия «быстрого» электрона в электростатическом поле атома, взятая «со знаком минус», при этом $V = e\phi$, где ϕ – электростатический потенциал атома.

Первый член, содержащийся в выражении для потенциала, отвечает за взаимодействие (в форме кулоновского притяжения) между «быстрым» электроном и ядром атома. Второй член представляет собой потенциал взаимодействия (кулоновское отталкивание) «быстрого» электрона с электронами из атомных оболочек.

Поскольку соблюдается условие ортогональности волновых функций «быстрого» электрона до и после взаимодействия (то есть справедливо $\int \psi_0 \psi_n^* dt = \delta_{0n}$), результат интегрирования первого члена (А.1) (отвечающего за вклад атомного ядра в рассеяние) оказывается нулевым. Одним из следствий данного заключения является тот факт, что процесс упругого рассеяния отражает вклад как ядерной, так и электронной составляющей в общий потенциал взаимодействия, в то время как для неупругого рассеяния взаимодействие происходит только с электронами из атомных оболочек. Поскольку масса «быстрых» электронов сравнима с соответствующей характеристикой электронов из атомных оболочек, в ходе неупругого рассеяния происходит значительный энергообмен.

Таким образом, объединяя полученные выражения для дифференциального сечения возбуждения (А.1) и потенциала взаимодействия быстрого электрона с атомом (А.2) можно получить следующую форму дифференциального сечения (А.3):

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right) \frac{k_1}{k_0} |\epsilon_n(q)|^2 \quad (\text{A.3}).$$

Здесь выражение в скобках – сечение рассеяния Резерфорда на одном электроне для случая $Z = 1$ в (1.3), отношение k_1/k_0 достаточно близко к единице при условии, что энергия характеристических потерь электронов много меньше энергии «быстрого» электрона, поступающего к поверхности образца. Третий сомножитель в выражении – это так называемый неупругий форм-фактор (или динамический структурный фактор), представленный в виде квадрата абсолютного значения элемента переходной матрицы в виде (A.4):

$$\varepsilon_n = \int \psi_n^* \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \psi_0 d\tau = \langle \psi_n | \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) | \psi_0 \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Как и в случае упругого форм-фактора (1.2), $|\varepsilon_n(q)|^2$ – безразмерная величина, значение которой не зависит от энергии «быстрого» электрона и является уникальным для каждого атома. Таким образом, неупругий форм-фактор модифицирует рассеяние Резерфорда, справедливое для процесса рассеяния в представлении об электронах из атомных орбиталей как о свободных.

Инокути [60] вводит обобщенную силу осциллятора $f_n(q)$, то есть вероятность перехода между энергетическими уровнями в виде (A.5):

$$f_n(q) = \frac{E_n |\varepsilon_n(q)|^2}{R (qa_0)^2}, \quad (\text{A.5})$$

где R – энергия Ридберга в виде $R = (m_0 e^4 / 2) (4\pi \varepsilon_0 \hbar)^{-2} = \hbar^2 / [2m_0 (a_0)^2] = 13.6$ эВ; E_n – значение изменения энергии, соответствующее данному процессу обмена. Тогда, запишем выражение для дифференциального сечения возбуждения в виде (A.6):

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{4\gamma^2 R}{E_n q^2} \right) \frac{k_1}{k_0} f_n(q), \quad (\text{A.6})$$

где $k_1/k_0 \approx 1 - 2E_n(m_0 v^2)^{-1}$ может быть принято равным 1. В пределе $q \rightarrow 0$ (то есть, когда не происходит передачи импульса атому) обобщенная сила осциллятора $f_n(q)$ сводится к дипольной силе осциллятора, f_n , значение которой характеризует реакцию атома на падающее электромагнитное излучение (фотоны) – оптическое поглощение.

Часто (например, в случае переходов в зону непрерывных энергетических состояний) спектр характеристических потерь энергии электронов оказывается непрерывной, а не дискретной функцией энергетических потерь E . Тогда более удобным оказывается использовать обобщенную силу осциллятора на единицу

энергии возбуждения / характеристических потерь: $df(q, E)/dE$. Тогда возможно записать следующее выражение для угловой и энергетической зависимости рассеяния в виде дважды дифференциального поперечного сечения (A.7):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 R k_1}{Eq^2 k_0} \frac{df(q, E)}{dE}. \quad (\text{A.7})$$

Для того чтобы в явном виде получить зависимость неупругого рассеяния от угла рассеяния θ , необходимо установить связь абсолютной величины вектора q от угла рассеяния θ . Для небольших значений $\theta \ll 1$ рад и $E \ll E_0$ можно использовать следующее представление вектора \mathbf{q} с использованием компонент $k_0\theta$ и $k_0\theta_E$ (рисунок A.1) в виде (A.8)

$$q^2 \approx k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2), \quad (\text{A.8})$$

где характеристический угол θ_E (A.9):

$$\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2} = \frac{E}{(E_0 + m_0 c^2)(v/c)^2}, \quad (\text{A.9})$$

а v – скорость «быстрого» электрона. Множитель $\gamma = m/m_0$ позволяет учесть эффект релятивистского увеличения массы электрона, поступающего к поверхности образца.

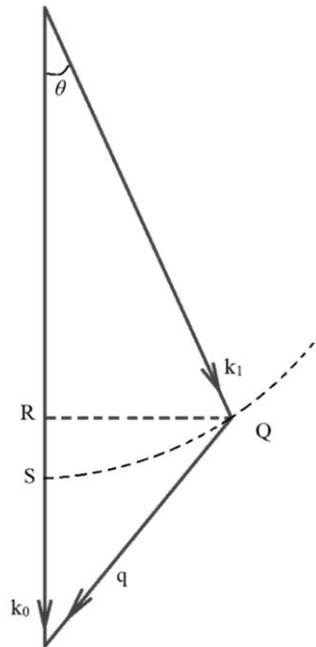


Рисунок A.1 – Векторная диаграмма неупругого рассеяния. Штриховая окружность представляет геометрическое место Q, соответствующее различным значениям q и θ , возможные для данного \mathbf{k}_1 ; Для $E \ll E_0$ и малых углов θ $RP \approx SP \approx k_0\theta_E$ и $RQ \approx k_1\theta \approx k_0\theta$

Нерелятивистское приближение ($v \ll c$) $\theta_E = E/(2E_0)$ позволяет производить оценку характеристических углов рассеяния с точностью до 8 % для значений ускоряющего напряжения 100 кВ (точность падает с ростом ускоряющего напряжения [32]). Таким образом, новое выражение для угловой и энергетической зависимости рассеяния в виде дважды дифференциального поперечного сечения (A.10):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{4\gamma^2 R}{Ek_0^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE} = \frac{8a_0^2 R^2}{Em_0 v^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE}. \quad (\text{A.10})$$

На низких углах рассеяния основным фактором, влияющим на угловое распределение сечения рассеяния, является множитель $\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2}$. Следует отметить, что значение $2\theta_E$ характеризует ширину на полувысоте функции Лоренца. При этом режим, характеризующийся малыми значениями угла рассеяния и потерь энергии, где df/dE практически не меняется (то есть не зависит от q и θ), носит название дипольного.

Ширина углового распределения неупругого рассеяния для стандартных значений ускоряющего напряжения (100 кВ) составляет примерно 0,1 рад для рассеяния на электронах из внешних атомных оболочек и около 0,01 рад в случае неупругого рассеяния на внутренних электронных оболочках. Оба значения существенно ниже, чем угловая ширина распределения упругого рассеяния. Следовательно неупругое рассеяние лишь незначительно уширяет пятна или кольца дифракционной картины от кристаллического образца. Тем не менее функция Лоренца характеризуется длинными хвостами распределения, в связи с чем примерно половина возбуждений электронов из внешней атомной оболочки соответствует углам, превышающим примерно $10\theta_E$, поэтому неупругое рассеяние, возникающее из-за возбуждения электронов, может вносить существенный вклад в фон картины дифракции электронов.

Теоретическое описание процесса рассеяния быстрых электронов в рамках диэлектрического формализма. Представленные выражения для сечения неупругого рассеяния были получены исходя из упрощенных представлений о твердом теле и лучше всего подходят для описания газов или отдельных атомов.

Например, обобщенная сила осциллятора была записана как функция q и E именно при использовании упомянутой атомной одноатомной модели.

Тем не менее использованная здесь теория Бете [60] хорошо подходит для описания процессов неупругого рассеяния, происходящего по механизму возбуждения электронов из внутренних атомных оболочек. Случай возбуждения валентных электронов оказывается более сложен в описании, поскольку на их волновые функции оказывает воздействие в том числе процесс образования химических связей. Кроме того, необходимо также учитывать коллективные возбуждения (плазмонный резонанс).

Именно поэтому зачастую используется альтернативный подход, позволяющий анализировать взаимодействие проходящего электрона с твердым телом в целом путем рассмотрения так называемой функции диэлектрического ответа $\varepsilon(q, \omega)$. К сожалению, ее прямой расчет возможен только в нескольких идеализированных случаях [32], однако та же функция отвечает за взаимодействие фононов с твердым телом, поэтому оказывается возможным провести сравнение данных EEL-спектроскопии с результатами оптических измерений.

Ранее в [32] было получено выражение для мощности рассеяния электронов в бесконечной среде. Для проходящего электрона, характеризующегося координатой \mathbf{r} и движущегося со скоростью \mathbf{v} в направлении z принимается представление в качестве точечного заряда $-e\delta(\mathbf{r}-\mathbf{v}t)$, который генерирует электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r}, t)$, зависящий от времени и координаты и удовлетворяющий уравнению Пуассона (A.11):

$$\varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}, t) = e \delta(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.11})$$

Способность вещества останавливать электроны (dE/dz) численно равна действующей в противоположном направлении на проходящий электрон силе и произведению заряда электрона на градиент потенциала в направлении z . Путем применения преобразования Фурье в работе [109] было показано, что способность вещества останавливать электроны может быть представлена в виде (A.12):

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\hbar^2}{\pi a_0 m_0 v^2} \iint \frac{q_y \text{Im}(-1/\varepsilon(q, \omega))}{q_y^2 + (\omega/v)^2} dq_y d\omega, \quad (\text{A.12})$$

где угловая частота $\omega = E/\hbar$, а q_y – компонента вектора рассеяния, перпендикулярная \mathbf{v} . Мнимая часть выражения $(-1/\varepsilon(q, \omega))$ – представляет собой функцию потерь энергии и полностью характеризует отклик среды на воздействие проходящего сквозь нее электрона. Можно также записать выражение для способности вещества останавливать электроны с использованием двойного дифференциального сечения неупругого рассеяния в виде (A.13):

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\hbar^2}{\pi a_0 m_0 v^2} \iint n_a E \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dq_y d\omega, \quad (\text{A.13})$$

где n_a – число атомов в единице объема образца. Для малых углов рассеяния справедливо $dq_y \approx k_0\theta$ и $d\Omega \approx 2\pi\theta d\theta$. Отсюда, из (A.12) и (A.13) получим (A.14):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{\text{Im}(-1/\varepsilon(q, \omega))}{\pi a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right), \quad (\text{A.14})$$

где $\theta_E = E/(\gamma m_0 v^2)$ – характеристический угол. Полученное уравнение (A.14) содержит ту же лоренцеву угловую зависимость и тот же множитель v^{-2} , что и представленное ранее уравнение Бете (A.10). Сравнение этих двух уравнений показывает, что формула Бете эквивалентна двойному дифференциальному сечению неупругого рассеяния в диэлектрическом формализме, если выполняется (A.15):

$$\frac{df}{dE}(q, E) = \frac{2E}{\pi E_a^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(q, E)} \right), \quad (\text{A.15})$$

где $E_a^2 = \hbar^2 n_a e^2 / (\varepsilon_0 m_0)$, а E_a – плазменная энергия, соответствующая одному свободному электрону, приходящаяся на один атом. Для малых углов (то есть дипольного режима) $\varepsilon(q, \omega)$ практически не зависит от волнового вектора q , следовательно вместо него можно использовать значение относительной проницаемости образца $\varepsilon(0, E)$ на угловой частоте $\omega = E/\hbar$. Таким образом, спектр потерь энергии электрона, зарегистрированный на сравнительно малых углах, можно напрямую сравнивать с данными оптических экспериментов.

Для проведения подобных сравнений необходимо получить вещественную часть $-1/\varepsilon(q, \omega)$. Анализ энергетической зависимости действительной и мнимой частей (ε_1 и ε_2) $\varepsilon(0, E)$ показывает, что при больших потерях энергии ε_2 мала, а ε_1

близка к единице, так что $\text{Im}(-1/\epsilon) = \epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}$ становится пропорциональным ϵ_2 и (за исключением множителя E^{-3}) спектр потерь энергии оказывается пропорционален спектру поглощения рентгеновского излучения.

Оптическая составляющая диэлектрической проницаемости – это поперечное свойство среды в том смысле, что электрическое поле смещает электроны в направлении, перпендикулярном направлению распространения электромагнитной волны, при этом концентрация электронов остается неизменной.

С другой стороны, воздействие проходящего быстрого электрона приводит к продольному смещению электронной плотности и ее локальному изменению. При этом поперечная и продольная диэлектрические функции точно равны только в приближении случайных фаз или при достаточно малом q , хотя Эгертон и отмечает, что нет никаких доказательств существенной разницы между ними, о чем свидетельствует близкое сходство значений $\text{Im}(-1/\epsilon)$, полученных оптическими измерениями и измерениями потерь энергии для различных материалов.

Теоретическое описание процесса рассеяния быстрых электронов по механизму возбуждения электронов из внешних атомных оболочек. Большая часть актов неупругого рассеяния «быстрых» электронов обусловлена их взаимодействием с электронами из внешних атомных оболочек, при этом результирующие потери энергии не превышают 100 эВ. В случае твердых тел основной вклад в EEL-сигнал в данном диапазоне вносят столкновения с так называемыми валентными электронами (или электронами из зоны проводимости для металлов и полупроводников), хотя для некоторых элементов (в том числе переходных элементов и их соединений) необходимо также учитывать слабо связанные с ядром электроны из нижележащих оболочек.

Основная идея, используемая при описании валентных электронов в твердом теле, подразумевает существование так называемого набора связанных осцилляторов, соответствующих взаимодействующим друг с другом и «быстрыми» электронами посредством электростатических полей валентным

электронам. В простейшем случае валентные электроны практически не взаимодействуют друг с другом и представляют собой свободный электронный газ, ограниченный лишь статистикой Ферми-Дирака. Взаимодействием с ионным остовом обычно пренебрегают или, по крайней мере, учитывают феноменологически, используя так называемую эффективную массу электронов вместо массы покоя.

В теории проводимости Друде также применяют так называемую постоянную затухания Γ (или обратную величину τ – время релаксации, т. е. время, за которое электрон «забывает», в какую сторону двигался первоначально). В рамках теории Друде можно рассматривать электронный газ в терминах диэлектрической функции. В этом случае в качестве реакции на внешнее воздействие в виде приложенного электрического поля, возникающего при прохождении «быстрого» электрона, возбуждаются коллективные колебания электронной плотности на соответствующей угловой резонансной частоте ω_p . При отсутствии эффекта затухания, обусловленного воздействием решетки атомов, эти колебания были бы самоподдерживающимися.

Для описания смещения \mathbf{x} «квазисвободного электрона» под действием электрического поля \mathbf{E} в рамках модели Друде можно записать следующее уравнение движения (A.16):

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\Gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}, \quad (\text{A.16})$$

где e – заряд электрона. Для случая колебательного поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}\exp(-i\omega t)$ записанное уравнение движения (A.16) имеет решение в виде смещения электрона (A.17):

$$\mathbf{x} = (e\mathbf{E}/m)(\omega^2 + i\Gamma\omega)^{-1}. \quad (\text{A.17})$$

Смещение электрона приводит к возникновению поляризации $\mathbf{P} = -en\mathbf{x} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}$, где n – объемная концентрация электронов, χ – диэлектрическая восприимчивость. Отсюда справедливо (A.18):

$$\chi = \frac{-enx}{\varepsilon_0 m} = \frac{-ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega(\omega + i\Gamma)} = -\omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} - \frac{i\Gamma/\omega}{\omega^2 + \Gamma^2} \right). \quad (\text{A.18})$$

Тогда для относительной диэлектрической проницаемости среды справедливо (A.19):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 + \chi = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + \frac{i\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (\text{A.19})$$

где ω – частота вынужденных колебаний под действием внешнего электромагнитного поля, ω_p – резонансная частота плазменных колебаний (A.20):

$$\omega_p = [ne^2/(\varepsilon_0 m)]^{1/2}. \quad (\text{A.20})$$

Воздействие проходящего электрона можно представить в виде импульса внешнего электрического поля, содержащего все возможные угловые частоты, при этом возбуждение колебаний электрона из внешней атомной оболочки, слабо связанной с ядром, на частоте ω_p аналогично появлению квазичастицы, характеризующейся соответствующей энергией $E_p = \hbar\omega$, то есть плазмона.

Допуская, что эффективная масса электрона $m = m_0$ (массе покоя), а объемная концентрация электронов $n = z\rho / (uA)$, где z – количество свободных (валентных) электронов на атом, u – единица атомной массы, A – атомный вес, а ρ – удельный вес (то есть плотность в г/см³) твердого тела, значение энергии плазмона для случая свободных электронов можно записать в виде (A.21):

$$E_p = (28.82 \text{ эВ})(z\rho/A)^{1/2}. \quad (\text{A.21})$$

При рассмотрении химических соединений вместо A используют значение молекулярного веса, а z представляет собой количество валентных (свободных) электронов на одну молекулу вещества.

В рассмотренном здесь приближении свободных электронов функция энергетических потерь может быть записана в следующей форме (A.22):

$$\text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{\omega\Gamma\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega\Gamma)^2}. \quad (\text{A.22})$$

Как уже было показано ранее [109], $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ представляет собой зависимость интенсивности неупругих потерь от частоты (или энергии, поскольку $\omega = E/\hbar$), поэтому можно записать переписать предыдущее выражение в виде (A.23):

$$\text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{E_p^2(E\hbar/\tau)}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\hbar/\tau)^2} = \frac{E(\Delta E_p)E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\Delta E_p)^2}, \quad (\text{A.23})$$

где E_p – энергия плазмона, $\tau = 1/\Gamma$ – время релаксации. При этом функция потерь энергии электронов $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ характеризуется определенным значением ширины на полувывсоте и максимумом рассеяния в виде $\Delta E_p = \hbar/\tau$ и $\omega_p \tau$ соответственно.

Максимум интенсивности достигается при следующем значении потерь энергии (A.24):

$$E_{max} = [E_p^2 - (\Delta E_p^2/2)]^{1/2}. \quad (\text{A.24})$$

Например, для алюминия, характеризующегося узким пиком плазмонного резонанса, ($\Delta E_p = 0,5$ эВ), максимум потерь располагается примерно в 0,002 эВ от E_p , а в случае углеродных структур проявляется широкий плазмонный пик, максимум которого смещен в область более низких энергий [32]. При этом необходимо отметить, что значение вещественной части диэлектрической проницаемости (ε_1) может при определенных значениях энергии $E = [(E_p)^2 - (\Delta E_p)^2]^{1/2}$ принимать отрицательные значения, что свидетельствует о возбуждении коллективного отклика электронов в твердом теле.

Несмотря на использование простой теоретической модели, полученные экспериментально спектры потерь энергии электронов (для материалов с узкими плазмонными пиками, такими как, например, Si или Ge) находятся в хорошем соответствии с представленным здесь рассмотрением [32]. Эгертон отмечает, что, даже используя $m = m_0$ и принимая в качестве n плотность электронов внешней оболочки, применение представленной модели позволяет получать достаточно точные значения энергии основного пика в спектре потерь для широкого класса твердых тел.

Значение времени релаксации τ характеризует временной отрезок, за который амплитуда плазменных колебаний уменьшается в e раз. При этом количество колебаний, происходящих за это время, составляет $\omega_p \tau / (2\pi) = 0.16(\Delta E_p / E_p)$. Используя полученные экспериментально значения для E_p и ΔE_p , можно провести оценку количества плазменных колебаний (4,6 для алюминия, 2,3 для натрия, 0,7 для кремния и 0,4 для алмаза), которая показывает, что плазменные колебания являются сильно затухающими (степень затухания зависит от зонной структуры материала).

Используя полученное ранее выражение для двойного дифференциального сечения рассеяния (A.14) и функцию потерь энергии электронов для плазмонного резонанса (A.23), можно записать (A.25)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{1}{\pi a_0 m_0 v^2 n_a} \frac{E(\Delta E_p) E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \Delta E_p)^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right). \quad (\text{A.25})$$

Данное выражение можно проинтегрировать по углу рассеяния для получения дифференциального сечения рассеяния по энергии до $\beta < \theta_c$ (критический угол отсечки, соответствующий таким значениям волнового вектора рассеяния, выше которых наблюдается резкий рост затухания плазменных колебаний, поскольку становится возможным процесс передачи энергии от плазмона к одному электрону, который затем способен рассеять полученную энергию за счет межзонного перехода [32]) (A.26):

$$\frac{d\sigma(\beta)}{dE} \approx \left(\frac{1}{\pi a_0 m_0 v^2 n_a} \right) \frac{E(\Delta E_p) E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \Delta E_p)^2} \ln(1 + \beta^2 / \theta_E^2). \quad (\text{A.26})$$

Также целесообразно проинтегрировать полученные выражения (A.25) и (A.26) по энергии, тем не менее, поскольку θ_E^2 зависит от энергии получение простого аналитического выражения возможно только для случая $\Delta E_p = 0$. Тогда окажется, что средний член в полученном выражении принимает вид дельта функции $(\pi/2) E_p \delta(E - E_p)$, откуда (A.27):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{E_p}{2\pi a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_{E_p}^2} \right), \quad (\text{A.27})$$

и тогда (A.28)

$$\sigma_p(\beta) \approx \frac{E_p}{2a_0 m_0 v^2 n_a} \ln \left(1 + \beta^2 / \theta_{E_p}^2 \right), \quad (\text{A.28})$$

где $\theta_{E_p}^2 = E_p (\gamma m_0 v^2)$ или для значений ускоряющего напряжения менее 120 кВ $\theta_{E_p}^2 \approx \frac{E_p}{2E_0}$ (с относительной погрешностью 10%).

Необходимо отметить, что в случае широкого плазмонного пика интегрирование по потерям энергии должно осуществляться численно. При этом установлено [32], что использование приведенной здесь модели энергетической зависимости потерь дает завышенное примерно на 1% для алюминия ($\Delta E_p \approx 0,5$ эВ) и 6% для кремния ($\Delta E_p = 3,2$ эВ) значение сечения рассеяния.

При помещении неподвижной заряженной частицы в проводящую среду электронная плотность перестраивается вокруг частицы под действием электростатических сил сферически-симметричным образом (так называемый эффект экранирования), так что потенциальная энергия сводится к минимуму, а дальность действия кулоновского поля снижается. Если частица движется с некоторой скоростью v , возникает дополнительный эффект [32], заключающийся в колебании потенциала и электронной плотности позади частицы с частотой плазмона (ω_p), что соответствует пространственным колебаниям с длиной волны $\lambda_w = 2\pi v / \omega_p$. Эти колебания также распространяются в направлении, ортогональном направлению распространения волны, задавая конус с соответствующим полууглом $\alpha \approx v_F/v$, где v_F – скорость Ферми в среде (так называемый плазмонный след). Для значений ускоряющего напряжения 100 кВ этот конус достаточно узкий ($\alpha < 1^\circ$) [32].

Известно, что образование и разрушение плазмонного следа происходит на расстояниях приблизительно $\lambda_w / 4 = (\pi/2)(v/\omega_p)$ от входной и выходной поверхностей образца. При этом параметр v/ω_p соответствует расстоянию делокализации Бора [32]. Для $E_p = 15$ эВ и значений ускоряющего напряжения 100 кВ значение параметра $v/\omega_p \approx 7.2$ нм. Существование такого слоя под поверхностью материала приводит к снижению вероятности генерации объемных плазмонов. Флуктуации плотности заряда и электрического поля, имеющие место в плазменном следе, могут возбуждать электронные переходы в образце по мере того, как быстрый электрон проходит сквозь материал, однако эти одноэлектронные возбуждения способствуют затуханию самого плазмона, а не дополнительной потери энергии. Также имеются данные [16], согласно которым форма плазмонного следа может быть использована при объяснении небольших различий в тонкой структуре спектра на границе между поглощением рентгеновских лучей и краем поглощения К-оболочки алмаза и других диэлектриков.

Дисперсия плазмонов. Полученное ранее выражение для функции энергетических плазмонных потерь электронов (А.23) описывает энергетическую

зависимость спектра потерь, но применимо только к небольшим векторам рассеяния \mathbf{q} (так называемая дипольная область). Впервые модель свободных электронов была расширена для более высоких значений волнового вектора рассеяния в работе Линхарда [75] с использованием приближения случайных фаз и допущений статистики Ферми, но без учета спинового обмена и корреляционных эффектов, возникающих из-за кулоновского взаимодействия между колеблющимися электронами. Модель Линдхарда позволяет в явном виде получать выражения для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(q, E)$ и функции энергетических потерь $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ [112]. В пределе постоянной затухания $\Gamma = 0$, (то есть случаю отсутствия затухания – абсолютно свободных электронов), значение энергии плазмона $E_p(q)$, для которого вещественная часть диэлектрической проницаемости ε_1 проходит через ноль, определяется следующими уравнениями (A.29):

$$E_p(q) = E_p + \alpha(\hbar^2/m_0)q^2, \quad (\text{A.29})$$

где E_F – энергия Ферми, а $\alpha = (3/5)E_F/E_p$. Полученное уравнение – это дисперсионное соотношение для плазмона, α – коэффициент дисперсии. Здесь необходимо отметить, что с ростом волнового вектора рассеяния (а значит, угла неупругого рассеяния), наблюдается увеличение энергии плазмона.

Модель Линхарда может быть расширена для учета значений постоянной затухания $\Gamma \neq 0$ и адаптирована с учетом ненулевой запрещенной зоны диэлектриков. В работе [32], например, содержится выражение, похожее на приведенное здесь, с дисперсионным коэффициентом в виде (A.30):

$$\alpha = \frac{3E_F}{5E_p} \left[1 - \left(\frac{E_p}{4E_F} \right)^2 \right] \quad (\text{A.30})$$

В случае алюминия α уменьшается на 11% от значений, предсказанных с использованием приближения свободных электронов (0,45), что дает улучшенное согласие с большинством измерений: например, $\alpha = 0,38 \pm 0,02$ [17].

Зависимость от q иногда используется для проверки природы валентного пика потерь энергии. Если измеренное значение коэффициента дисперсии сопоставимо со значением, предсказываемым моделью свободных электронов, то

имеет место коллективное возбуждение. Если же α близко к нулю, то скорее всего имеет место межзонный переход. Необходимо отметить, что поскольку обычно запись спектра характеристических потерь энергии не производится с использованием достаточно малой собирающей апертуры (характеризующейся значениями полуугла менее $\theta_E^{1/2}$), вклады от различных значений q вызывают небольшое уширение и сдвиг плазмонного пика в сторону более высоких энергий.

Критический волновой вектор. Как уже было отмечено, при значениях волнового вектора, больших некоторой критической величины, плазменные колебания квазисвободного электронного газа резко затухают, поскольку становится возможным обмен энергией между плазмоном и одним электроном, который, в свою очередь, может рассеять этот излишек энергии посредством межзонных переходов. Такой процесс должен удовлетворять обычным квантовым правилам сохранения. Здесь, если энергия E и импульс $\hbar\mathbf{q}$ должны быть переданы электрону с массой m_0 , который изначально характеризовался импульсом $\hbar\mathbf{q}_i$, то согласно правилу сохранения энергии и импульса можно записать (A.31):

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right) (\mathbf{q} + \mathbf{q}_i)^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right) \mathbf{q}_i^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right) (q^2 + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}_i) \quad (\text{A.31})$$

Минимальное значение q , которое удовлетворяет полученному уравнению (A.31) соответствует случаю, когда \mathbf{q}_i параллельно \mathbf{q} , и при этом $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_F$, где \mathbf{q}_F – волновой вектор Ферми. Обозначая данное минимальное значение q как q_c и используя $E_p(q)$ из (A.29) для рассмотренного ранее случая свободных электронов вместо E получим (A.32):

$$E_p + \alpha(\hbar^2/m_0)q^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} (q_c^2 + 2q_c q_F). \quad (\text{A.32})$$

В случае если коэффициент дисперсии $\alpha \approx 0,5$, квадратичные члены по обе стороны уравнения можно сократить и в грубом приближении оказывается справедливым (A.33):

$$q_c \approx \frac{m_0 E_p}{\hbar^2 q_F} = \frac{E_p}{\hbar v_F}, \quad (\text{A.33})$$

где v_F – скорость Ферми. Иными словами, $\omega_p/q_c \approx v_F$. Из полученного выражения видно, что перенос энергии происходит, когда значение фазовой скорости

плазмона приближается к фазовой скорости электронов на поверхности Ферми, или более строго – критический волновой вектор q_c определяется точкой пересечения кривых, задаваемых выражениями для $E_p(q)$ в модели свободных электронов и правилом сохранения энергии и импульса.

Таким образом, согласно представленной модели свободных электронов интенсивность неупругого рассеяния за счет возбуждения плазмонов резко падает при достижении критического угла θ_c (угла отсечки), связанного с критическим волновым вектором следующим образом (A.34):

$$q_c \approx k_0(\theta_c^2 + \theta_E^2) \approx k_0\theta_c \quad (\text{A.34})$$

Тем не менее в литературе имеются данные о том, что даже при значениях волнового вектора, значительно превосходящих критические, неупругое рассеяние по-прежнему является частично коллективным процессом [17]. Эгертон [32] также отмечает, что существуют более сложные модели, основанные на анализе волновых функций Хартри-Фока и предсказывающие существование не резкой, а постепенной отсечки интенсивности рассеяния, описываемой функцией $G(q, q_c)$. Данная функция постепенно снижается от 1 до 0 при $q = 0.74q_F$, что находит отражение в ряде экспериментов [32].

Поверхностные плазмоны. Приближение свободных электронов. По аналогии с объемными плазмонами, распространяющимися непосредственно в объеме материала, существуют также продольные волны электронной (в общем случае, зарядовой) плотности, распространяющиеся вдоль внешней или внутренней поверхности материала – так называемые поверхностные плазмоны. В данном случае электростатический потенциал вблизи планарной поверхности материала можно представить в виде $\cos(qx - \omega t)\exp(-q|z|)$, где q – волновой вектор, а ω – циклическая частота распространяющегося колебания. При этом поверхностная плотность заряда пропорциональна $\cos(qx - \omega t)\delta(z)$, а условие непрерывности электрического поля на границе позволяет утверждать, что (A.35)

$$\varepsilon_a(\omega) + \varepsilon_b(\omega) = 0, \quad (\text{A.35})$$

где ε_a и ε_b – значения относительной диэлектрической проницаемости по обе стороны от границы (интерфейса). В случае металлической поверхности, данное

условие может быть выполнено, поскольку как уже было отмечено, на низких частотах вещественная часть относительной диэлектрической проницаемости может принимать отрицательные значения.

Простейший случай (тем не менее, применяемый при проведении практических измерений) заключается в рассмотрении границы металла с пренебрежимо малым затуханием Γ и вакуума. Тогда $\varepsilon_a = 1$, а $\varepsilon_b \approx 1 - (\omega_p/\omega)^2$, где $\omega_p = E_p/\hbar$ – частота объемного плазмона в металле. Подстановка указанных значений в уравнение непрерывности электрического поля позволяет получить энергию поверхностного плазмона в виде (А.36):

$$E_s = \hbar\omega_s = \hbar\omega_p\sqrt{2} = E_p/\sqrt{2}. \quad (\text{A.36})$$

Более общий случай подразумевает рассмотрение границы металл-диэлектрик, где диэлектрик характеризуется положительным значением вещественной части диэлектрической проницаемости ε_1 и небольшим значением мнимой части ε_2 для частот, близких к ω_s . Предполагая, что затуханием в металле можно пренебречь, получим (А.37):

$$E_s = E_p/(1 + \varepsilon_1)^{1/2}, \quad (\text{A.37})$$

а ширина резонансного пика составит (А.38)

$$\Delta E_s = \frac{\hbar}{\tau} = E_s \varepsilon_2 (1 + \varepsilon_1)^{-3/2}. \quad (\text{A.38})$$

Расчет показывает [121], что даже сравнительно тонкий слой оксида на поверхности (около 4 нм) снижает E_s до значений, предсказанных в результате рассмотрения общего случая.

Необходимо отметить, что возбуждение поверхностных плазмонов происходит при более низких частотах (и следовательно, пик характеристических потерь оказывается смещен в область более низких энергий, обычно менее 10 эВ). Для случая границы между двумя металлами рассмотренная модель позволяет получить выражение для поверхностной энергии плазмонов в виде $[(E_a^2 + E_b^2)/2]^{1/2}$, где E_a и E_b – значения энергии объемных плазмонов для первого и второго металлов соответственно. Тем не менее, Эгертон [32] отмечает, что возбуждаемый

в таком случае поверхностный плазмон не будет локализован в области интерфейса.

Интенсивность рассеяния с возбуждением поверхностных плазмонов описывается дифференциальной вероятностью рассеяния на единицу телесного угла, и в случае применения модели свободных электронов в металле может быть представлена как (A.39):

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = \frac{\hbar}{\pi a_0 m_0 v} \left(\frac{2}{1+\varepsilon_1} \right) \frac{\theta \theta_E}{(\theta^2 + \theta_E^2)} f(\theta, \theta_i, \psi), \quad (\text{A.39})$$

а (A.40)

$$f(\theta, \theta_i, \psi) = \left[\frac{1 + (\theta_E/\theta)^2}{(\cos\theta_i)^2} - (\text{tg}\theta_i \cos\psi + \theta_E/\theta)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{A.40})$$

где θ – угол рассеяния, θ_i – угол между падающим электроном и осью, перпендикулярной поверхности исследуемого материала, а ψ – угол между содержащими волновой вектор падающего и рассеянного электрона плоскостями, перпендикулярными к поверхности материала, θ_E – характеристический угол. θ и θ_i могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Для случая нормального падения электрона ($\theta_i = 0$) функция $f(\theta, \theta_i, \psi) = 1$, причем в отличие от случая объемных плазмонов отсутствует интенсивность рассеяния для $\theta = 0$, поскольку волна не распространяется в направлении, перпендикулярном границе раздела в плоскости, где располагается данная граница. Интенсивность рассеяния резко возрастает, достигая максимума при $|\theta| = \theta_E/3^{1/2}$, а минимум вблизи угла рассеяния $\theta = 0$ достаточно тяжело обнаружить при использовании классической ТЕМ-системы со стандартной апертурой и расходимостью пучка [32].

Для значений $|\theta| \gg \theta_E$ интенсивность падает пропорционально $1/\theta^3$, а не $1/\theta^2$ как в случае объемных плазмонов. Отсюда следует, что при необходимости, источник неопределенности спектр потерь, связанный с возбуждением поверхностных плазмонов, может быть исключен применением небольшой собирающей апертуры, смещенной относительно оси на несколько характеристических углов θ_E .

Для падения электронов, отличного от нормального (т. е. случая $\theta_i \neq 0$) оказывается, что $f(\theta, \theta_i, \psi) = f(-\theta, \theta_i, \psi)$. Это приводит к формированию несимметричного углового распределения, которое характеризуется более высокой максимальной интенсивностью благодаря наличию $(\cos\theta_i)^2$ в знаменателе. Наличие такой асимметрии было подтверждено экспериментально, при этом, как и в случае нормального падения ноль в угловом распределении рассеяния с возбуждением поверхностных плазмонов соответствует передаче импульса $\hbar\mathbf{q}$ в направлении, перпендикулярном поверхности

Интегрируя полученное распределение по всем углам θ можно получить суммарную вероятность возбуждения поверхностного плазмона на одной границе раздела металл-вакуум. Для случая нормального падения электрона ($\theta_i = 0$) результат был получен в [121] в виде (A.41):

$$P_s = \frac{\pi\hbar}{a_0 m_0 v (1 + \varepsilon_1)} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \hbar v (1 + \varepsilon_1)} \quad (\text{A.41})$$

При значениях ускоряющего напряжения 100 кВ суммарная вероятность возбуждения поверхностного плазмона $P_s = 0.021$ для значения вещественной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = 1$ (случай границы раздела металл-вакуум) и 0,011 для $\varepsilon_1 = 3$ (справедливо для широкого ряда оксидов). Если учитывать обе поверхности общая вероятность возбуждения плазмона составляет порядка 2%, а соответствующий характеристический пик (7 эВ) возможно детектировать надежно лишь в очень тонких образцах, где интенсивность неупругого рассеяния, обусловленного объемными процессами (в том числе возбуждением объемных плазмонов), достаточно низкая. Необходимо отметить, что в случае отклонения плоскости образца от положения, соответствующего нормальному падению, P_s увеличивается в связи с наличием члена, зависящего от $\cos\theta_i$ – в уравнении для дифференциальной вероятности рассеяния.

Диэлектрический формализм поверхностного плазмонного резонанса. Как уже было отмечено, приближение свободных электронов ($\varepsilon_b = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$) не всегда обеспечивает достаточную точность анализа результатов EEL-спектроскопии. В качестве альтернативы используют характеристику материалов

(проводников или изоляторов) по обе стороны от границы частотно-зависимыми диэлектрическими проницаемостями ε_a и ε_b . Затем из теории диэлектриков можно получить выражение для дифференциальной «вероятности» поверхностного рассеяния на границе раздела. Так, в работе [104], предполагая, что электрон остается в плоскости падения ($\psi = 0$), было получено, что (A.42):

$$\begin{aligned} \frac{dP_s}{d\Omega dE} &= \frac{k_0^2 |q_s|}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 q^4 \cos\theta_i} \left[\frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_a \varepsilon_b (\varepsilon_a + \varepsilon_b)} \right] = \\ &= \frac{k_0^2 |q_s|}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 q^4 \cos\theta_i} \left[\frac{-4}{\varepsilon_a + \varepsilon_b} + \frac{1}{\varepsilon_a} + \frac{1}{\varepsilon_b} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Последние два слагаемых в полученном уравнении (A.42) обусловлены так называемым граничным эффектом (то есть снижением интенсивности сигнала, обусловленного возбуждением объемных плазмонов) [32]. Тогда, в приближении малых углов $q^2 = k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2)$, а волновой вектор (A.43)

$$q_s = k_0 \theta \cos\theta_i + k_0 \theta_E \sin\theta_i, \quad (\text{A.43})$$

где q_s – волновой вектор поверхностного плазмона, идентичный компоненте вектора рассеяния, лежащей параллельно поверхности. Один из членов данного уравнения (A.43) принимает отрицательные значения, если θ и θ_i – разного знака. Необходимо отметить, что выражение для дифференциальной «вероятности» поверхностного рассеяния на границе раздела (A.42) и (A.35) являются симметричными относительно ε_a и ε_b , следовательно направление траектории падающего электрона не имеет значения. Ширина плазмонного пика определяется мнимой частью значений диэлектрической проницаемости по обе стороны от интерфейса.

Для случая нормального падения ($\theta_i = 0$) можно проинтегрировать полученное выражение по углу до β (A.44):

$$\frac{dP_s}{dE} \approx \frac{1}{2\pi a_0 k_0 T} \left[\frac{(\text{tg}(\beta/\theta_E))^{-1}}{\theta_E} - \frac{\beta}{(\beta^2 + \theta_E^2)} \right] \text{Im} \left(\frac{-4}{\varepsilon_a + \varepsilon_b} + \frac{1}{\varepsilon_a} + \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \quad (\text{A.44})$$

для одного интерфейса (поверхности раздела), где $T = m_0 v^2 / 2$.

Как уже отмечалось, вторичным эффектом возбуждения поверхностного плазмона является снижение интенсивности пика, обусловленного объемными плазмонами. Это явление получило название граничного эффекта. На расстоянии

около ν/ω_p от каждой поверхности прошедший электрон возбуждает именно поверхностные, а не объемные плазмоны. Данный эффект приводит к появлению отрицательных значений функции энергетических потерь для значений энергии $E \simeq \hbar\omega_p$ в виде $-\text{Im}(-1/\varepsilon_a)$ и $-\text{Im}(-1/\varepsilon_b)$ в обоих выражениях дифференциальной «вероятности» поверхностного рассеяния на границе раздела сред.

Для толщины образца $t > \nu/\omega_p$ расчетное значение снижения интенсивности возбуждения объемных плазмонов ΔP_ν идентично вероятности генерации поверхностного плазмона на одной из поверхностей (обычно составляет около 1% и является малой по сравнению с самой P_ν). Тем не менее рассматриваемый эффект в основном имеет место при малых углах рассеяния ($\theta \approx \theta_E$) из-за сравнительно узкого углового распределения интенсивности сигнала, обусловленного возбуждением поверхностных плазмонов. Следовательно, этот эффект тем более выражен, чем меньше угловая апертура, при которой производится снятие EEL-спектра. Например, для эффективной апертуры 0,2 мрад и значении ускоряющего напряжения 50 кВ исследования пленки алюминия [104] показали, что снижение объемных потерь составило 8% при толщине пленки $t = 100$ нм и 40% при толщине пленки 10 нм.

Возбуждение электронов из внутренних оболочек. Для малых значений θ дифференциальное сечение рассеяния по энергии может быть получено путем интегрирования выражения (А.10) по углу от 0 до β . Так, справедливо (А.45)

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{4R\hbar^2}{Em_0^2v^2} \int_0^\beta \frac{df(q,E)}{dE} 2\pi\theta \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) d\theta, \quad (\text{А.45})$$

При этом в дипольной области рассеяния, где справедливо $(qa_0)^2 < 1$, (например, для К-края поглощения в углероде это выполняется для малых углов $\theta < 10$ мрад при значениях ускоряющего напряжения 100 кВ) обобщенная сила осциллятора (то есть вероятность перехода между уровнями) оказывается постоянной (происходит оптическое возбуждение, $q = 0$) и, следовательно, справедливо (А.46):

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{4\pi a_0^2 R^2}{ET} \frac{df(0,E)}{dE} \ln \left(1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right). \quad (\text{А.46})$$

Обобщенная сила осциллятора рассчитывается в каждом отдельном случае применительно к исследуемому элементу с использованием водородоподобной модели атома или по методу Хартри-Слейтера [32].

Для расчета сечения рассеяния вне дипольной области обобщенную силу осциллятора оценивают для каждого угла θ , непосредственно связанного с вектором неупругого рассеяния q .

Интегрирование выражения (А.10) также можно осуществлять с использованием q или qa_0 в качестве переменной. Тогда (А.47)

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{4\gamma^2 R}{Ek_0^2} \int \frac{df(q,E)}{dE} \frac{d(q^2)}{q^2} = 4\pi a_0^2 \left(\frac{E}{R}\right)^{-1} \left(\frac{T}{R}\right)^{-1} \int \frac{df(q,E)}{dE} d(\ln(qa_0)^2), \quad (\text{А.47})$$

где $T = m_0 v^2 / 2$, $R = \hbar^2 / (2m_0(a_0)^2) = 13.6$ эВ; $E^2 / (4RT)$ и $E^2 / (4RT) + 4\gamma^2(T/R)\sin^2(\beta/2)$ – нижний и верхний пределы интегрирования, соответственно.

В работе [32] предлагается использовать интегрирование на логарифмической сетке, поскольку в дипольной области наблюдается резкий пик сечения рассеяния $d\sigma/dE$, выраженный не столь явно при больших значениях угла рассеяния. Анализ выражения (2.52) показывает, что сечение рассеяния при определенных постоянных значениях энергии пропорционально области под сечением графика Бете [32] для всех значений qa_0 в пределах области интегрирования.

Расчеты сечения рассеяния $d\sigma/dE$, представленные, например, в [32] свидетельствуют о наличии зависимости вида $d\sigma/dE \sim E^{-s}$, где s – модуль отрицательного наклона сечения при использовании логарифмических координат. Для больших углов сбора, то есть, в случае если большинство электронов, рассеянных при взаимодействии с электронами из внутренних оболочек, участвуют в формировании спектра характеристических потерь, значение $s \approx 3$ вблизи края зоны поглощения и постепенно снижается при росте энергетических потерь.

Асимптотическая зависимость E^{-2} отражает тот факт, что при значениях потерь много больших, чем соответствующих краю зоны поглощения, рассеяние соответствует случаю Резерфорда для свободного электрона, где $d\sigma / dE \sim q^{-4} \sim E^{-2}$.

Для небольших значений угла сбора величина s растет вместе с потерями энергии, достигая $s \approx 6$.

Для случая тонких образцов, где эффектом многократного рассеяния можно пренебречь, вклад электронов из внутренних атомных оболочек в полную интенсивность рассеяния составит (А.48):

$$J_k^1(\beta, E) \approx S_k^1(\beta, E) = N(\int G(E)dE) \left(\frac{d\sigma}{dE}\right) = NI_0 \left(\frac{d\sigma}{dE}\right), \quad (\text{А.48})$$

где N – число атомов, вносящих вклад в формирование края зоны поглощения (ионизации), на единицу поверхности исследуемого материала; $d\sigma / dE$ – сечение рассеяния на электронах из внутренних оболочек атома, $G(E)$ – энергетическое распределение электронов источника (форма пика нулевых потерь без учета влияния детектора). Значение $\int G(E)dE$ соответствует интенсивности нулевых потерь I_0 , которая не зависит от E и численно приближенно равна площади под спектром характеристического рассеяния (I_t), поскольку вероятность процесса рассеяния достаточно мала.

Полная интенсивность рассеяния электронов. В рамках данной работы для проведения оценки зависимости порога детектирования EEL систем ограничимся рассмотрением интенсивности актов однократного рассеяния электронов. Действительно, при исследовании тонких образцов вероятность того, что проходящий электрон будет рассеян более одного раза достаточно мала [32].

Допуская, что эксперимент проводится с использованием детекторов электронов одного типа (то есть опуская влияние функции распределения линии (ФРЛ) детектора можно представить выражение для полной интенсивности рассеяния в виде (А.49):

$$J^1(E) \approx S(E) = (\int G(E)dE)n_{at} \left(\frac{d\sigma}{dE}\right) + G(\int G(E)dE) \left(\frac{dP_S}{dE}\right) + (\int G(E)dE) \left(\sum_n N_n \frac{d\sigma_n}{dE}\right), \quad (\text{А.49})$$

где $S(E)$ – энергетическое распределение интенсивности однократного рассеяния, $G(E)$ – энергетическое распределение электронов источника (форма пика нулевых потерь без учета влияния детектора), t – толщина исследуемого образца, n_a – количество атомов образца в единице объема, N_n – количество атомов на единицу площади образца, вносящих вклад в формирование края поглощения ($n = K, L, M$), $d\sigma_n/dE$ – сечение рассеяния на электронах из внутренних оболочек атома. Используя уже описанную замену $\int G(E)dE$ на интенсивность нулевых потерь I_0 , можно записать (A.50):

$$S(E) = I_0 n_a \left(\frac{d\sigma}{dE} \right) + I_0 (dP_S/dE) + I_0 \left(\sum_n N_n \frac{d\sigma_n}{dE} \right). \quad (\text{A.50})$$

Здесь, дифференциальное сечение рассеяния по энергии $d\sigma/dE$ можно получить интегрированием двойного дифференциального сечения рассеяния неупругого рассеяния (A.10) по всем углам в диапазоне $0 < \theta < \beta$, где β – угол сбора (максимальное значение угла, на котором осуществляется регистрация электронов и, следовательно, построение спектра). Второй член уравнения (A.50) представляет собой интенсивность рассеяния, обусловленную процессом возбуждения поверхностных (в том числе плазмонных) мод.

Интегрируя (A.50) по всем значениям энергии можно получить следующую запись полной интенсивности рассеяния электронов (A.51):

$$\begin{aligned} I_1(\beta) &= I_0 n_a t \sigma(\beta) + I_0 P_S(\beta) + I_0 \sum_n N_n \sigma_n(\beta) = \\ &= I_0 \left(\frac{t}{\lambda(\beta)} + P_S(\beta) + \frac{t}{\sum_n \lambda_n(\beta)} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

где $\sigma(\beta)$ – интегральное сечение рассеяния (объемных плазмонов), $\sigma_i(\beta)$ – интегральное сечение рассеяния на электронах внутренних атомных оболочек.

В случае используемого в рамках данной работы представления актов рассеяния электронов в качестве независимых событий справедливым является предположение, согласно которому частота их появления подчиняется статистике Пуассона. Так, вероятность того, что проходящий сквозь образец электрон подвергнется n столкновениям описывается выражением вида $P_n = (1/n!) m^n \exp(-m)$, где m – среднее число столкновений, которое испытывает электрон. Согласно

[32] в качестве m при рассмотрении процессов рассеяния выступает величина t / λ (так называемый параметр рассеяния), а P_n соответствует отношению проинтегрированной по энергии интенсивности события n -кратного рассеяния к полной интенсивности рассеяния электронов $I_0 \approx I_t$. Таким образом, справедливо (A.52)

$$P_n = \frac{I_n}{I_t} = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda} \right)^n e^{(-t/\lambda)}. \quad (\text{A.52})$$

Для заданного числа столкновений (n) вероятность P_n принимает максимальное значение при условии $t / \lambda = n$. Например, при прохождении электрона сквозь образец без рассеяния ($n = 0$, случай нулевых потерь энергии) интенсивность характеризуется максимумом для $t = 0$ и снижается экспоненциально с ростом толщины исследуемого образца.