

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ



С. О. Непійко, О. П. Ткач

Фізичні властивості плівкових матеріалів
електроніки: емісія електронів і фотонів

Навчальний посібник

За загальною редакцією проф. Проценка І.Ю.

Суми
2019

Сумський державний університет

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

С. О. Непийко, О. П. Ткач

**Фізичні властивості плівкових матеріалів
електроніки: емісія електронів і фотонів**

Навчальний посібник

За загальною редакцією проф. Проценка І.Ю.

Суми
2019

Сумський державний університет

УДК 538.9; 53.08
Н53

Непийко С. О.

Н53 Фізичні властивості плівкових матеріалів електроніки : емісія електронів і фотонів : навчальний посібник / С. О. Непийко, О. П. Ткач. – Суми : Сумський державний університет, 2019. – 69 с.

У початковому посібнику представлена інформація щодо фізики твердого тіла малого розміру, емісії електронів і фотонів з методами їх реєстрації та розглянуті властивості (електрофізичні, емісійні, оптичні, магнітні, деформаційні) пов'язані з деформацією електронної структури під час зменшення розмірів твердого тіла та способи їх практичного застосування.

Для студентів старших курсів електронних спеціальностей закладів вищої освіти.

© С. О. Непийко, О. П. Ткач, 2019

© Сумський державний університет, 2019

Зміст

Передмова	6
Розділ 1 Динаміка кристалічної ґратки (елементи теорії)	7
1.1 Фонони й коливання ґратки.....	7
1.1.1 Імпульс фонона.....	7
1.1.2 Непружне розсіювання фотонів на акустичних фононах	8
1.1.3 Непружне розсіювання нейтронів на фононах.....	11
1.2 Коливання в ґратці однакових атомів.....	12
Розділ 2. Емісія електронів і фотонів	16
2.1 Робота виходу електронів з металу.....	16
2.2 Подвійний електричний шар	16
2.3 Сила дзеркального зображення	17
2.4 Термоелектронна емісія	21
2.5 Розмірна залежність роботи виходу електронів із малих частинок	23
2.6 Енергетичні рівні та щільність станів в одновимірному середовищі	24
2.7 Вільний електронний газ у тривимірному середовищі.....	26
2.8 Емісія електронів	27
2.9 Вторинні електрони	30
2.10 Емісія фотонів	35
Розділ 3 Датчики й елементи мікроелектроніки на основі острівцевих плівок	40
3.1 Датчики фізичних величин (сенсори).....	42
3.1.1 Тензодатчики	42

3.1.2 Датчики тиску.....	44
3.1.3 Датчики температури.....	44
3.1.4 Селективний датчик парів (газів)	45
3.2 Елементи мікроелектроніки й вакуумної електроніки.....	47
3.2.1 Резистор із нульовим температурним коефіцієнтом опору	47
3.2.2 Резистор з анізотропною провідністю (випрямний елемент).....	48
3.2.3 Холодний катод.....	50
3.2.4 Точкове джерело світла	51
3.2.5 Перетворювач зображення.....	52
3.2.6 Датчик надвисокочастотного (НВЧ) поля	53
3.3 Певні технологічні прилади, що забезпечують високі характеристики й стабільність функціонування приладів на основі острівцевих металевих плівок.....	53
Розділ 4 Методи дослідження	55
4.1 Електронна мікроскопія	55
4.2 Оже-електронна спектроскопія	58
4.3 Дифракція повільних і швидких електронів під ковзним кутом	60
4.4 Електронна спектроскопія для дослідження електронної структури	63
4.5 Спектромікроскопія й мікроспектроскопія: нові можливості електронної мікроскопії та спектроскопії.....	65
Післямова	68
Список використаної літератури	69

Передмова

Шановний читачу, запрошуємо до подорожі в наносвіт, що повністю відрізняється від традиційного улаштування макросвіту. В ньому переважають закони квантової теорії, проявляються розмірні ефекти та унікальні властивості, не характерні для масивних зразків.

В основі посібника є лекції, прочитані на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету. У них розглянуті питання щодо фізики твердого тіла малого розміру. Матеріал посібника охоплює властивості (електрофізичні, емісійні, оптичні, магнітні, деформаційні), пов'язані з деформацією електронної структури під час зменшення розмірів твердого тіла. Дійсно, всі властивості твердого тіла при зменшенні геометричних розмірів змінюються, якщо розмір стає порівняним або меншим за характерний мінімальний. Особлива увага приділена емісії електронів і фотонів, розглянуті методи їх реєстрації. Поряд із теоретичними аспектами наведене їх прикладне застосування. Використовуючи особливості нанорозмірних матеріалів (суцільних плівок, острівцевих структур) можна створити багато датчиків мініатюрних розмірів зі стабільними характеристиками та ефективними показниками. Окремий розділ присвячений методам дослідження нанооб'єктів і зазначених вище властивостей. Посібник призначений для студентів старших курсів електронних спеціальностей.

Розділ 1 Динаміка кристалічної ґратки (елементи теорії)

1.1 Фонони й коливання ґратки

Енергія коливань ґратки, або енергія пружної хвилі – квантова величина. Квант енергії пружної хвилі називають фононом як і елементарне збудження теплового коливання.

Квантова теорія виникла в 1900 р., коли Макс Планк показав, що квантуванням енергії можна було б пояснити експериментально спостережувану залежність від частоти енергії електромагнітного випромінювання абсолютного чорного тіла за теплової рівноваги. Він прийшов до висновку, що енергія кожного піка коливань електромагнітного поля у вакуумі пропорційна $h\nu$. Енергія одного фотона дорівнює $\varepsilon = h\nu$; а енергія n фотонів у моді коливань частоти ν становить

$$\varepsilon = nh\nu, \quad (1.1)$$

де n – натуральне число або нуль, а h – стала Планка. Співвідношення (1.1) частіше записують через циклічну частоту ω :

$$\varepsilon = n\hbar\omega, \quad (1.2)$$

де $\omega = 2\pi\nu$, $\hbar = h/2\pi$ – стала Дірака.

1.1.1 Імпульс фонона

Фонон із хвильовим вектором \mathbf{K} взаємодіє з іншими частинками або полями так, якщо б він мав імпульс $\hbar\mathbf{K}$. Насправді фонон в ґратці не має імпульсу. Проте для більшості практичних цілей поведінку фонона можна

розглядати як поведінку з імпульсом (що називають квазіімпульсом).

Для кристалів є правила відбору для значень хвильового вектора \mathbf{K} , відповідних дозволеним переходам між квантовими станами. Для пружного розсіювання рентгенівських фотонів на кристалі справедливе таке правило відбору для хвильового вектора:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (1.3)$$

де \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки, \mathbf{k} і \mathbf{k}' – хвильові вектори падаючого й розсіяного фотонів.

Якщо під час непружного розсіювання фонуна утворюється інший фонон із хвильовим вектором \mathbf{K} , то правило відбору для хвильового вектора набирає вигляду:

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (1.4)$$

Якщо в цьому процесі фонон із хвильовим вектором \mathbf{K} поглинається, замість (1.4) одержуємо наступне співвідношення:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{G}. \quad (1.5)$$

Співвідношення (1.4) і (1.5) аналогічні співвідношенню (1.3).

1.1.2 Непружне розсіювання фотонів на акустичних фононах

Розглянемо фотон із частотою $\nu = \omega/2\pi$, що поширюється в кристалі. Якщо кристал розглядати як суцільне середовище з показником заломлення n , хвильовий вектор фотона визначають зі співвідношення:

$$\omega = ck/n \text{ або } \lambda\nu = c/n', \quad (1.6)$$

де c – швидкість світла. Імпульс фотона дорівнює

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.7)$$

Нехай фотон взаємодіє з пучком фононів чи звукової хвилі в кристалі. Звукова хвиля може розсіюватися фотон. Ця взаємодія можлива тому що поле пружних деформацій звукової хвилі змінює локальну концентрацію атомів, а, отже, й показник заломлення кристала. Таким чином, звукова хвиля модулює оптичні властивості середовища. І навпаки, електричне поле світлової хвилі модулює оптичні властивості середовища.

Через велику різницю швидкостей світла й звуку лише мала частина енергії фотона передається фонону. У кристалі фотон може розсіюватися, що може привести до утворення або поглинання фонона. Водночас хвильовий вектор фонона та частота змінюються:

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' \text{ і } \omega \rightarrow \omega'. \quad (1.8)$$

Припустимо, що в результаті розсіювання фотона утвориться фотон із хвильовим вектором \mathbf{K} і кутовою частотою Ω . Схема цього процесу (рис. 1.1) проста. За умовою збереження енергії

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega. \quad (1.9)$$

Правило відбору для хвильового вектора набере вигляду:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}. \quad (1.10)$$

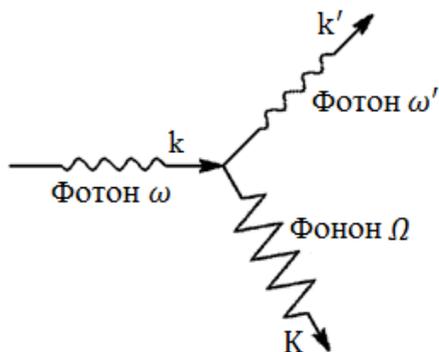


Рисунок 1.1. – Схема непружного розсіювання фотона з хвильовим вектором k . В результаті утворюється фонон з хвильовим вектором K . Фотон після розсіювання має хвильовий вектор k'

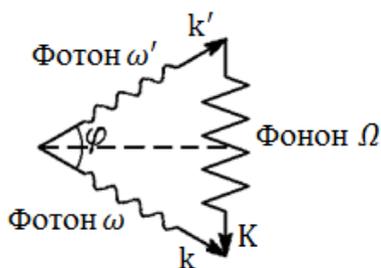


Рисунок 1.2. – Правило відбору для непружного розсіювання фотона в кристалі

Виконання умов (1.8) і (1.9) можливе, якщо векторний трикутник, що ілюструє співвідношення (1.10), рівнобедрений. Тоді із рис. 1.2 можна зробити висновок, що

$$K \approx 2 k \sin(\varphi/2). \quad (1.11)$$

1.1.3 Непружне розсіювання нейтронів на фононах

Нейтрон взаємодіє з кристалічною ґраткою переважно за рахунок взаємодії з ядрами атомів. Кінематична схема розсіювання пучка нейтронів на кристалічній ґратці обумовлена звичайним правилом відбору хвильового вектора

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K} \quad (1.12)$$

і законом збереження енергії. Знак плюс перед хвильовим вектором \mathbf{K} відповідає процесу утворення фонона, знак мінус – процесу зникнення фонона; \mathbf{G} – довільний вектор оберненої ґратки.

Кінетична енергія падаючого на кристал нейтрона дорівнює $p^2/2m$, де m – маса нейтрона. Імпульс нейтрона \mathbf{p} дорівнює $\hbar\mathbf{k}$, де \mathbf{k} – хвильовий вектор нейтрона. Таким чином, кінетична енергія падаючого на кристал нейтрона дорівнює

$$\varepsilon_k = (\hbar k)^2/2m. \quad (1.13)$$

Якщо хвильовий вектор нейтрона, що зазнав розсіювання, дорівнює k' , то енергія такого нейтрона дорівнюватиме

$$\varepsilon_{k'} = (\hbar k')^2/2m. \quad (1.14)$$

Умову збереження енергії можна записати так:

$$(\hbar k)^2/2m = (\hbar k')^2/2m \pm \hbar\Omega. \quad (1.15)$$

1.2 Коливання в ґратці однакових атомів

Розглянемо пружні коливання атомів у кристалах в зоні коротких пружних хвиль, коли довжина хвилі порівнянна з постійною ґратки кристала. Періодичність кристалічної структури істотно впливає на характер поширення пружних хвиль як і в випадку рентгенівських променів.

Якщо атомні площини зсуваються як єдине ціле паралельно або перпендикулярно хвильовому вектору \mathbf{K} під час проходження хвилі, зсув площини s із положення рівноваги можна описати за допомогою величини u_s , що характеризує істотність зсуву. Припустимо, що всі атоми площини однакові. На рис. 1.3 зображено зсування атомів під час проходження поздовжньої хвилі.

В такому разі атоми з номером s розміщені в одній площині, наприклад (100), зсуватимуться на значення u_s з однією фазою вздовж нормалі до цієї площини (уздовж [100]), тобто вся площина атомів коливатиметься як ціле. На обраний атом у цій площині з номером s діятиме інша площина з номером $s + p$ силою F_{sp} . У разі малих зсувів u_s можна припустити, що ця сила пропорційна різниці зсувів $u_{s+p} - u_s$ взаємодійних площин від їх положення рівноваги. Результувальна сила F_s буде сумою сил F_{sp} :

$$F_s = \sum_{p \neq 0} F_{sp} = \sum_{p \neq 0} C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (1.16)$$

Із формули бачимо, що сила F_s є лінійною функцією зсувів. Постійна C_p – силова постійна для площин на відстані p . Вона матиме різне значення для поздовжньої й поперечної хвиль.

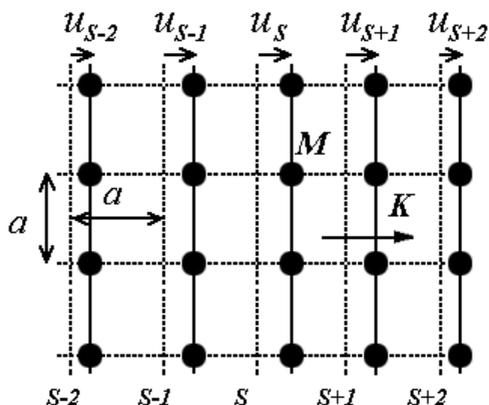


Рисунок 1.3 – Коливання атомів простої кубічної ґратки в поздовжній плоскій хвилі, що розповсюджується вздовж напрямку [100]. Штриховими лініями позначені атомні площини в стані рівноваги, суцільними лініями – атомні площини, зсунені щодо рівноважного положення під час проходження поздовжньої хвилі. Величина u служить мірою зсуву площин

C_p зручно розглядати як силову постійну, конкретну для одного атома так, що сила F_s в цьому разі є силою, що діє на один атом у площині s .

Відповідно до рівняння (1.9), провівши певні математичні операції, одержана формула виду:

$$\begin{aligned} \omega^2 M &= -\sum_{p>0} C_p (e^{ipKa} + e^{-ipKa} - 2) = \\ &= 2 \sum_{p>0} [1 - \cos(pKa)]. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Часто обмежуються розглядом взаємодії виділеного атома лише з найближчими площинами. Тоді $p = \pm 1$, і вираз для ω^2 спрощується:

$$\begin{aligned}\omega^2 &= (2C_1/M)[1 - \cos(pKa)] = \\ &= (4C_1/M)\sin^2(Ka/2).\end{aligned}\quad (1.19)$$

Графік залежності $\omega(K)$ наведений на рис. 1.4. Бачимо, що в точці $K = \pi/a$ відповідної межі першої зони Бріллюена похідна $\omega(K)$ по K дорівнює нулю, що відповідає рівності нулю груповій швидкості фонона.

Якщо розглянути коливання атомів у комірці з базисом¹ із двох сортів атомів, то результат рівняння набере вигляду:

$$\begin{aligned}M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + \\ + 2C^2(1 - \cos(Ka)) = 0.\end{aligned}\quad (1.20)$$

Залежність $\omega(K)$ зображена на рис. 1.5.

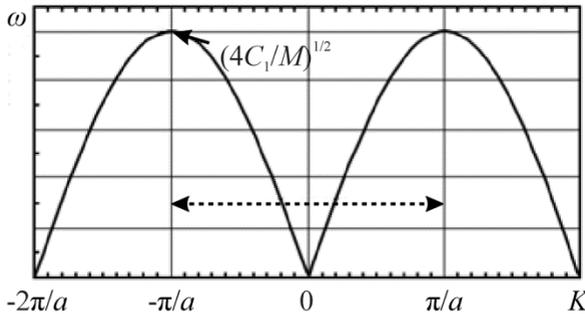


Рисунок 1.4 – Залежність частоти ω від хвильового вектора K для поздовжньої плоскої хвилі, що розповсюджується вздовж напрямку $[100]$ в простій кубічній ґратці

¹ Базис – мінімальна конфігурація атомів, трансляція якої дозволяє побудувати весь кристал

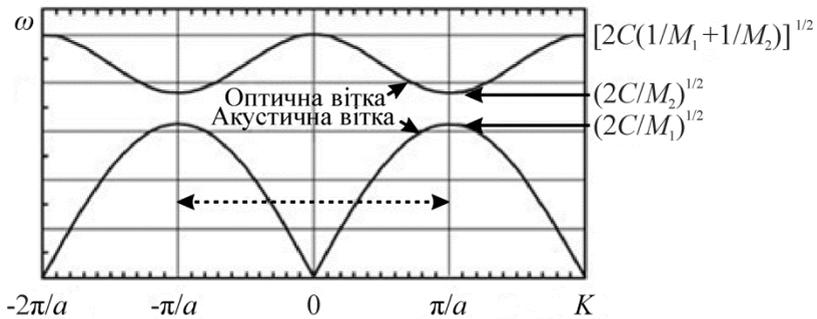


Рисунок 1.5 – Залежність частоти ω від хвильового вектора K для випадку поздовжньої плоскої хвилі, що розповсюджується вздовж напрямку $[100]$ в кубічній ґратці з базисом із двох атомів

Розділ 2. Емісія електронів і фотонів

2.1 Робота виходу електронів з металу

Концентрація вільних електронів у металах дуже велика (близько 10^{23} см⁻³). Проте якщо метал не нагріти, електрони майже не виходять за межі зразка. Це можна пояснити так.

Усередині металу кожен вільний електрон під час переміщення в міжвузловий простір взаємодіє з усіма оточуючими його електронами, а також з позитивно зарядженими іонами, що створюють кристалічну ґратку. Завдяки рівномірному розподілу заряджених частинок в об'ємі кристала рівнодіюча всіх сил, що діє на кожен електрон, виявляється в середньому рівною нулю. Під час підходження електрона до поверхні, а тим паче впродовж його виходу з кристала рівномірність розподілу заряджених частинок навколо нього порушується, і це приводить до виникнення сил, що перешкоджають виходу електрона за межі кристала. Можна розглянути дві причини, що ускладнюють вихід електронів: утворення біля межі металу подвійного електричного шару й виникнення під час виходу електрона так званої сили дзеркального зображення.

2.2 Подвійний електричний шар

Навіть за абсолютного нуля температури вільні електрони в металі мають велику кінетичну енергію. Проте тяжіння до вузлів кристалічної ґратки заряджених позитивно, не дає електронам покинути метал зовсім. Завдяки цьому метал виявляється оточеним електронною хмарою (рис. 2.1). Утворений біля поверхні подвійний електричний шар можна розглядати як плоский конденсатор, однією обкладкою якого є приповерхневі позитивні іони, що

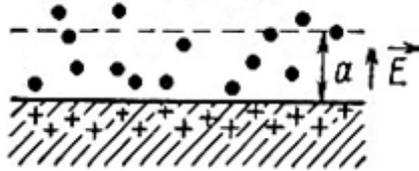


Рисунок 2.1 – Схема подвійного електричного шару

залишилися некомпенсованими після виходу електронів, а інший – як тонкий шар електронної хмари. Очевидно, що напруженість поля всередині такого конденсатора можна вважати постійною. Якщо a – відстань між зазначеними обкладинками, то силу F_1 , що перешкоджає проходженню електрона, обчислюють за формулою:

$$F_1 = e^2/4a^2, \quad (2.1)$$

а енергію W_1 необхідну електрону для подолання подвійного шару, за формулою:

$$W_1 = F_1 a = e^2/4a. \quad (2.2)$$

2.3 Сила дзеркального зображення

Подолавши подвійний шар, електрон ще не звільняється від впливу металу. Подальшому його видаленню перешкоджає сила дзеркального зображення: на електрон, що перебуває на відстані x від поверхні металу, діє сила, яку можна визначити як силу взаємодії цього електрона з віртуальною частинкою, що має позитивний заряд, рівний модулю заряду електрона, і знаходиться в глибині металевого тіла на відстані x від поверхні (рис. 2.2). Згідно із

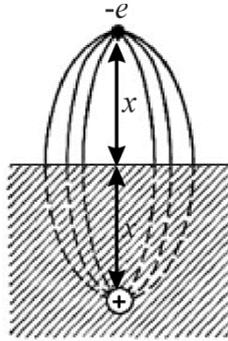


Рисунок 2.2 – Ілюстрація сил дзеркального зображення

законом Кулона силі дзеркального зображення, що діє на електрон у вакуумі, відповідає формула:

$$F_2 = e^2/4x^2. \quad (2.3)$$

Якщо припустити, що сила F_1 під час виходу за межі подвійного шару безперервно переходить у силу F_2 , загальний графік сили, що діє на електрон відповідно до його віддалення від поверхні металу, схематично зображує рис. 2.3. Енергія, необхідна для подолання сили дзеркального зображення, дорівнює

$$W_2 = e^2/4a. \quad (2.4)$$

Відомо, що електрони в атомі мають дискретні енергетичні рівні (рис. 2.4). Коли атоми об'єднуються, щоб сформувати тверде тіло, ці дозволені енергетичні стани розщеплюються в близько розміщенні рівні. У разі об'єднання значної кількості атомів ці енергетичні рівні утворюють безперервні зони дозволеної енергії, що може мати електрон. Саме ці енергетичні зони визначають електричні властивості твердого тіла.

Така система рівнів (рис. 2.4) властива ізолюваному атому натрію. Якщо два однакових атоми з'єднуються, з'являється роздвоєння енергетичних рівнів. Два атоми взаємодіють шляхом обміну зовнішніми валентними електронами. Щоб графічно зобразити цей процес, скористаємося потенційними ямами двох атомів, наведемо їх у «зіткненні», що символізуватиме взаємодію атомів. Але щоб відбулася обмінна взаємодія шляхом переходу електронів з однієї потенційної ями в іншу, необхідно знизити висоту бар'єрної стінки сусіднього атома так, як це показано на рис. 2.5.

Кількість енергетичних рівнів у кожному атомі залишається сталою, але рівні дещо змінюються.

Величина розщеплення енергетичних рівнів в атомах залежить від того, як близько атоми розміщені один від одного, коли вони формують тверде тіло. Відповідно до того, як атоми зближуються розщеплення збільшується.

Оскільки рівень AA (рис. 2.6) і всі вище розміщені простягаються через обидві потенційні ями, стають загальними, електрони, цих рівнів можуть переходити з однієї потенційної ями в іншу й тим самим здійснювати взаємодію атомів.

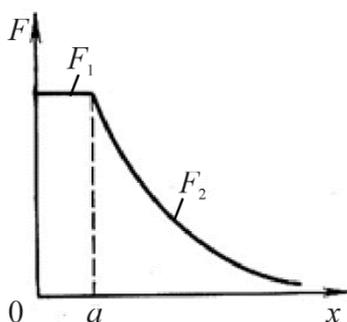


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення діючої на електрон сили

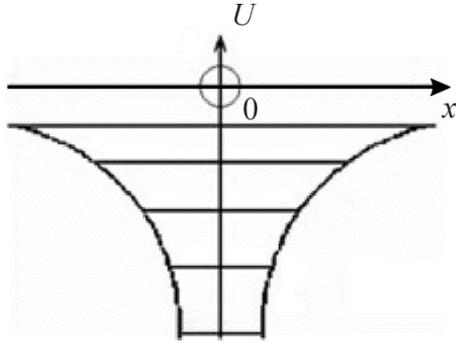


Рисунок 2.4 – Енергетичні рівні окремого атома

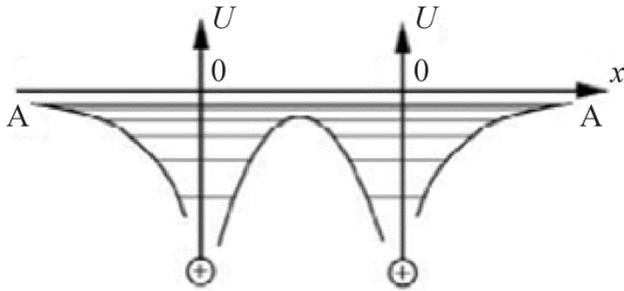


Рисунок 2.5 – Енергетичні рівні для двох однакових атомів

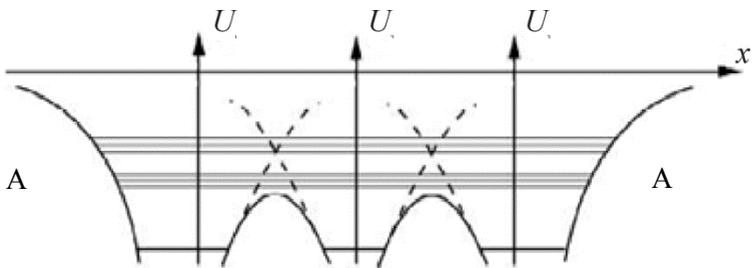


Рисунок 2.6 – Енергетичні рівні для трьох однакових атомів

Очевидно, що після об'єднання трьох атомів кожен загальний рівень тричі вироджується.

2.4 Термоелектронна емісія

Згідно з електронною теорією властивості металевих тіл пояснюються наявністю в них відірваних від атомів електронів, що пересуваються об'ємом металу з середньою швидкістю хаотичного руху, що відповідає температурі металу. Позитивні іони утворені під час відриву від атома валентного електрона, утворюють кристалічну ґратку металу. Їх тепловий рух переходить у коливання біля положення рівноваги у вузлах ґратки.

Коли електрон у металі підлітає до межі між металом і вакуумом, сили, що діють на нього, спрямовані всередину металу й заважають йому вилітати у вакуум. Проте, якщо швидкість руху електрона досить велика, він зможе подолати затримувальну його силу й вилетіти з металу. Чим вища температура металу, тим більша кількість електронів, здатних подолати межу металу у вакуумі, й термоелектронна емісія.

За допомогою квантової статистики можна одержати вираз для щільності струму j електронів, емітованих із металу з роботою виходу W , за температури T (закон Річардсона):

$$j = AT^2 \exp(W/k_B T), \quad (2.5)$$

де k_B – стала Больцмана; $A = 4\pi m e k_B^2 / h^3$ – стала Зоммерфельда.

Якщо виміряти j за різних температур, експериментально одержані результати в координатах $\ln(j/T^2) - 1/T$ мають вигляд відрізка прямої (рис. 2.7). Роботу виходу електрона можна визначити як тангенс кута

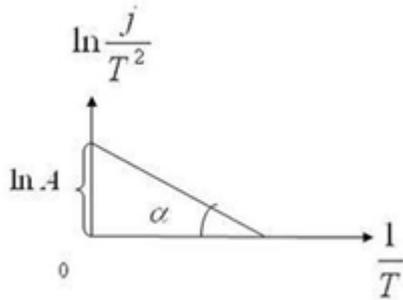


Рисунок 2.7 – Пряма Річардсона

нахилу прямої ($\operatorname{tg}\varphi = W/k_B$), а відсікання осі ординат продовженням цієї прямої Річардсона, що дорівнює $\ln A$.

Також можна обчислити роботу виходу окремої частинки за допомогою електронної голографії (інтерференції електронів). Для цього на екран направляють пучок когерентних електронів. Паралельно екрану розміщують дріт із позитивним потенціалом, що викривлює траєкторії електронів так, що електронні пучки з обох сторін від нього перетинаються один з одним і таким чином одержують інтерференційні хвилі, фіксовані на екрані. Один із цих пучків вважатимемо опорним, на шляху іншого (зондувального) встановлена досліджувана частинка з потенціалом $U(x, y, z)$. У результаті електрони зондувального пучка одержують додатковий приріст фази $\Delta\varphi$, фіксований як викривлення інтерференційних смуг на екрані біля зображення досліджуваної частинки (зсув фази між сусідніми інтерференційними полосами дорівнює 2π).

$$\Delta\varphi(x, y) \sim \int_A^B U(x, y, z) dz. \quad (2.6)$$

У цьому разі A і B є межами поширення потенціалу $U(x, y, z)$ по осі OZ , спрямованими вздовж електронного пучка. За наших умов A й B обумовлені розмірами

досліджуваної частинки, потенціал $U(x, y, z)$ усередині її дорівнює роботі виходу W і на самих межах експоненціальна швидко спадає до нуля.

2.5 Розмірна залежність роботи виходу електронів із малих частинок

У формуванні розмірної залежності роботи виходу малих частинок бере участь ряд конкуруючих механізмів, що приводять як до її зростання, так і до зниження в разі зменшення розміру частинок. Вимірювання виконували за допомогою спектроскопії вторинних електронів. Якщо різниця роботи виходу двох ділянок острівцевої плівки становить ΔW , то на цю саму величину зсунуті їх спектральні криві. Вид розмірної залежності ілюструє рис. 2.8. За великих розмірів робота виходу частинок не змінюється в разі зміни розміру малої частинки. Починаючи з 15–20 нм, зі зменшенням розміру частинок a знижується робота φ виходу у зв'язку з дією сил дзеркального зображення, мінімум відповідає розміру 2–3 нм й у разі подальшого зменшення розміру частинок збільшується внаслідок квантових ефектів.

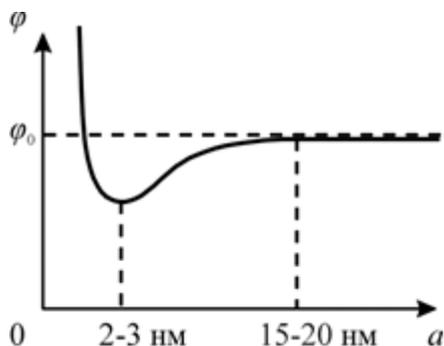


Рисунок 2.8 – Якісна залежність роботи виходу від розміру частинки

2.6 Енергетичні рівні та щільність станів в одновимірному середовищі

Розглянемо поведінку газу вільних електронів у одновимірному середовищі, відповідно до квантової теорії з урахуванням принципу Паулі.

Нехай рух електрона масою m обмежений прямою довжиною L ; на кінцях цього відрізка є потенціальний бар'єр нескінченної висоти (рис. 2.9). Хвильову функцію електрона $\psi_n(x)$ визначають рівнянням Шредінгера:

$$H\psi_n = \varepsilon_n\psi_n, \quad (2.7)$$

де $H = \left(i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 / 2m$ – гамільтоніан і $i\hbar \frac{d}{dx}$ – оператор імпульсу в квантовій механіці; n – власні значення енергії.

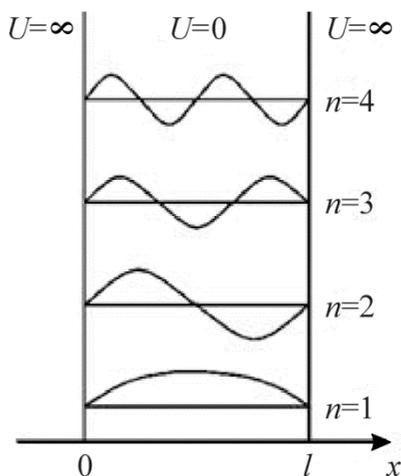


Рисунок 2.9 – Хвильові функції частинки в одновимірній прямокутній потенційній ямі, тобто рух електрона в межах атома

Тоді

$$-(\hbar^2/2m) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n = \varepsilon_n \psi_n, \quad (2.8)$$

де ε_n – енергія електрона в стані n , описана хвильовою функцією ψ_n . Межові умови такі:

$$\psi_n(0), \psi_n(L) = 0. \quad (2.9)$$

Вони задовольняються автоматично, якщо, наприклад, хвильова функція ψ_n має синусоїдну форму, а n є кількістю півхвиль на інтервалі від 0 до L . Тоді

$$\psi_n \sim \sin(2\pi x/\lambda_n), n\lambda_n/2 = L. \quad (2.10)$$

Отже, хвильова функція:

$$\psi_n = A \sin(\pi n x/L), \quad (2.11)$$

де A – константа.

Функція задовольняє рівняння Шредінгера, тому що

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \psi_n &= A(\pi n/L) \cos(\pi n x/L), \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n &= -A(\pi n/L)^2 \sin(\pi n x/L), \end{aligned} \quad (2.12)$$

а власним значенням енергії в одновимірному середовищі відповідає формула:

$$\varepsilon_n = (\hbar^2/2m)(\pi n/L)^2. \quad (2.13)$$

Енергію Фермі ε_F ми визначаємо як енергію електронів на вищому, ще заповненому рівні. За $n = n_F$ в

одновимірному середовищі:

$$\begin{aligned}\varepsilon_F &= (\hbar^2/2m)(\pi n_F/L)^2 = \\ &= (\hbar^2/2m)(\pi N/2L)^2.\end{aligned}\quad (2.14)$$

2.7 Вільний електронний газ у тривимірному середовищі

Рівняння Шредінгера для вільної частинки в тривимірному середовищі таке:

$$-(\hbar^2/2m) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_n = \varepsilon_n \psi_n. \quad (2.15)$$

Якщо електрони перебувають в обмеженому об'ємі у формі куба зі стороною L , розв'язком рівняння буде функція, аналогічна хвильовій функції для одновимірного середовища, а саме:

$$\psi_n = A \sin(\pi n_x x / L) \sin(\pi n_y y / L) \sin(\pi n_z z / L). \quad (2.16)$$

В одновимірному середовищі $\varepsilon_n \sim N^2$, тоді як у тривимірному $\varepsilon_n \sim N^{3/2}$.

Електрони як частинки з напівцілим спіном, описують статистикою Фермі – Дірака. Імовірність перебування електрона в квантовому стані з енергією E виражають функцією Фермі – Дірака (рис. 2.10 а):

$$f(E) = \{ \exp[(E - \mu)/kT] + 1 \}^{-1}, \quad (2.17)$$

де μ – хімічний потенціал або рівень Фермі за 0 К.

Для введення обмеження перебування електронів у розподілі Фермі – Дірака використовують щільність стану, що визначає кількість енергетичних рівнів у інтервалі

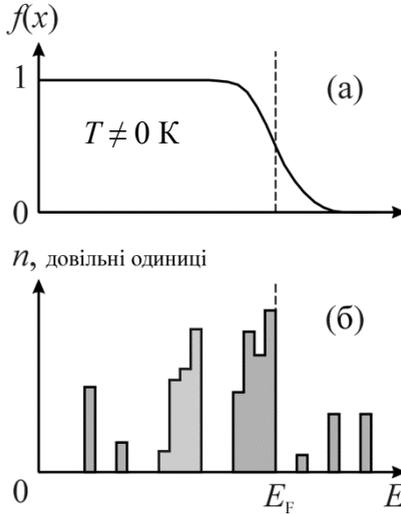


Рисунок 2.10 – Розподіл Фермі – Дірака (а) й щільність стану електронів (б). Додаткові пояснення зазначені в тексті

енергій (рис. 2.10, б). Сірим зображено зони у яких перебувають електрони. У разі наночастинок щільність станів квантується. У ній з'являються провали, тобто для певних значень енергії щільність стану дорівнює нулю.

2.8 Емісія електронів

Для того щоб електрони почали залишати поверхню твердого тіла, тобто емітувати з неї, потрібно надати їм енергію, достатню для підняття зі своїх рівнів на рівень вакууму й подальшого подолання сили безпосередньо з поверхні в нескінченність. У цьому разі емісію легко описати. Зовсім інша справа, коли матеріал не масивний зразок, а острівцева плівка (двовимірний ансамбль тунельно пов'язаних малих частинок). Проаналізуємо емісійні властивості електронів у такій плівці.

Розглянемо передавання енергії електронів унаслідок

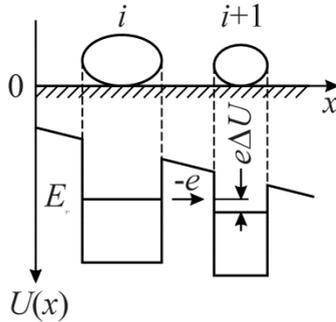


Рисунок 2.11 – Тунелювання електронів під час прикладання напруги до острівцевої металевої плівки

тунельного ефекту. На рис. 2.11 острівці замінені потенційними ямами, що за рахунок прикладеної напруги зсунені одна відносно одної. Електрон, тунелювальний без втрати енергії (пружне тунелювання) з i в $i + 1$ острівець, приносить в останній енергію $e\Delta U$. Водночас не всі острівці беруть участь у провідності, тому що струм протікає лише ланцюжками острівців, добуток прозорості потенційних бар'єрів між якими мінімальний. Тобто перколяцію здійснюють ланцюжками острівців із найменшим опором.

Через різні розміри острівців у ланцюжку електронний газ розігрівається нерівномірно. У свою чергу, емісія електронів з острівців експоненціально залежить від температури електронного газу. Згідно з цим робимо висновок про неоднорідність емісійних властивостей острівців. Фактично випромінюють електрони не всі, а лише окремі острівці. Це дозволяє ввести поняття емісійних центрів. Численні емісійні центри забезпечують великі емісійні струми, важливі в разі використання острівцевої плівки як емітера електронів. Але не завжди необхідно мати велику кількість емісійних центрів, інколи вистачає лише одного (наприклад, в оптоелектроніці).

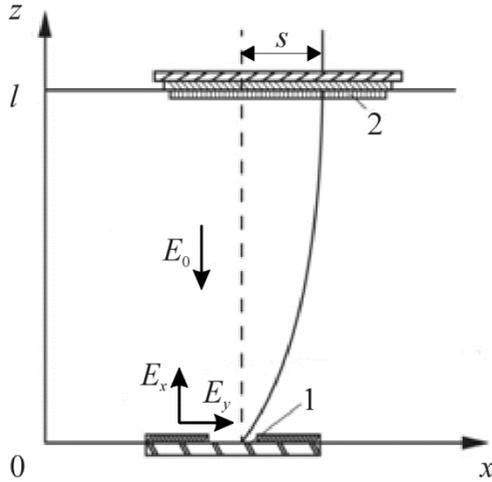


Рисунок 2.12 – Схематичне зображення траєкторії електронів у приладі на зразок плоского конденсатора: 1 – острівцева металева плівка; 2 – анод із катодолюмінесцентним покриттям

Щоб одержати лише один центр емісії, необхідно поступово збільшувати прикладену до острівцевої плівки напругу. Водночас можуть з'являтися нові центри, але головна тенденція – їх зменшення. Напруга піднімається до рівня, поки не залишиться лише одного центру емісії. Далі робота здійснюється за нижчої напруги, що забезпечує стабільний струм електронної емісії з єдиного емісійного центру.

Для вивчення емісійних властивостей використовують прилад на зразок плоского конденсатора (рис. 2.12). До острівцевої плівки прикладають невелику напругу, що забезпечує емісію електронів з одного центру емісії. Ці електрони витягують на верхній електрод (колектор), до якого прикладена напруга +5 кВ. Катодолюмінесцентне покриття на ньому дозволяє бачити пляму (поперечний

переріз пучка електронів). Варіювання напруги на плівці приводить до викривлення траєкторії електронів і, як наслідку цього, зсуення плями на катодолюмінесцентному екрані. З цього зсуву можна обчислити значення локального електричного поля біля центру емісії. Важливо, що останнє на кілька порядків менше від значення 10^7 В/см, що внеможливорює польовий механізм емісії електронів. Якщо щільність струму в пучку електронів досягає 10^2 А/см², з'являється новий ефект – розштовхування електронів у пучку (ефект Берша). У разі подальшого збільшення напруги пляма не лише збільшиться в розмірах, а й на ній з'являються дуги. Їх можна пояснити розплавленням центру емісії й виникненням капілярних хвиль. Із розплавленої частинки емітують уже не лише електрони, а й іони.

2.9 Вторинні електрони

Якщо побудувати енергетичний розподіл усіх електронів, що покидають твердотільну мішень у результаті взаємодії останньої з пучком електронів, одержимо криву, наведену на рис. 2.13. Максимум на 1-й ділянці пов'язаний із вторинною електронною емісією. Ділянки 2 і 3 відповідають відбитим електронам, але на ділянці 2 відрізняються лише тим, що втратили більше ніж 40% своєї енергії. За низьких енергій (менших ніж 50 еВ) кількість емітованих електронів різко збільшується.

Коефіцієнт вторинної електронної емісії δ визначають зі співвідношення:

$$\delta = n_{\text{ве}}/n = i_{\text{ве}}/i, \quad (2.18)$$

де $n_{\text{ве}}$, $i_{\text{ве}}$ – кількість і струм вторинних електронів; n , i – загальна кількість та струм електронів, що покинули зразок.

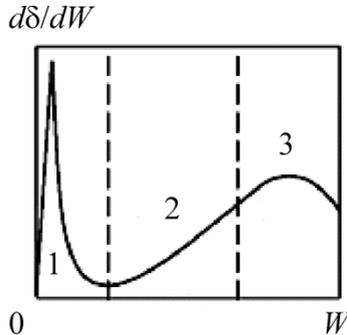


Рисунок 2.13 – Загальний енергетичний розподіл електронів, що емітують із твердого

Вторинні електрони виникають унаслідок взаємодії первинного пучка, що має велику енергію, зі слабозв'язаними електронами провідності. Під час такої взаємодії відбувається передавання енергії близько декількох еВ. Максимум на ділянці 1 розподілу (рис. 2.13) відповідає енергії 3–5 еВ. Вторинні електрони може утворювати падаючий електронний пучок у момент падіння його на зразок, а також електрони, що залишають мішень (рис. 2.14). Глибина виходу вторинних електронів дорівнює кільком дебройлевським довжинам хвиль, що становить для металів приблизно 5 нм, для діелектриків – на порядок більше. Необхідна умова вторинної електронної емісії – одержання електроном енергії, що перевищує $e\phi$ (ϕ – робота виходу), й імпульсу, спрямованого в сторону поверхні (остання умова не стосується наночастинок, у яких близькість поверхні забезпечена в усіх напрямках).

Для вивчення вторинної емісії можна використовувати растровий електронний мікроскоп (SEM) із детектором, що аналізує електрони за енергіями (рис. 2.15). Пучок електронів бомбардує мішень (зразок) і передає свою енергію електронам зразка. Електрони, що одержали достатню енергію для виходу зі зразка, а також необхідний

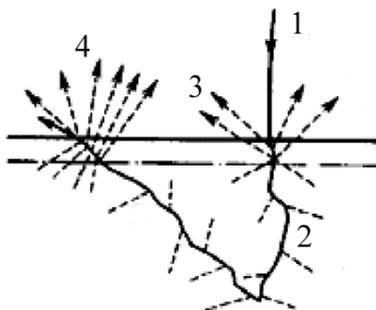


Рисунок 2.14 – Схема утворення вторинних електронів: 1 – падаючий пучок; 2 – траєкторії електронів пучка у мішені (розсіяні електрони); 3 – вторинні електрони, утворені під час входу в мішень електронного пучка; 4 – вторинні електрони, утворені під час виходу з мішені розсіяних електронів

імпульс напрямку поверхні (останнє лише для масивного тіла твердого тіла), прискорюються до витягувального потенціалу електрода детектора $+2\div 5$ кВ і далі рухаються на катодолумінофорний шар, фотоелектронного помножувача, що підсилює сигнал. На шляху між витягувальним електродом і фотоелектронним помножувачем розміщена сітка із затримувальним потенціалом U_3 . Якщо він великий, жоден електрон не потрапить на фотоелектронний помножувач, і струм у такому разі дорівнюватиме нулю ($I = 0$). Із подальшим зменшенням напруги запирання (U_3) починає з'являтися струм. Він збільшується до певного значення, а потім із подальшим збільшенням напруги не змінюється, тому що досягає свого насичення (рис. 2.16).

Диференціювання кривої затримки дає можливість визначити розподіл електронів за енергіями. Спектр, одержаний у результаті бомбардування суцільної плівки, зображений на рис. 2.17 (крива 1). Крива 2 на цьому рисунку

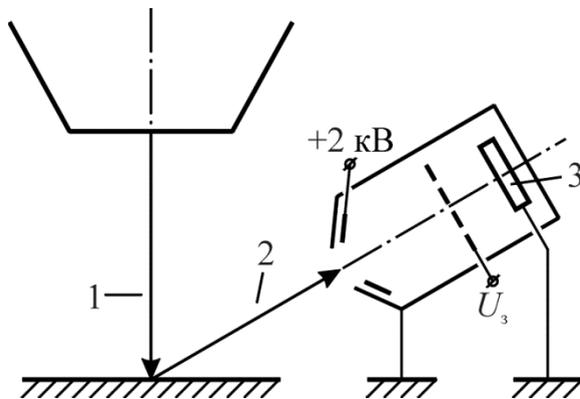


Рисунок 2.15 – Камера растрового електронного мікроскопа з енергоаналізатором: 1 – сканувальний електронний пучок, 2 – вторинні електрони, 3 – катодолюмінофорний шар фотоелектронного помножувача

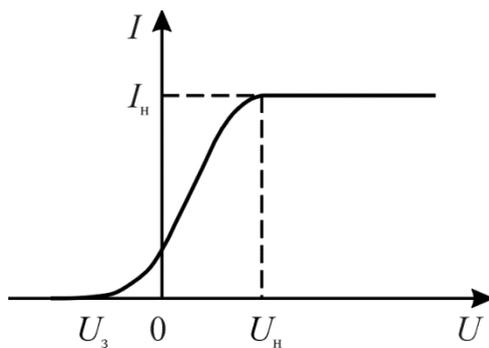


Рисунок 2.16 – Крива затримки вторинних електронів

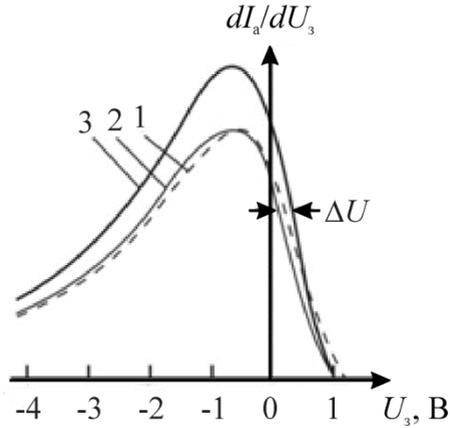


Рисунок 2.17 – Енергетичний розподіл вторинних електронів суцільної (крива 1) та острівцевої з ваговою товщиною 8 нм (крива 2) плівок золота. Нормуючи залежність 2 відповідно до амплітуди із залежністю 1, одержуємо залежність 3

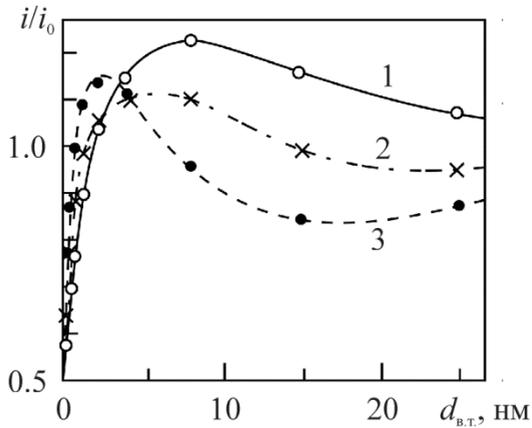


Рисунок 2.18 – Залежність відношення струмів вторинної емісії електронів острівцевої (i) та суцільної i_0 плівок на вуглецевій підкладці від вагової товщини $d_{B.T.}$ за енергій первинних електронів $\varepsilon = 25$ (1), 10 (2) і 2 кеВ (3)

відповідає спектру острівцевої плівки. Якщо побудувати залежність відношення струмів вторинної емісії електронів острівцевої й суцільної плівок від їх вагової товщини (рис. 2.18), можна простежити, що зі зменшенням розміру острівців її максимум зсувається ліворуч. Водночас значення струму в максимумі зменшується. Готуючи острівцеву плівку тієї чи іншої вагової товщини (варіюючи розмір частинок) і змінюючи енергію первинного пучка електронів, ми можемо отримувати плівкові покриття з необхідною ефективністю. Як приклад, для золота за енергії 2, 10 і 25 кеВ максимальна глибина проникнення електронів первинного пучка становить відповідно 21, 170 і 560 нм, а глибина максимальних втрат енергії дорівнює 3, 25 і 80 нм.

2.10 Емісія фотонів

Під час протікання електричного струму через острівцеві металеві плівки простежується емісія не лише електронів, але й фотонів. Ймовірніше їх емітують одні й ті самі острівці, про що можна свідчити за їх кількістю та взаємним розміщенням під час спостереження за центрами світіння, з одного боку, і зображенням в емітованих електронах, з іншого. Такі спостереження виконуються в емісійному електронному мікроскопі (ЕЕМ), що дає можливість візуалізувати центри емісії електронів. У цих дослідженнях острівцеву плівку золота конденсували на скляну підкладку, що дозволяло спостерігати за центрами світіння з протилежного від плівки боку підкладки.

Можна припустити, що або за аналогією з фотоелектом емісія електронів виникає в разі впливу світлового потоку, або, як за зворотного фотоелекту, первинною є емісія електронів, а вторинним – світіння, або вони виникають одночасно. У зв'язку з цим оцінимо кількість електронів і фотонів, що випускають окремі центри за одиницю часу.

Виявилося, окремий центр може випускати до $10^{10} \div 10^{11}$ електронів/с і випромінювати 10^9 фотонів/с у видимій ділянці спектра. З огляду на те, що квантовий вихід фотоефекту на поглинений фотон зазвичай становить частку відсотка й зменшується під час наближення до червоної межі, поглинання світла малими металевими частинками ослаблене, випромінювання в ультрафіолетовій зоні довжин хвиль не росте дуже різко, припущення про первинну роль випромінювання світла малоймовірне. Неможливий і зворотний процес, коли світіння спричиняють емітовані електрони, що бомбардують сусідні острівці, тому що вихід випромінювання видимого світла з металу під час його бомбардування повільними електронами, наприклад, з енергією 100 еВ, оцінюють значеннями $10^{-9} - 10^{-10}$ фотонів/електрон і воно швидко знижується зі зменшенням енергії. Таким чином, можна припустити, що емісія електронів та випромінювання світла відбуваються одночасно й незалежно.

Обговоримо роль розігрівання електронного газу в малих металевих частинках у випромінюванні ними світла, тому що ці уявлення пояснюють характеристики, тісно пов'язані з емісією електронів. Випромінювання світла малими металевими частинками за наявності в них нерівноважних гарячих електронів можуть обумовлювати: по-перше, непружне тунелювання (з острівця в острівець) і непружне відбиття від потенційного бар'єра, по-друге, міжзонні переходи; по-третє, розпад плазмонів під дією швидких (надбар'єрних) електронів.

Зупинимось докладніше на цих можливостях. Під час проходження електричного струму через острівцеву металеву плівку нерівноважні електрони, що виникають у результаті розігрівання електронного газу в острівцях, можуть випромінювати світло впродовж непружного тунелювання й відбиття. Цьому сприяє значна щільність

тунельних струмів і розвиненість меж поділу в острівцевих плівках, що робить можливим випромінювання (та поглинання) фотонів вільними електронами. За частинок малих розмірів непружне відбиття електронів від межі бар'єра може бути основним механізмом, відповідальним за поглинання електромагнітного випромінювання. Ефект випромінювання фотонів під час непружного відбиття в такому разі протилежний поверхневому фотоэффекту. Оскільки в плівці розміри острівців зазвичай менші за довжини вільного пробігу фотона та його довжини хвилі, немає сенсу розглядати рух фотона в острівці. Кожен знову народжений фотон відразу вилітає з острівця. Під час непружного відбиття й тунелювання гарячих електронів немає рівноваги між випромінюванням та речовиною.

Спектральний розподіл фотонів істотно нерівноважний і конкретний його вид залежить як від функції розподілу гарячих електронів, так і від імовірностей непружного відбиття та тунелювання. Оскільки прозорість потенційного бар'єра визначають відстанню між острівцями, їх формою й розмірами, центри світіння в острівцевій плівці можуть відрізнятися спектральним складом випромінювання. Цим можна пояснити візуально спостережувані відмінності забарвлення центрів світіння в одній і тій самій плівці від червоного до блакитного кольорів.

Розглянутий ефект випромінювання світла під час непружного проходження електронів через бар'єр на поверхні металевих частинок зворотний поверхневому фотоэффекту. Крім нього, можливе випромінювання рекомбінаційного типу в об'ємі частинки, що можна розглядати як явище, зворотне об'ємному фотоэффекту. Спектральну залежність його інтенсивності вдається записати, якщо відомі електронна структура, матричні елементи переходів із випромінюванням світла, а також залежні від способу збудження функції розподілу електронів

і дірок за енергіями. Для спрощення завдання опустимо рекомбінаційні переходи електронів з енергією, що лежать значно вище за енергію Фермі.

Впливати на випромінювання світла повинен і розпад плазмонів, але для цього в малих металевих частинках необхідно підтримувати стаціонарну концентрацію таких колективних збуджень. Нерівноважні електрони з достатньою для збудження плазмових коливань енергією виникають у результаті розігрівання електронного газу або інжектуються в малі частинки під час їх бомбардування електронами. Звісно, через розміри, форми й впливи сусідніх малих частинок їх плазмова частота відрізняється від значення, властивого металу в масивному стані.

Випромінювання в малих металевих частинках може потрапити у видиму ділянку за рахунок радіаційних переходів між ізольованими плазмовими рівнями. Проте в металах квантовий розмірний ефект проявляється лише в малоатомних кластерах. Водночас острівець, що випромінює світло емітує електрони, а розміри емісійного центру, за результатами оцінювання, досягають кілька десятків нанометрів. Крім того, квантування енергії у свою чергу, погіршує умови розігрівання електронного газу, необхідного для збудження плазмонів.

Крім розглянутих механізмів, під час взаємодії повільних електронів із металевими частинками можуть збуджуватися адсорбовані на їх поверхні атоми або молекули, у результаті чого в спектрі випромінювання з'являються лінійні особливості. Експериментальні дослідження випромінювання світла острівцевими металевими плівками під час проходження через них струму й бомбардування повільними електронами $10\div 500$ eV проводили під тиском залишкових газів 10^{-6} Па. Спектральний склад випромінювання в інтервалі довжин хвиль 200–800 нм (рис. 2.19) аналізували дифракційним

I , довільних одиниць

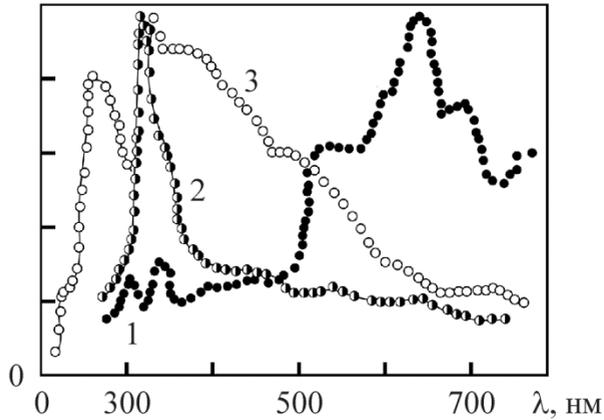


Рисунок 2.19 – Спектри випромінювання світла під час протікання струму через острівцеву плівку срібла (1), бомбардування повільними електронами острівцевої (2) та суцільної полікрystalічної (3) плівок того самого матеріалу

монохроматором і детектували фотоелектронним помножувачем в режимі рахування фотонів, що охолоджувався рідким азотом. Кількість центрів світіння в острівцевих плівках може становити десятки й сотні, але науково цінні не інтегральні вимірювання, а дослідження спектрального складу випромінювання лише одного з них. Звісно, можна перепалити всі центри світіння, за винятком останнього, повільним збільшенням уведеної в острівцеву плівку потужності, як описано вище. Простіше пропустити через коліматор (вхідний отвір) монохроматора випромінювання лише від одного центру світіння.

Розділ 3 Датчики й елементи мікроелектроніки на основі острівцевих плівок

На основі острівцевих металевих плівок, у яких реалізується тунельний механізм електропровідності, виготовляють чутливі елементи сенсорів. Якщо острівцева плівка розміщена на еластичній підкладці, під час її згинання змінюється відстань між острівцями, тобто площа потенційного бар'єра між ними, що обумовлює значну зміну електропровідності (опору). Досить прокалібрувати такий сенсор і отримаємо датчик деформації або тиску (залежно від конкретної конструкції датчика). Якщо підкладка нееластична, але варіюється температура, через різні температурні коефіцієнти розширення матеріалів підкладки й острівців відстані між останніми змінюються. У результаті опір залежить від температури. Якщо проградувати опір від температури, отримаємо датчик температури. Якщо підкладка нееластична й температура фіксована, але острівцева плівка розміщена в газовому середовищі, адсорбція останнього на острівцях приводить до зміни роботи виходу електронів, тобто зміни потенційного бар'єра, а тому зміни електропровідності тунельного характеру. Цю обставину застосовують для створення датчиків газу. Конкретно, острівцева золота плівка особливо чутлива до парів ртуті. У результаті адсорбції ртуті на острівцях золота утворюється амальгама. Робота виходу останньої значно нижча від роботи виходу золота ($a_{\text{AuHg}} = 3,5\text{--}4$ eV і $a_{\text{Au}(111)} = 5,3\text{--}5,5$ eV). Після тривалого функціонування чутливість датчика падає до нуля, її відновлення досягається прогріванням до 180°C , при цьому амальгама розпадається і ртуть випаровується. Для датчиків інших газів перед острівцевою металевою плівкою розміщують молекулярне сито, діаметр отворів якого пропускає лише молекули конкретного газу. Якщо острівцева плівка виготовлена на

нееластичній підкладці, незмінна температура й досить високий вакуум (без впливу газів), але матеріалом острівців є феромагнетик, тунелювання електронів у такому разі залежить від значення зовнішнього магнітного поля. У загальному випадку намагніченості острівців спрямовані в різні сторони (з метою замкнути магнітні потоки на себе й тим самим зменшити або зовсім унеможливити магнітні поля розсіювання, а тому мінімізується вільна енергія такої системи). Під час збільшення зовнішнього магнітного поля намагніченості острівців орієнтуються в одному напрямку. Водночас імовірність тунелювання зростає (електропровідність збільшується). Реалізація спінового характеру тунелювання дозволяє побудувати датчик магнітного поля (рис. 3.1).

Особливо цікаві елементи мікроелектроніки на основі металевих острівцевих плівок. Якщо суцільні металеві плівки можуть мати негативний температурний коефіцієнт опору (ТКО < 0), то для острівцевих плівок ТКО > 0. Між ними розміщують плівку з дисперсністю, для якої ТКО = 0. Плівки з такою структурою використовують для створення прецизійних елементів опору, значення яких не залежить від зміни температури. У системі острівцеву металеву плівку з

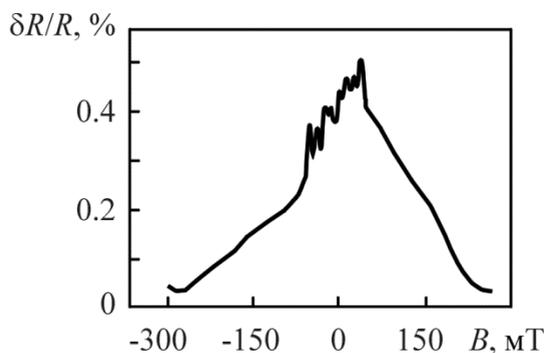


Рисунок 3.1 – Залежність магнітоопору острівцевої плівки

полярним адсорбатором, що знижує чи підвищує роботу виходу, реалізують елементами перемикання N - або S -типу відповідно. У першому/ другому випадку зі збільшенням прикладеної напруги (з ростом уведеної потужності зростає температура) адсорбат покидає острівці, що супроводжується переходом на іншу (більш низькоомну/високоомну) гілку вольт-амперної характеристики, і за подальшого зниження напруги електричне поле в плівці повертає полярні молекули адсорбату в первинний стан. Острівцева металева плівка може служити емітером електронів. Під час протікання через неї тунельного струму електронний газ в острівцях нагрівається (температура досягає кількох тисяч градусів), що супроводжується емісією електронів. Електронний газ в острівцевих металевих плівках розігрівають також інфрачервоним (IR – *Infrared radiation*) опроміненням, що застосовують для створення приладів нічного бачення (перетворення IR-зображення у видимий діапазон). Під час розігрівання електронного газу, крім емісії електронів, відбувається також емісія фотонів (випромінювання світла). Останню використовують в оптоелектроніці (як точкове джерело світла).

3.1 Датчики фізичних величин (сенсори)

3.1.1 Тензодатчики

Чутливим елементом служать острівцеві металеві плівки, отримані на еластичній діелектричній підкладці (лавсан, тефлон, слюда, та ін.). Під час згинання такої підкладки (рис. 3.2) довжина її середньої лінії L залишається незмінною, а поверхня з нанесеною на неї острівцевою металевою плівкою подовжується $L + \Delta L$ чи вкорочується

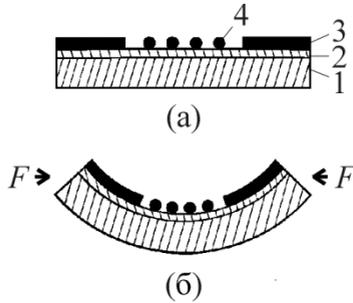


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення тензодатчика до (а) і після деформації (б): 1 – металева підкладка; 2 – діелектричний шар; 3 – електроди; 4 – острівцева металеві плівка

$L - \Delta L$ залежно від того, у який бік від плівки вигинають підкладку. Зміна відстані між острівцями означає зміну площі потенційного бар'єра між ними, що перебуває в показнику експоненти у виразі для електропровідності [6]. Таким чином, у результаті незначного вигину підкладку з острівцевою металеві плівкою істотно змінюється її опір R . Коефіцієнт тензочутливості таких плівок досягає значення $\gamma_{\text{пр}} = [(\Delta R/R)/(\Delta L/L)] \cdot 100 \% = 100 \div 200 \% [7]$.

Пропонований датчик не містить напівпровідникових матеріалів і концентрація неосновних носіїв заряду в ньому не змінюється під час різних опромінь, що забезпечує радіаційну стійкість. Перевагою такого датчика є і його мініатюрність, забезпечена можливостями літографії щодо приготування контактних майданчиків до робочого елемента – острівцевої металеві плівці. На сьогодні такі датчики легко реалізують, водночас їх лінійні розміри становлять десятки мікронів. На плівці з тефлону одночасно можна виготовляти матрицю по-різному орієнтованих чутливих елементів, що потім наклеюють на поверхню досліджуваного зразка.

Якщо до тієї самої острівцевої металевої плівки прикласти напругу, достатню для впевненої реєстрації струму емісії електронів (фотонів), відношення відносної зміни цього струму до відносної зміни довжини острівцевої плівки досягає $\gamma_e = 1000 \div 3000$.

3.1.2 Датчики тиску

Тензодатчики, про які йшла мова вище, наклеєні на мембрану, служать датчиками тиску. Острівцеві металеві плівки можуть бути відразу виготовленими на мембрані з діелектричного матеріалу з такою геометрією, щоб чутливий елемент реагував на її згинання в різних напрямках. Порівняно з напівпровідниковими датчиками з приблизно однаковим коефіцієнтом тензочутливості, для забезпечення однакового прогину в такому разі необхідні на порядки менші зусилля (тиск). Перевагою датчиків тиску на основі острівцевих металевих плівок залишається їх стійкість до радіації.

3.1.3 Датчики температури

Нехай тепер діелектрична підкладка, на якій приготована острівцева металева плівка, вирізняється достатньою жорсткістю. Цим усувають помітні деформації підкладки й пов'язані з нею зміни опору острівцевої металевої плівки. Проградувавши зміну опору такої плівки від температури, її можна застосувати як датчик температури (рис. 3.3) [7]. Використання одного такого датчика дозволяє перекрити температурний діапазон від одиниць до декількох сотень (значно вищий за діапазон кімнатної температури) К. Їх чутливість становить $\sim 10^{-3}$ Ом/К.

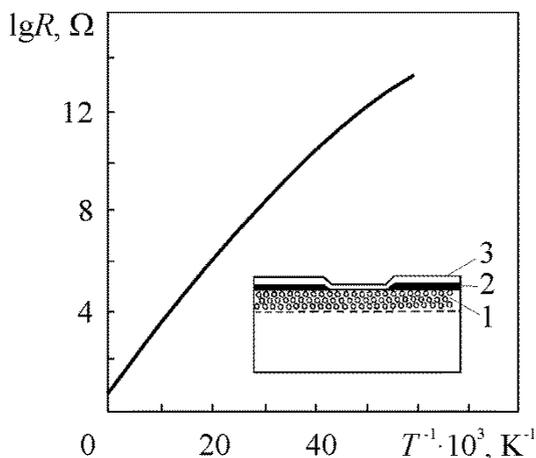


Рисунок 3.3 – Залежність опору від температури. Вставка показує схематичне зображення термодатчика: 1 – чутливий шар містить тунельнозв’язані острівці сплаву Fe-Co в скляній матриці (підкладці); 2 – контакти; 3 – захисне скляне покриття

Найчастіше використовують напівпровідникові датчики температури, що не вирізняються ні підвищеною чутливістю, ні здатністю перекривати широкий температурний діапазон. (Під час роботи в діапазоні температур від рідкого гелію до кімнатної зазвичай доводиться використовувати приблизно три напівпровідникові датчики, водночас з’являється додаткова умова, щоб їх температурні діапазони функціонування широко перекривалися). Переваги температурного датчика на основі острівцевої металевої плівки – малі розміри й радіаційна стійкість.

3.1.4 Селективний датчик парів (газів)

Для практично важливих вимірювань концентрації парів ртуті можна використовувати острівцеву плівку золота.

Робота виходу електронів з острівців золота розміром одиниці – десятки нанометрів становить $5,3 \div 5,1$ еВ. Цей діапазон значень роботи виходу пов'язаний із її розмірною залежністю. Під час адсорбції атомів ртуті на острівці золота утворюється амальгама, робота виходу якої майже на 1 еВ нижча. Це означає, що за незмінної морфології острівцевої плівки висота потенційних бар'єрів між острівцями зменшується, а значить зменшується й площа потенційних бар'єрів, що як уже зазначали, приводить до зміни опору згідно з експоненціальним законом. Для створення чутливого датчика проводять градування щодо зміни опору острівцевої плівки золота за певний час її експозиції в парах ртуті (рис. 3.4) [7]. Після декількох вимірювань такий датчик насичується ртуттю, що приводить до зменшення чутливості.

До переваг належить можливість його регенерації. Після нагрівання до температури 180°C золота амальгама розкладається, ртуть випаровується, а ми отримуємо датчик, знову придатний до вимірювань.

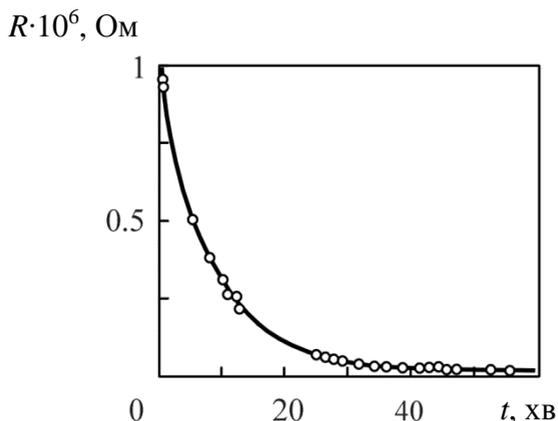


Рисунок 3.4 – Зміна опору острівцевої плівки Au (початковий опір на квадрат $R_{\square} = 5,8 \times 10^9 \text{ Ом}$) від часу експозиції в парах ртуті з концентрацією $0,5 \text{ мг/м}^3$

Запропонований датчик не поступається чутливістю кращим датчикам, що застосовують спектральні методи й вирізняються громіздкістю.

Для виготовлення датчика чутливого до інших газів, використовують комбінацію з молекулярного сита, що пропускає лише певні молекули. Чутливий елемент становить острівцева металева плівка, водночас вибирають такий метал, що забезпечує фізичну (але не хімічну) адсорбцію та значну зміну роботи виходу електронів. Під час фізичної адсорбції зазвичай зберігається можливість регенерації датчика термостимульованою десорбцією.

Острівцеву металеву плівку можуть використовувати для реєстрації (оцінювання) погіршення вакууму у вакуумних приладах (рентгенівські трубки, кінескопи та ін.).

3.2 Елементи мікроелектроніки й вакуумної електроніки

3.2.1 Резистор із нульовим температурним коефіцієнтом опору

Як бачимо з рис. 3.5, можна підібрати такі матеріали підкладки і плівки, розміри острівців та відстані між ними, що реалізують нульовий температурний коефіцієнт опору (ТКО). Таку плівку можна використовувати для виготовлення резисторів, опір яких не змінюється під час варіювання температури. Це важливо, наприклад, для прецизійних дільників напруги. Для їх виготовлення зручно застосовувати техніку літографії. Запропоновані резистори, що є пасивними елементами мікроелектроніки, крім нульового ТКО, вирізняються мініатюрністю й радіаційною стійкістю.

$\rho \cdot 10^{-8}, \text{ Ом} \cdot \text{м}$

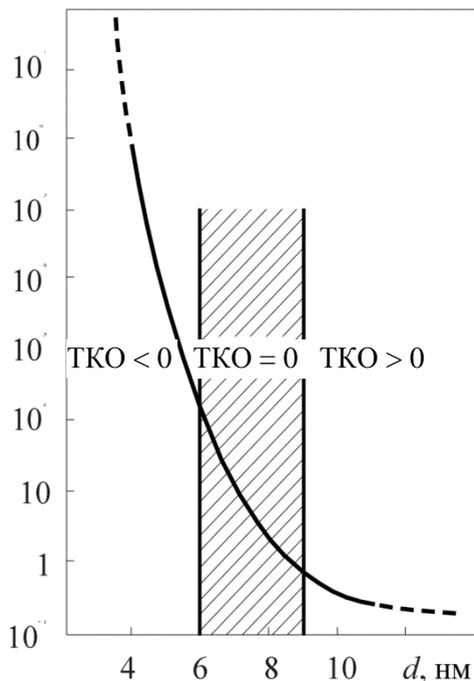


Рисунок 3.5 – Питомий опір ρ плівки Au на скляній підкладці різних ефективних товщин

3.2.2 Резистор з анізотропною провідністю (випрямний елемент)

Як уже зазначали, узагальнено острівцевій металевій плівці властивий не тільки розподіл острівців за розмірами й відстанями між ними, а й певний довільний потенціальний рельєф. Якщо цілеспрямовано виготовити острівцеву металеву плівку з острівцями в зазначеному діапазоні та градувати їх за розміром уздовж її довжини, потенціальний рельєф змінюватиметься вздовж цього напрямку вже монотонним чином. Цей рельєф додають або віднімають із прикладеною до плівки напругою залежно від полярності останньої (рис. 3.6) [7].

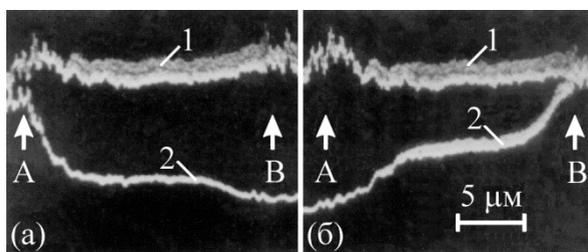


Рисунок 3.6 – Розподіл потенціалу в острівцевій плівці Au на скляній підкладці. Крива 1 виміряна за $U = 0$ В; крива 2 відповідає напрузі $U = -3$ В, прикладеній контактів В (а) та А (б) і заземлений на протилежному контакті

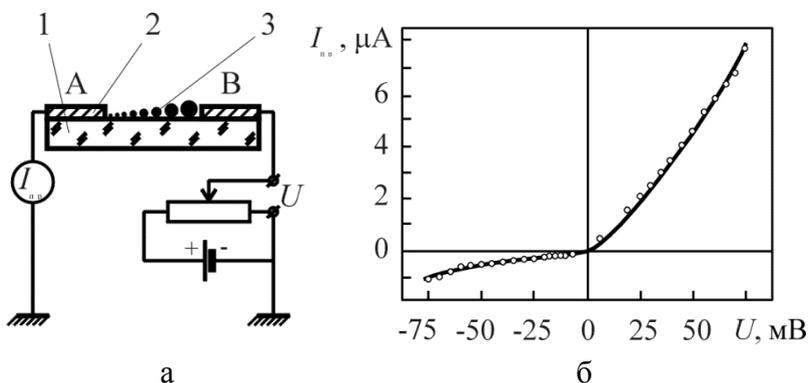


Рисунок 3.7 – Схематичне зображення резистора з анізотропією провідності (випрямляючий елемент): 1 – діелектрична підкладка; 2 – контакти, 3 – острівцева металева плівка (а). Вольт-амперна характеристика плівки Au з монотонним градієнтом за розміром острівців (від 3 до 20 нм) між контактами на скляній підкладці (б)

Для прикладених напруг, порівняних із глибиною потенційного рельєфу, простежуються відмінності значень струму, що протікає в одну і іншу сторони (рис. 3.7). Для великих прикладених напруг, як бачимо з рис. 3.7, гілки вольт-амперної характеристики обох полярностей добре збігаються. Ми застосовували різні методики приготування острівцевої металевої плівки з градієнтом острівців за розміром. Водночас для острівцевих плівок золота на скляній підкладці просто реалізувати ситуацію, коли струми, що протікають через них у протилежних напрямках відрізняються в кілька разів [7]. Запропонований вентиляльний елемент не містить напівпровідникових матеріалів, а тому вирізняється радіаційною стійкістю. Також він задовольняє вимогам мікромініатюризації.

3.2.3 Холодний катод

Через можливість розігрівання електронного газу до декількох тисяч градусів за відносно холодної ґратки виявляється реальною мініатюризація таких катодів, оскільки вони не виділяють тепло й тому не нагрівають своє оточення. Говорячи про їх ефективність, зазначимо: емісійним струмам властива щільність одиниці – десятки A/cm^2 . Їх абсолютні значення досягають десятків μA , що становить одиниці – десятки відсотків від струму провідності через острівцеву металеву плівку. Ці параметри можна істотно покращити використанням понижувальних робота виходу електронів адсорбатів, наприклад ВаО, Cs. Залежність температури розігрівання електронного газу від уведеної в острівцеву металеву плівку потужності свідчить про тенденцію до насичення, що означає погіршення економічності для дуже великих прикладених до неї напруг. Таким чином, лише в певному діапазоні напруг забезпечуються оптимальні значення ефективності й економічності розглянутого катода.

Реально досяжні значення ефективності $q = I_e/I_{пр}$ та економічності $Q = I_e/W = q/U_{пл}$ становлять відповідно 25 % і 0,25 мА/Вт. Інерційність такого емітера електронів експериментально з точністю 10^{-7} с не зафіксована. Вона повинна бути надзвичайно низькою, порядку значень електрон-електронної взаємодії 10^{-14} – 10^{-15} с [6, 8]. У вакуумі, гіршому за 10^{-3} Па, простежується погіршення емісійних характеристик. Такий катод дозволяє застосовувати техніку літографії, у планарному виконанні виготовляти активні елементи мікросхем, що є плівковими аналогами таких вакуумних приладів, як діод, тріод та ін. Із катодами на основі острівцевих металевих плівок почали виробляти плоскі індикатор (індикаторні панелі).

Крім мініатюрності й високих емісійних характеристик, катод на основі острівцевої металевої плівки вирізняється несприйнятливістю до різного радіаційного впливу.

3.2.4 Точкове джерело світла

Світіння, що виникає під час протікання електричного струму через острівцеву металеву плівку, інших способів уведення в неї електричної потужності, припадає на видимий діапазон спектра й захоплює його інфрачервону (IR) та ультрафіолетову (UV) ділянки. Ті самі центри емісії, з яких емітуються електрони, випускають і фотони. Їх кількість, як уже зазначали, можна регулювати, принаймні в сторону зменшення. Перевагою є те, що розмір джерела світла значно менший за довжину хвилі випромінювання.

Це може виявитися важливим під час його використання для цілей мікроелектроніки, наприклад, поєднання точкового джерела світла з фоторезистивним шаром дозволяє створювати мікрооптрони. Встановлення кореляції між струмами емісії електронів і інтенсивністю

світіння є цікавим для оптичної розв'язки схем [8].

3.2.5 Перетворювач зображення

Для створення перетворювача зображення використовують властивість острівцевої металевої плівки емітувати електрони під час освітлення її інфрачервоним випромінюванням [7]. Сам прилад у найпростішому варіанті містить дві плоско-паралельні пластини. Однією обкладкою служить, наприклад, острівцева плівка золота, виготовлена на слабопоглинальній IR-випромінювання кремнієвій пластинці (кремній прозорий для IR-зони), інша обкладка – колектор, що є прозорою пластинкою зі скла з нанесеним на неї прозорим покриттям із гарною провідністю (SnO_2) і катодолумінесцентним шаром. Острівцева плівка заземлена, а до колектора прикладають напругу, що створює між обкладками електричне поле порядку 10^3 В/см (рис. 3.8).

Емітовані острівцевою металевою плівкою електрони згідно зі спроектованим на неї IR-зображенням повторюють

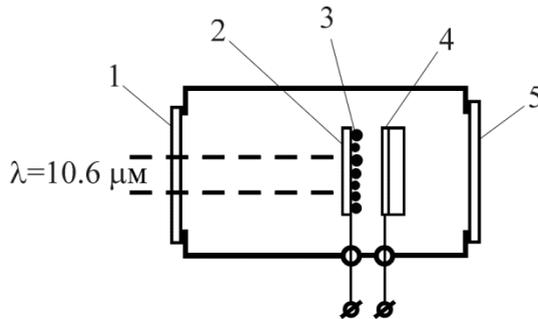


Рисунок 3.8 – Схема перетворювача зображення: 1, 2 – вікно та підкладка із кремнію; 3 – острівцева плівка золота; 4 – катодолумінесцентний екран під високим позитивним потенціалом; 5 – скляне вікно

на катодолюмінесцентному покритті колектора таке саме зображення, але вже у видимій області спектру. Використання додаткової електронної оптики дозволяє, одержувати збільшене зображення.

Описаний пристрій можна також використовувати для візуалізації й вимірювання (оцінювання) однорідності щільності випромінювання в перетині лазерного пучка.

3.2.6 Датчик надвисокочастотного (НВЧ) поля

У ньому застосовують явище емісії електронів з острівцевої металевої плівки під час уведення в неї НВЧ-потужності. Таку плівку встановлюють у відкачаному хвилеводі (не менше ніж 10^{-3} Па) або, що простіше реалізувати, сам хвилевід не відкачують, а в ньому розміщують скляну відкачану капсулу, з острівцевою металевою плівкою і колектором для вимірювання струму емісії. Для вимірювання інтенсивності НВЧ-поля можна застосувати світіння острівцевої металевої плівки. Із цією метою острівцеву металеву плівку захищають прозорим діелектричним шаром, наприклад SiO_x . Для підвищення чутливості її виготовляють безпосередньо на фотоприймачі, робоча поверхня якого служить підкладкою, а світіння реєструють фотоприймачем.

3.3 Певні технологічні прилади, що забезпечують високі характеристики й стабільність функціонування приладів на основі острівцевих металевих плівок

Для забезпечення високої стабільності в часі параметрів металевих острівців виготовляють у діелектричній матриці. Наприклад, при виготовленні датчика температури на скляну підкладку наносять суцільну плівку заліза (смужка фольги із заліза). Упродовж

подальшого прогріванні вона коагулює на острівці, що проникають в об'єм скляної підкладки [7].

Якщо острівці повинні бути конструктивно розміщені на поверхні підкладки (наприклад, у датчику парів ртуті), попередньо за кімнатної або дещо нижчої температури на скляну підкладку осаджують дрібнозернисту плівку хрому, що вирізняється високою адгезією до скла. Потім острівці хрому окислюють і вже на такій шорсткій діелектричній підкладці термічним осадженням готують острівцеву плівку золота. Острівці оксиду хрому в такому разі виконують функцію стопорів, перешкоджаючи дифузійному переміщенню острівців із їх подальшою коалесценцією.

Оскільки для регенерації датчика парів ртуті застосовують нагрівання до температури 180°C , для стабілізації морфології острівцевої плівки золота її попередньо витримують певний час за вищої температури (наприклад, 2 години за 300°C).

Для стабілізації емісійних параметрів (холодного катоду) прикладену до острівцевої металеві плівки напругу повільно збільшують, що супроводжується перегоранням найбільш «слабких» центрів емісії. Наприклад, передостанній центр перепалюється за напруги приблизно 100 В, тоді як робоча напруга емітера електронів з єдиним емісійним центром, що залишився, має на порядок менші значення. Водночас простежується висока стабільність емісійних характеристик у часі (зменшення флуктуацій). Проте, не завжди забезпечуються оптимальні ефективність та економічність такого катода. Це саме можна зазначити й щодо і стосовно точкового джерела світла.

Розділ 4 Методи дослідження

4.1 Електронна мікроскопія

Трансмісійний (просвічувальний) електронний мікроскоп (ТЕМ – *Transmission electron microscopy*) є важливим інструментом вивчення нанооб'єктів і тонких плівок. Реалізовані в ньому режими функціонування дозволяють отримати інформацію про розміри кристалітів, кристалічну структуру (тип і параметр ґратки), габітус, ефекти реконструкції та релаксації, ряд інших характеристик досліджуваного об'єкта. Використання електронного зонда дає можливість досліджувати об'єкти в нанометровому (кілька ангстрем) діапазоні розмірів. Довжина хвилі зонда λ_e повинна бути меншою за розмір характерних деталей об'єкта дослідження a . Якщо унеможливити ефекти коми, аберації й астигматизму, межову роздільну здатність обмежуватиме довжина хвилі зонда (якщо бути точним – $\lambda_e/4$). Оскільки видимий діапазон світла становить 200–1100 нм, в оптичній мікроскопії межова роздільна здатність складає сотні нанометрів. Пучок електронів з енергією $E = 100$ кеВ має довжину хвилі 0,0036 нм (0,036 Å). Прискорювальна напруга в просвічувальній електронній мікроскопії 100, 200, 400 і навіть 1000 кеВ ($\lambda_e \sim E^{-1/2}$).

В електронній мікроскопії використовують електростатичні й магнітні лінзи. Вони є аналогами оптичних лінз, але принципово відрізняються від останніх тим, що в них неможливо компенсувати ефекти аберації й астигматизму. Їх можна лише зменшити.

Чим вища енергія електронів у пучку, тим товщій і з більшим атомним номером зразок вони здатні просвітити. Для прикладу, електрони з енергією 100 кеВ просвічують золотий ($z_{\text{Au}} = 79$) зразок товщиною до 100 нм (1000 Å). На перший погляд контраст зображення можна пояснити тим,

що поглинання пучка сильніше в більш товстому зразку, за рахунок чого останній виглядає темнішим. Насправді ситуація складніша. Так, на кінчику клиновидного зразка простежується чергування світлих і темних ділянок. Його пояснюють так: електронний пучок, проходить через зразок частково відбивається від його нижньої та верхньої поверхонь і ці відбиті пучки інтерферують між собою. Водночас коефіцієнти відбиття від поверхонь не залежать від товщини зразка, тоді як зі збільшенням останньої поглинання також збільшується. За певної товщини внесок поглинання починає переважати й результатом ефекту інтерференції можна знехтувати.

Режим електронної дифракції. Схематичний рис. 4.1 показує хід променів в об'єктивній лінзі просвічувального електронного мікроскопа. Якщо досліджуваний предмет має кристалічну ґратку, внаслідок дифракції на ній промені виходять з об'єкта під певними фіксованими кутами (в цих напрямках реалізуються умови Бреггів). Усі промені, що вийшли з різних точок предмета під однаковими кутами, сходяться у фокальній площині праворуч від об'єктивної лінзи в одній точці. Така точкова система рефлексів (дифракційна картина) містить інформацію про тип кристалічної ґратки та її параметри. Режим дифракції

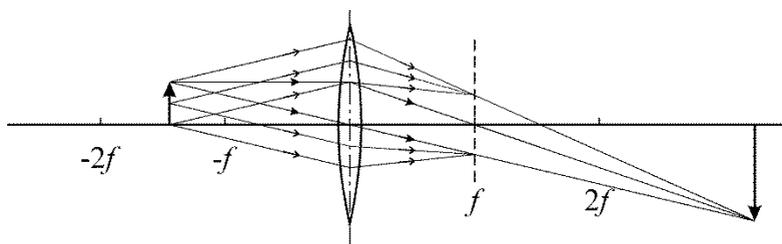


Рисунок 4.1 – Схематична картина ходу променів в об'єктивній лінзі просвічувального електронного мікроскопа. Необхідні пояснення зазначені в тексті

електронів реалізується, якщо спроектувати фокальну площину на екран мікроскопа.

Режим світлого/темного поля. Якщо в площині дифракції встановити апертурну діафрагму так, щоб через її отвір проходили промені, що утворюють лише один певний рефлекс, то реалізується режим світлого поля. Водночас зображення досліджуваного об'єкта на екрані мікроскопа виглядатиме світлим на темному фоні. Останній також має інтенсивність за рахунок розсіяних електронів. Якщо отвір діафрагми змістити з рефлексу, зображення об'єкта виглядатиме темнішим на більш світлому фоні від розсіяних електронів.

Висока роздільна здатність. Якщо через отвір апертурної діафрагми пропустити нульовий (нерозсіяний) пучок (000) і певний пучок, відповідний рефлексу hkl , унаслідок їх інтерференції на зображенні об'єкта простежуватимуться смуги обраної системи атомних площин (hkl). Таким чином, на зображенні досліджуваного об'єкта можна візуалізувати ту чи іншу систему атомних площин.

Режим енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX – Energy Dispersive X-Ray Analysis). Для його реалізації потрібно мати енергодисперсійний рентгенівський спектрометр. Збуджені пучком первинних електронів атоми досліджуваного зразка випромінюють властиве кожному хімічному елементу рентгенівське випромінювання. З енергетичного спектра останнього, можна зробити висновки про якісний і кількісний склад зразка. У багатьох просвічувальних електронних мікроскопах міститься додаткове оснащення для здійснення режиму сканувальної EDX.

Режим характеристикних втрат енергії електронів (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy). У цьому режимі електрони, що пройшли через об'єкт, аналізують за

енергіями. Унаслідок непружного розсіювання електронів первинного пучка (монохроматичним електронним зондом) у його спектрі з'являються провали, обумовлені втратою енергії на збудження плазмонів (колективні збудження), міжзонні переходи (одночастинні збудження), збудження оже-електронів (див. нижче) та ін. Аналіз спектра характеристичних втрат енергії електронів свідчить про хімічний склад досліджуваного зразка. Практично в площині зображення мікроскопа (екран з люмінофорним покриттям) є невеликий отвір, до якого підводять частину зображення, що цікавить, і, таким чином, аналізують енергії лише електронів, що пройшли через неї. Сам енергоаналізатор розміщують за екраном. Локальність методу становить близько 1 нм.

4.2 Оже-електронна спектроскопія

Під час збудження внутрішніх оболонок атома не вся енергія йде на утворення характеристичного рентгенівського випромінювання. Частина передається на емісію електронів із внутрішніх оболонок. Ефект вилучення електронів із внутрішніх оболонок одержав назву оже-ефекту, а електрони називають оже-електронами. Схему їх утворення ілюструє рис. 4.2.

Електрон пучка 1 передає частину своєї енергії одному з електронів внутрішніх оболонок атома 2. У результаті передавання енергії електрон 2 покидає межі атома. На місці вилученого електрона утворюється вакансія. Далі в процесі релаксації один із електронів, що перебував на наступних (зовнішніх, тобто більш енергетичних, наприклад електрон 3) оболонках, переходить і займає місце вакансії. Різниця енергій між переходами виділяється як квант рентгенівського випромінювання. Цей квант поглинає один із електронів на внутрішній оболонці (у нашому випадку – електрон 4).

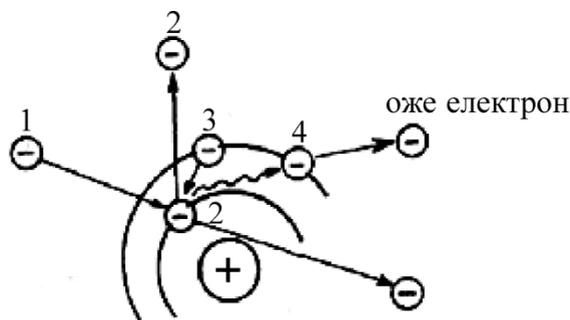


Рисунок 4.2 – Схема утворення оже-електрона: 1 – електрон пучка; 2, 3 – електрони на внутрішній та зовнішній оболонках атома; 4 – електрон з достатньою кількістю енергії для покидання межі атома

Електрон 4, одержавши енергію, покидає межі атома. Це оже-електрон, енергія якого, як і енергія характеристичного рентгенівського випромінювання, залежить від конкретного виду атома.

Для одержання оже-спектра необхідно провести певну процедуру (пов'язану з очищенням об'єкта дослідження, насамперед від вуглецю). Вакуум в камері повинен бути $10^{-8} \div 10^{-9}$ Па. Напусканням кисню до тиску 10^{-4} Па і нагріванням забезпечують окислення й утворення вуглекислого газу (CO_2). Після цього знову відкачують камеру до надвисокого вакууму та повторюють усе знову й так декілька разів, доки інтенсивний і широкий оже-пік від вуглецю не перестане приховувати оже-піки інших хімічних елементів.

Як матеріал підкладки можна використовувати, наприклад, метал або напівпровідник, що забезпечує стікання заряду під час опромінення електронним пучком. Його потрібно також очистити від адсорбованих атомів атмосферних газів (кисню, азоту та ін.) під дією температури.

4.3 Дифракція повільних і швидких електронів під ковзним кутом

Для контролю кристалічної структури, зазвичай застосовують дифракцію повільних електронів (LEED – *Leadership in Energy and Environmental Design*). Рідше, тому що її експериментально реалізувати важче, – дифракцію швидких електронів під ковзним кутом (RHEED – *Reflection high-energy electron diffraction*). Повільні електрони проникають лише в приповерхневий шар, а швидкі електрони проникають глибоко. Проте якщо останні падають під ковзним кутом, то також несуть інформацію лише про поверхню.

Узагальнено умову Бреггів для знаходження максимумів рефлексів дифракційної картини визначають із того, що фази хвиль, що розсіюються від першого й наступного за ним шарів збігаються (рис. 4.3).

$$2 d \sin\theta = n \lambda, \quad (4.1)$$

де λ – довжина хвилі; θ – кут ковзання (бреггівський кут); d – відстань між шарами кристалічної ґратки; n – ціле число ($n = 1, 2, \dots$), що називають порядком дифракції.

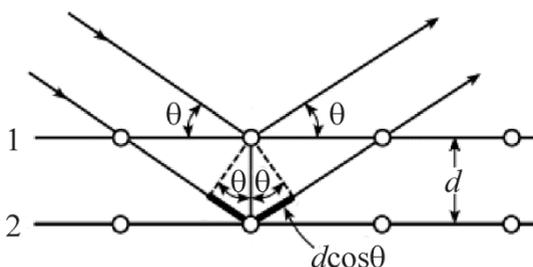


Рисунок 4.3 – Ілюстрація закону Бреггів: 1, 2 – атомні шари матеріалу

Розглянемо умову дифракції під час розсіювання електронів на одновимірному ланцюжку атомів. Нехай відстані між атомами a , хвильовий вектор падаючої хвилі k перпендикулярний лінії атомів, хвильовий вектор розсіяної хвилі k' .

Як бачимо із рис. 4.4, різниця ходу електронних хвиль розсіяних двома сусідніми атомами є $\Delta = a \cos\theta$. Тоді умову підсилення можна записати як:

$$a \cos\theta = n\lambda, n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.2)$$

Оскільки під час розсіювання енергія електрона не змінюється, то $k = k' = 2\pi/\lambda$ і попередню рівність можна перетворити до вигляду:

$$a k' \cos\theta = a k'_a = a \Delta k_a = 2\pi n, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.3)$$

У співвідношенні (4.3) враховано, що добуток $k' \cos\theta$ є проекцією хвильового вектора розсіяної хвилі k'_a на напрям лінії атомів, що у свою чергу, дорівнює проекції вектора розсіювання:

$$\Delta k_a = 2\pi n/a, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.4)$$

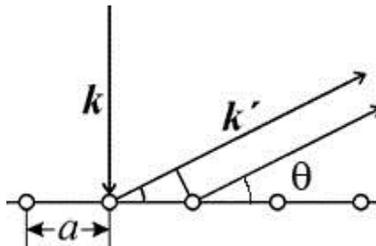


Рисунок 4.4 – Пояснення дифракції електронів на одновимірному ланцюжку атомів

Оскільки електронні хвилі розсіюються в різних напрямках, максимуми лежать на поверхнях конусів із кутами $2\theta_n$. Двовимірне періодичне розміщення атомів із постійними елементарної ґратки a і b буде, очевидно, давати дві умови дифракційних максимумів, що повинні виконуватися одночасно:

$$\Delta k_a = 2\pi n_a/a, n_a = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.5)$$

$$\Delta k_b = 2\pi n_b/b, n_b = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.6)$$

Умови (4.5) і (4.6) називають рівняннями Лауе для дифракції на двовимірній ґратці. Рівняння Лауе визначають ті напрямки вектора розсіювання електронної хвилі, для яких відбувається посилення інтенсивності.

Коротко зупинимося на технічній реалізації методики. Електрони, що випромінює катод (він перебуває під негативним потенціалом V), прискорюються до енергії eV , а потім рухаються і розсіюються на зразку. Оскільки перша сітка дифрактометра та зразок заземлені, друга й третя сітки, що перебувають під потенціалом трохи меншим за потенціал катода ($V - \Delta V$), то вони служать для відсікання непружно розсіяних електронів (рис. 4.5). Четверта сітка заземлена й екранує інші сітки від флуоресцентного екрана, що перебуває під потенціалом близько +5 кВ. Таким чином, електрони, пружно розсіяні на поверхні зразка, після проходження гальмувальних сіток прискорюються до високих енергій, щоб спричинити флуоресценцію екрана, на якому й спостерігають дифракційну картину.

Після вивчення кристалографічної будови одержаного зразка можна переходити до ознайомлення з електронною структурою.

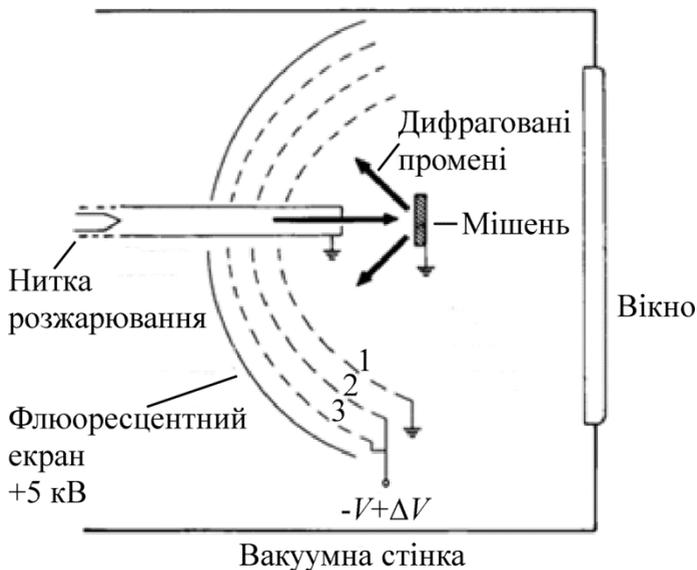


Рисунок 4.5 – Схема установки виявлення дифракції повільних електронів. Сітки під потенціалами, зазначені в тексті (1)–(3)

4.4 Електронна спектроскопія для дослідження електронної структури

Якщо опромінити зразок із провідністю (наприклад, метал) світлом з енергією кванта, що дорівнює роботі виходу електронів $\hbar\omega = \varphi$, можна спостерігати емісію електронів у вакуумі (явище фотоелектру). У такому разі електрони емітують з найбільш верхнього заповненого рівня електронної структури, тобто з рівня Фермі. Це порогова фотоемісія. Якщо енергія кванта світла перевищує роботу виходу $\hbar\omega > \varphi$, електрони емітують також із ділянки шириною $\hbar\omega - \varphi$, нижчої від рівня Фермі. Аналіз цих енергій цих електронів дає можливість відновити електронну структуру, нижчу від рівня Фермі. Цей метод називається

фотоелектронною спектроскопією (*Photoelectron Spectroscopy* (PES)). Зрозумілий інтерес до зондування електронної структури в більш широкій ділянці нижчій від рівня Фермі. З цією метою можуть застосовувати ультрафіолетове випромінювання (5÷10 eV). Таку спектроскопію називається ультрафіолетовою фотоелектронною (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS)). Ще більш високоенергетичним є рентгенівське випромінювання (десятки eV) і тоді це буде *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) або *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA). Нарешті, якщо застосовують синхротронне випромінювання (таке електромагнітне випромінювання виникає під час руху заряджених частинок із релятивістськими швидкостями траєкторіями викривленими магнітним полем), тобто жорсткий рентген (сотні – кілька тисяч eV), реалізується *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy* (HAXPES).

Самі спектроскопічні дослідження проводять або за незмінної енергії електромагнітного збудження й тоді емітовані електрони аналізують за енергіями, або енергію збудження варіюють, але вимірюють інтенсивність емітованих електронів за певної фіксованої енергії. Тут є свої переваги та недоліки, що беруть до уваги під час відновлення тих чи інших деталей електронної структури досліджуваного матеріалу. Основними методами абсорбційної спектроскопії є *X-ray Absorption Fine Spectroscopy* (XAFS), а також *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES)/*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS) та ін.

Якщо виміряти кілька фіксованих кутів між енергоаналізатором і зразком, можна одержати інформацію про імпульс (хвильовий вектор) емітованих електронів. У такому разі реалізується фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням (*Angle-resolved photoemission spectroscopy* (ARPES)).

4.5 Спектрмікроскопія й мікроспектроскопія: нові можливості електронної мікроскопії та спектроскопії

Якщо взяти електронно–мікроскопічне зображення та проаналізувати енергії електронів з певної локальної ділянки, це й буде *мікроспектроскопією*. Наприклад, досягають це тим, що за допомогою відхилювальної системи зображення до отвору в люмінесцентному екрані електронного мікроскопа підводять ділянку зображення й далі електрони, що пройшли через цей отвір, аналізують за енергіями. Такий підхід може бути реалізованим не лише в просвітлювальному (див. розділ 4.1), а й у емісійному електронних мікроскопах. В останньому разі зображення формують фотоелектрони або вторинні електрони, що емітуються зразком під час його освітлення світлом чи бомбардування електронами (рідше застосовують іонно-електронну емісію).

Навпаки, якщо емітовані зразком електрони пропустити через енергетичний фільтр і вже лише у вибраних водноенергетичних електронах побудувати зображення, реалізується *спектрмікроскопія* (під час якої можуть використовувати фільтри-енергоаналізатори різних типів).

Зазначимо, що для мікроскопії та спектроскопії можна використовувати майже однакову електронну оптику. Так емісійний електронний мікроскоп містить імерсійний об'єктив, складовою якого є досліджуваний зразок (зазвичай заземлений), і проєкційну оптику. Якщо остання розміщена на певній відстані l від екрана мікроскопа, електрони, що відрізняються за енергіями, долають цей відрізок за різний час. Досить мати безінерційний (без післясвітіння) екран, щоб реалізувати часопролітну спектроскопію. Дійсно, чим вища енергія електронів, тим швидше вони досягають екрана. Таким чином, в одному вимірі можна одержати серію

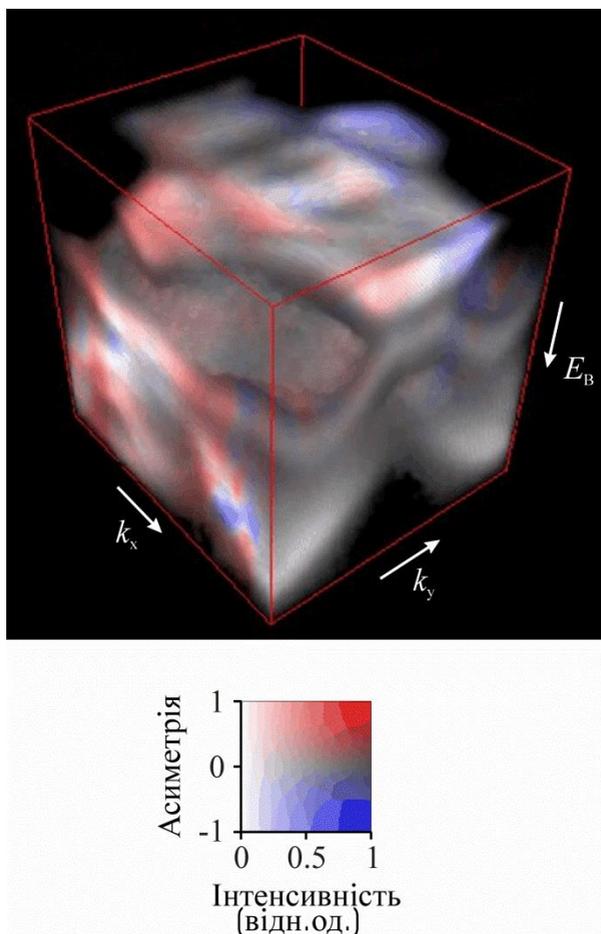


Рисунок 4.6 – 3D-змодельована експериментально виміряна для W (110) залежність енергії від компонент хвильового вектора (імпульсу); висота кубу, утвореного тонкими червоними лініями, визначає інтервал енергій зв'язку 3 eV (верхня панель). Відповідний 2D-код кольору для спіну «угору» й «вниз» (нижня панель)

зображень через певні фіксовані проміжки часу Δt . Ці зображення в моноенергетичних електронах відрізнятимуться енергіями на ΔE . Таким чином, можна одержувати зображення, що показують розподіл на поверхні зразка лише одного хімічного елемента.

Як безінерційний екран використовують, наприклад, *delayline*-детектор – рамка, на яку намотана тонка дротина. Якщо один із формувальних зображення електронів потрапить на дротину, нею протікатиме струм в обох напрямках. Електричний сигнал приходить на два кінці дротини в різний час, що дозволяє виявити місце (координату) потрапляння електрона на дротину. Для більш точного визначення координат використовують дві рамки з дротинами, намотаними в перпендикулярних напрямках.

Якість електронних лінз висока під час проходження електронів поблизу оптичної осі й погіршується до периферії. Щоб забезпечити високу латеральну розподільну здатність в емісійному електронному мікроскопі апертурною діафрагмою обрізають електрони, емітовані зразком під великими кутами до оптичної осі. Якщо таку мету не ставити (наприклад, досліджують атомарно гладку грань монокристала), доцільно пропустити всі електрони. Електрони, що емітує зразок під певним кутом, несуть інформацію про хвильовий вектор (застосовують ту обставину, що напрямки виходу електронів в прямому й оберненому просторах збігаються). Таким чином, з'являється можливість побудови в оберненому просторі залежності (3D-поверхні) енергії від хвильового вектора/імпульсу. Нарешті, спіновий детектор дозволяє побачити, які фрагменти електронної структури утворені електронами зі спіном «угору» або «вниз». Рисунок 4.6 ілюструє такі вимірювання, проведені на грані монокристала W (110) [9].

Післямова

За розмірів, порівнянних або менших від характерного з тої чи іншої властивості, останні характеризуються розмірною залежністю (часто з'являються нові властивості). Ми вивчаємо ці розмірні ефекти і, якщо ті чи інші властивості змінюються в потрібному напрямку, використовуємо їх. У цьому посібнику здебільшого розглянуті властивості (емісія електронів і фотонів, електрофізичні та ін.), пов'язані з електронною структурою. Аналогічно внаслідок деформації фононного спектра (в малих частинках не можуть існувати фонони, довжина хвилі яких перевищує їх розмір) розмірні залежності одержують теплові властивості (теплоємність, теплопровідність). Цей перелік можна продовжувати. Іншими словами, з'являються інноваційні можливості в матеріалознавстві зі створення нових матеріалів. Це нові магнітні матеріали, спеціальні покриття для радіоелектроніки, оптики та чутливі приладові елементи для мікро- й оптоелектроніки. Ці питання вивчає порівняно новий розділ фізики – нанофізика. Даний напрямок інтенсивно розвивається про що свідчать статті в сучасних виданнях. Досліджується електронна структура і властивості матеріалів виготовлених у формі тонких плівок, мультишарів, наночастинок, гранульованих сплавів, нанодротів, провідних та діелектричних матриць та ін. Для цього використовується сучасне обладнання з високою роздільною здатністю отримання інформації про кристалічну і електронну структуру, концентраційний склад компонент, топологію поверхні тощо. Але поряд із експериментальними дослідженнями актуальними залишаються прогнозування та обґрунтування отриманих ефектів, розробка нових теоретичних підходів та моделювання, і звичайно, питання прикладного впровадження розробок та можливість співпраці з компаніями виробниками.

Список використаної літератури

1. Бібик В. В. Фізика твердого тіла / В. В. Бібик, Т. М. Гричановська, Л. В. Однорець, Н. І. Шумакова. – Суми : Видавництво СумДУ, 2010. – 200 с.
2. Непійко С. А. Физические свойства малых металлических частиц / С. А. Непійко . – Киев : Наукова думка, 1985. – 246 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Киев : Наукова думка, 1978. – 791 с.
4. Проценко І. Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко. – Суми Видавництво СумДУ, 2007. – 264 с.
5. Борзяк П. Г. Электронные процессы в островковых металлических пленках / П. Г. Борзяк, Ю. А. Кулюпин. – Киев : Наукова думка, 1980. – 240 с.
6. Nepijko S. A. Sensor and microelectronic elements based on granular systems / S. A. Nepijko, D. Kutnyakhov, S. I. Protsenko, L. V. Odnodvoretz, G. Schönhense. – Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13, 6263–6281.
7. Nepijko S. A. Emission Properties of Metal Nanoparticles. In: Handbook of Nanoparticles / S.A.Nepijko, H.J.Elmers, G.Schönhense. Edited by Mahmood Aliofkhazraei. Cham–Heidelberg–New York–Dordrecht–London : Springer International Publishing, 2016. – 521–547.
8. Kutnyakhov D. Spin texture of time–reversal symmetry invariant surface states on W(110) / D. Kutnyakhov, S. Chernov, K. Medjanik, R. Wallauer, C. Tusche, M. Ellguth, S. A. Nepijko, M. Krivenkov, J. Braun, S. Borek, J. Minár, H. Ebert, H. J. Elmers, G. Schönhense. – Scientific Reports, 2016, 6, 29394/1–7.

Навчальне видання

Непийко Сергій Олексійович
Ткач Олена Петрівна

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ
МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОНІКИ: ЕМІСІЯ
ЕЛЕКТРОНІВ І ФОТОНІВ**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки О. П. Ткач
Редактор С. М. Симоненко
Комп'ютерне верстання О. П. Ткач, І. Шмук

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,92. Обл.-вид. арк. 1,77. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.