Московский ордена Трудового Красного Знамени Физико-Технический Институт

> На правах рукописи УДК 621.373.8

КОНОПСКИЙ Валерий Николаевич

## ЛАЗЕРНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ПРОЕКЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ С СУБВОЛНОВЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

(специальность: 01.04.03 – радиофизика)

#### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук Летохов Владилен Степанович

Москва — 1996

## Содержание

Введение.			4
1	Исследование кристалла LiF с центрами окраски в лазер-		
	ном	фотоэлектронном проекционном микроскопе.	13
	1.1	Постановка задачи.	13
	1.2	Описание экспериментальной установки.	21
	1.3	Методика приготовления игл из кристалла LiF	25
	1.4	Экспериментальные результаты по фотоэлектрон-	
		ной эмиссии из LiF игл с концентрацией ${ m F}_2$ центров	
		$10^{16}$ cm <sup>-3</sup> .	29
		1.4.1 Визуализация F <sub>2</sub> центров окраски	29
		1.4.2 Использование диэлектрических материалов	
		в качестве игл для проекционного фотоэлек-	
		тронного микроскопа.	36
	1.5	Экспериментальные результаты по фотоэлектрон-	
		ной эмиссии из LiF игл с концентрацией ${ m F}_2$ центров	
		$10^{18}$ cm <sup>-3</sup> .	49
	1.6	Выводы к главе 1	58
2	Исследование полевой и фотостимулированной полевой		
	эмиссии из $\mathrm{Pt}/\mathrm{Ir}$ и Si игл покрытых $\mathrm{CaF}_2{:}\mathrm{Sm}^{2+}.$		60
	2.1	Экспериментальные результаты по фотостимули-	
		рованной полевой эмиссии из Pt/Ir и Si игл покры-	
		тых $CaF_2:Sm^{2+}$ .	60

2.2	Экспериментальное исследование возможности ис-	
	пользования покрытия ${\operatorname{CaF}}_2{:}{\operatorname{Sm}}^{2+}$ на кремниевых	
	иглах для улучшения эмиссионных характеристик.	66
2.3	Экспериментальное исследование возможности ис-	
	пользования покрытия ${\operatorname{CaF}}_2{:}{\operatorname{Sm}}^{2+}$ на кремниевых	
	иглах для создания одноатомного источника элек-	
	тронов	73
2.4	Возможные применения одноатомного источника	
	электронов для спектроскопии с субволновым про-	
	странственным разрешением	81
2.5	Выводы к главе 2	85
Заключение.		
Библиография.		
Список рисунков.		
Список таблиц.		

## Введение.

Быстрый прогресс методов лазерной спектроскопии, в частности лазерной фотоионизационной спектроскопии [1], позволил радикально улучшить основные характеристики оптической спектроскопии которые в ряде случаев достигли своего естественного предела. Спектральное и временное разрешение, селективность детектирования и чувствительность методов лазерной спектроскопии вышли на такой уровень, при котором возможно исследование единичных атомов и молекул, получение информации о процессах, происходящих за времена, соответствующие нескольким периодам колебания видимого света, и с разрешением, превосходящим доплеровскую ширину спектральных линий. Проблема же увеличения пространственного разрешения методов оптической спектроскопии все ещё остается актуальной, поскольку достигнутое разрешение, как правило, ограничено длиной волны видимого света.

С другой стороны, методы проекционной, электронной, сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, обладая высоким, вплоть до атомарного, разрешением, имеют в то же время довольно низкую химическую селективность [2, 3].

Бурно развивающаяся в последние годы сканирующая микроскопия ближнего поля [4, 5, 6]. позволяет превзойти дифракционный предел разрешения обычной оптической микроскопии, и исследовать поверхность прозрачных образцов с субволновым пространственным разрешением (рекордное разрешение равняется 12 нм [5]). Однако отдельные молекулы, на кварцевой подложке, методами сканирующей микроскопии ближнего поля удаётся детектировать с пространственным разрешением лишь

4

в 90÷160 нм [7, 8, 9], и дальнейшее увеличение разрешения, при использовании методов "стандартной" микроскопии ближнего поля, представляется крайне проблематичным, если вообще возможным, так как дальнейшее уменьшение размеров субволнового отверстия, приводит к резкому ослаблению интенсивности проходящего через это отверстие света, и флуоресценция возбуждаемой молекулы падает до нерегистрируемых значений.

А так как задачей-максимум в этой области является спектральноселективное детектирование флуоресцирующих меток, прикреплённых к различным основаниям ДНК (прямое чтение генетической информации), и для её решения необходимо спектрально-селективно детектировать отдельные молекулы красителей с субнанометровым пространственным разрешением, то очевидно, что проблема увеличения пространственного разрешения оптической спектроскопии в настоящее время ещё далека от своего окончательного решения. Следовательно альтернативные подходы к решению данной проблемы представляют большой интерес.

Уже достаточно давно было высказанно предложение [10] совместить в рамках единого подхода преимущества метода полевой электронной проекционной микроскопии (визуализация эмитируемых с острия иглы микроскопа электронов с пространственным разрешением в несколько нанометров) и лазерной фотоионизационной микроскопии (возможность селективного возбуждения электронной эмиссии с определенных участков острия). То есть в рамках этого "волново-корпускулярного" подхода предпринимается попытка взять высокую спектральную селективность от лазерного излучения, а высокое пространственное разрешение от электронов, де-Бройлеровская длина волны которых много меньше длины волны лазерного излучения.

5

#### Целью диссертационной работы являлось:

- Экспериментальная реализация указанного выше "волново-корпускулярного" подхода, то есть осуществление селективной ионизации различных примесных ионов или дефектов в образце, при помощи лазерного излучения, с последующей регистрацией, с высоким пространственным разрешением, точек эмиссии электронов из образца.
- Исследование (в качестве первого объекта для визуализации) центров окраски в кристалле LiF. Для этого было необходимо:
  - Проанализировать возможность использования в лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе игл из диэлектрического (LiF) материала.
  - Разработать методику получения игл из LiF с радиусом кривизны менее 1 µм.
  - Визуализовать отдельные центры окраски в образцах LiF.
  - Исследовать контрольные образцы с много большей и много меньшей концентрацией центров окраски.
- Исследование возможности визуализации примесных ионов Sm<sup>2+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>. В процессе работы с этим объектом появились новые задачи:
  - Исследование возможности использования CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> покрытия на кремниевых иглах для улучшения характеристик автоэлектронной эмиссии с таких игл.
  - Исследование возможности создания нового типа одноатомного источника электронов, на основе резонансного туннелирования

электронов из Si игл (р-типа) сквозь тонкую эпитаксиальную плёнку CaF<sub>2</sub> покрытия, через уровни примесного иона в этом покрытии.

 Анализ возможности создания на основе одноатомного источника электронов сканирующего электронно-флуоресцентный спектромикроскопа с субнанометровым пространственным разрешением.

Научная новизна и практическая ценность работы:

- Впервые на лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе исследовались иглы из диэлектрического (LiF) материала.
- Впервые визуализованы единичные F<sub>2</sub> центры окраски на поверхности LiF иглы (с пространственным разрешением в 30 нм).
- Впервые наблюдались эффекты термической огранки кристалла LiF (с большой концентрацией центров окраски) при нагреве кристалла, находящегося в сильном электрическом поле, лазерным излучением до предрасплавленного состояния.
- Впервые предложенно CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> покрытие для улучшения эмиссионных характеристик кремниевых игл. Экспериментально показано, что такое покрытие действительно улучшает характеристики автоэлектронной эмиссии с кремниевых игл.
- Впервые предложен новый тип одноатомного источника электронов, на основе резонансного туннелирования электронов из Si игл (ртипа) сквозь тонкую эпитаксиальную плёнку CaF<sub>2</sub> покрытия, через уровни примесного иона в этом покрытии. Первые эксперименты подтверждают возможность реализации такого источника.

• Впервые предложен сканирующий электронно-флуоресцентный спектромикроскоп с одноатомным источником электронов в качестве активного элемента. Пространственное разрешение этого спектромикроскопа может достигать субнанометровых значений.

Содержание работы: диссертация состоит из введения, двух глав и заключения.

В <u>первой главе</u> описана экспериментальная установка — лазерный фотоэлектронный проекционный микроскоп. Выведена формула для предельного разрешения этого микроскопа, и оценена концентрация центров окраски, при которой они могут быть визуализованы в данном микроскопе. В разделе 1.3 описана методика приготовления игл из материала LiF, при использовании которой удаётся получать иглы с субмикронными радиусами кривизны.

В разделе 1.4 описаны эксперименты по визуализации центров окраски в LiF с концентрацией этих центров  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Достигнутое увеличение составило  $10^5$ , а предельное разрешение 30 нм. Изображения острия LiF игл, с концентрацией центров окраски  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, состоят из нескольких ярких пятен, среднее расстояние между которыми хорошо соответствует ожидаемому среднему расстоянию между фотоэлектронными изображениями F<sub>2</sub> центров окраски, при данной концентрации и средней глубине выхода фотоэлектронов из кристалла LiF. Средний диаметр ярких пятен хорошо соответствует ожидаемому диаметру неопределённости изображения единичного центра окраски. Так как хорошо известно, что внешняя фотоэмиссия электронов из широкозонных кристаллов (в данном случае LiF) под действием видимого или ближнего УФ-облучения обусловлена линейной или нелинейной фотоионизацией различных дефектов и/или примесей в приповерхностных областях кристалла (порог фотоэффекта самой кристаллической матрицы LiF весьма высок и превосходит величину в 10 эВ), и поскольку поглощающие видимое излучение центры в исследуемом образце это именно F<sub>2</sub> центры, то логично связать наблюдающиеся в фотоэлектронных изображениях яркие пятна с фотоионизацией этих F<sub>2</sub> центров.

Очень важной особенностью фотоэлектронных изображений LiF:F<sub>2</sub> игл является наличие по крайне мере одного тёмного пятна на экране. Такие тёмные пятна наблюдаются во всём исследованном диапазоне интенсивностей излучения. И даже при самых больших интенсивностях лазерного излучения они практически не излучают электронов. Наличие таких тёмных пятен является наиболее характерной особенностью фотои автоэлектронных изображений металлических игл. Они возникают изза присутствия на сферической поверхности иглы кристаллографических областей с низкими индексами Миллера, эмиссия электронов через которые сильно затруднена. Появление тёмных пятен на фотоэлектронных изображениях сразу позволяет сделать по крайне мере два вывода: (1) наблюдается эмиссия именно с острия иглы; (2) поверхность иглы достаточно чистая.

При исследовании игл изготовленных из образцов с концентрацией  $F_2$  центров окраски  $< 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и номинально чистых LiF образцов никакой эмиссии не наблюдалось во всём доступном диапазоне электрических напряжений и интенсивностей лазерного облучения. При фотоавтоэлектронной эмиссии из игл с концентрацией  $F_2$  центров окраски  $\geq 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, отдельные яркие пятна также не наблюдались (и не могли наблюдаться в принципе, если эмиссия обусловлена автофотоионизацией  $F_2$  центров окраски).

В подразделе 1.4.1 обсуждается вопрос каким образом, и при каких

условиях, диэлектрические материалы могут использоваться в качестве игл для лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа.

В разделе 1.5 описываются и обсуждаются эффекты, которые наблюдались в контрольных экспериментах с образцами LiF с большой концентрацией центров окраски. Показано, что при нагреве мощным лазерным излучением сильноконцентрированных образцов LiF, находящихся в сильном электрическом поле, происходит "термическая огранка" кристалла LiF.

Во <u>второй главе</u> изложены результаты экспериментов по  $CaF_2:Sm^{2+}$  покрытиям на Pt/Ir и Si иглах. В разделе 2.1 показано, что вследствии большой глубины выхода электронов из материала  $CaF_2$ , и вследствии малого сечения фотоионизации ионов  $Sm^{2+}$  видимым светом, визуализовать отдельные ионы  $Sm^{2+}$  в матрице  $CaF_2$ , так как это было сделано с центрами окраски в LiF, не удаётся.

В разделе 2.2 предложенно использовать  $CaF_2:Sm^{2+}$  покрытия на Si иглах для улучшения характеристик электронной эмиссии с этих игл. (CaF<sub>2</sub> имеет небольшое, но отрицательное сродство к электрону, аномально большую глубину выхода электронов, и кроме того и CaF<sub>2</sub> и Si имеют кубическую (класс m3m) симметрию кристалла, и их постоянные решётки разнятся лишь на 0.6% при комнатной температуре. Следовательно можно ожидать, что интерфейс Si – CaF<sub>2</sub> будет очень высокого качества.) Приведены экспериментальные результаты, свидетельствуюцие, что такое покрытие действительно улучшает эмиссионные характеристики кремниевых игл, которые становятся сравнимыми с эмиссионными характеристиками кремниевых игл с алмазным покрытием.

В разделе 2.3 предложенно использовать тонкие эпитаксиальные  $CaF_2:Sm^{2+}$  покрытия на Si иглах (с такой концентрацией ионов самария, чтобы на острие иглы находился один ион) для создания одноатомно-

го источника электронов, на основе резонансного туннелирования электронов из кремния, сквозь тонкий слой CaF<sub>2</sub> через примесные уровни иона самария. Приведены первые экспериментальные результаты, подтверждающие возможность создания такого источника электронов.

В разделе 2.4 предложенно использовать такой одноатомный источник электронов для создания сканирующего электронно-флуоресцентного спектромикроскопа с субволновым пространственным разрешением. Высокое пространственное разрешение в таком спектромикроскопе может быть достигнуто за счёт точечности источника электронов (т.е за счёт малости де-Бройлеровской длины волны электрона), а спектральное разрешение достигается при спектральном анализе флуоресценции молекул, облучаемых потоком низкоэнергетичных электронов.

В заключении кратко излагаются основные результаты работы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Экспериментальные результаты по визуализации F<sub>2</sub> центров окраски на поверхности LiF иглы.
- Экспериментальные результаты по наблюдению эффектов термической огранки кристалла LiF (с большой концентрацией центров окраски) при нагреве кристалла, находящегося в сильном электрическом поле, лазерным излучением до предрасплавленного состояния.
- Предложенное CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> покрытие улучшает эмиссионные характеристики кремниевых игл.

Основной материал, содержащийся в диссертации, опубликован в журналах:

1. "Письма в ЖЭТФ" [11],

- 2. "Applied Surface Science" [12],
- 3. "Известия Академии Наук. Серия физическая" [13],
- "Proceedings SPIE" [14],
   в сборниках:
- 5. "Laser Spectroscopy" [15],
- 6. "Modern Problems of Laser Physics" [16],
- а также публиковался в тезисах и докладывался на конференциях:
  - 1. Twelfth International Conference on Laser Spectroscopy [17],
  - 2. 15th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics [18],
  - 3. 42nd International Field Emission Symposium [19],
  - 4. International Simposium: Modern Problems of Laser Physics [20],
  - 5. Deutsch–Russisches Lasersymposium [21],
  - 6. 43rd International Field Emission Symposium [22, 23],
  - 7. Eighth International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy and Its Applications (RIS-96) [24].
  - 8. XX International Quantum Electronics Conference (IQEC'96) [25].

## Глава 1

# Исследование кристалла LiF с центрами окраски в лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе.

#### 1.1 Постановка задачи.

Первые попытки осуществить селективную фотоионизацию молекул, адсорбированных на остриё иглы автоэлектронного микроскопа выявили значительные трудности связанные с десорбцией, декомпозицией и миграцией молекул по поверхности иглы в сильных световых и электрических полях. В связи с этим было высказано предложение попытаться осуществить резонансную селективную фотоионизацию поглощающих лазерное излучение центров иной природы, чем адсорбированные молекулы. Речь идет о центрах "жестко" связанных с кристаллической матрицей, таких, например, как центры окраски или примесные ионы в широкозонных кристаллах. В работах [28, 29, 30] для этой цели предлагалось использовать примесные ионы Sm<sup>2+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>, а в работах [31, 30]  $F_2^-$  центры окраски в кристалле LiF. В обоих случаях фотоионизацию указанных центров можно осуществить одним квантом видимого света.

Чтобы определить необходимую концентрацию примесных центров в образце, дадим оценку предельной разрешающей способности лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа. Его принципиальная схема дана на рис. 1.1.

Увеличение проекционного микроскопа определяется простой форму-



Рис. 1.1: Принципиальная схема лазерного проекционного фотоэлектронного микроскопа. 1 — игла из исследуемого материала, 2 — сборка МКПфлуоресцентный экран, 3 — лазерное излучение, 4 — источник высоковольтного напряжения.

лой [32]:

$$M \simeq \frac{R}{\chi r} . \tag{1.1}$$

Здесь r — эффективный радиус кривизны острия иглы, численное значение коэффициента  $\chi$  лежит в области  $1.5 \div 2$ . Из-за наличия тангенсальной компоненты скорости  $v_{\perp}$  у эмитированного электрона, каждая точка эмиссии на игле будет изображаться на экране пятном диаметра:

$$\Delta \simeq 2v_{\perp} t_R , \qquad (1.2)$$

где  $t_R$  — время пролёта электрона от острия до экрана. Что согласно формуле (1.1) соответствует площадке диаметром:

$$\delta = \frac{\Delta}{M} \simeq \frac{2\chi r v_{\perp} t_R}{R} \tag{1.3}$$

на игле. Чтобы получить формулу для этого предельно разрешимого диаметра, оценим время пролёта электрона от острия до экрана  $t_R$ .

Для простоты будем считать, что электрон эмитированный иглой радиуса r, движется в центрально-симметричном поле шара радиуса r, имеющего заряд

$$q = rU . (1.4)$$

Тогда сила действующая на электрон на расстоянии s от иглы есть:

$$F = \frac{qe}{s^2} , \qquad (1.5)$$

а ускорение электрона:

$$a = \frac{d^2s}{dt^2} = \frac{qe}{ms^2} . (1.6)$$

Сведем получившиеся дифференциальное уравнение 2-го порядка к дифференциальному уравнению 1-го порядка подстановкой:

$$v = \frac{ds}{dt}$$
,  $\frac{d^2s}{dt^2} = v\frac{dv}{ds}$ . (1.7)

Получаем уравнение:

$$v\frac{dv}{ds} = \frac{qe}{ms^2} . \tag{1.8}$$

Его решение есть:

$$\frac{v^2}{2} = -\frac{qe}{ms} + C_1 \ . \tag{1.9}$$

Из начальных условий:

$$t = 0$$
,  $v = 0$ ,  $s = r$ , (1.10)

находим:

$$C_1 = \frac{qe}{rm} . \tag{1.11}$$

Следовательно мы получаем дифференциальное уравнение:

$$v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{\frac{2qe}{m} \frac{(s-r)}{rs}} .$$
(1.12)

Точное решение уравнения (1.12) есть:

$$(s-r) + \frac{r}{2}\ln\frac{s}{r} = \sqrt{\frac{2qe}{rm}t},$$
 (1.13)

но проще положив  $s - r \simeq s$  получить решение уравнения (1.12) в виде:

$$s \simeq \sqrt{\frac{2qe}{rm}t}$$
 (1.14)

Искомое время пролёта следовательно есть:

$$t_R = R_{\sqrt{\frac{rm}{2qe}}} \,. \tag{1.15}$$

И так как

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{2E_{\perp}}{m}} , \qquad (1.16)$$

то из уравнений (1.3), (1.4) и (1.15) получаем предельное разрешение проекционного электронного микроскопа:

$$\delta \simeq 2\chi r \sqrt{\frac{E_{\perp}}{eU}} . \qquad (1.17)$$

Для металлических игл  $E_{\perp} \sim E_F \simeq 8$  эВ (и уменьшить это значение охлаждением иглы невозможно, так как электроны являются фермичастицами), следовательно при r = 100 нм и U = 2.5 кВ предельное разрешение составит  $\delta \simeq 17$  нм.

В лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе, при визуализации отдельных поглощающих видимое излучение центров, мы имеем возможность уменьшить  $E_{\perp}$ , возбуждая электрон на высоколежащие уровни, как можно ближе к границе ионизации, то есть уменьшая кинетическую энергию электрона перед его туннелированием в вакуум. При этом, разумеется, будет увеличиваться диаметр орбиты электрона. Ясно, что оптимум будет достигнут, когда размер орбиты электрона сравняется с (1.3). Взяв, для оценки, связь между размером орбиты и скоростью электрона из соотношения неопределенности Гейзенберга:

$$2v_{\perp}\delta \sim \frac{\hbar}{m}$$
, (1.18)

получим из (1.3), (1.4), (1.15) и (1.18) фундаментальное ограничение на разрешение лазерного фотоэлектронного проекционного микроскопа:

$$\delta \ge \frac{\sqrt{\chi r \hbar}}{\sqrt[4]{2eUm}} \,. \tag{1.19}$$

Или в более запоминающейся форме:

$$\delta \ge \sqrt{\frac{\chi r\hbar}{p_e}} = \sqrt{\chi r\lambda_e} . \tag{1.20}$$

Для указанных выше типичных значений r = 100 нм и U = 2.5 кВ фундаментальное разрешение составит 19 Å. Это минимальное разрешение будет достигнуто, когда кинетическая энергия вылетающего электрона будет равна  $E_{\perp} \simeq 0.1$  эВ.

Для центров окраски в кристалле LiF возьмем более реалистичные



Рис. 1.2: Зависимость расстояния между фотоэлектронными изображениями центров эмиссий l от среднего расстояния < l > между этими центрами в образце и от средней глубины выхода  $h_{esc}$  электронов из данного материала.

цифры: r = 500 нм и  $E_{\perp} = 1$  эВ, и из формулы (1.17) получим диаметр неопределенности  $\sim 30$  нм.

Учтем так же, что среднее расстояние между фотоэлектронными изображениями центров эмиссий l зависит не только от среднего расстояния < l > между этими центрами в образце, но и от средней глубины выхода  $h_{esc}$  электронов из данного материала:

$$l \simeq \sqrt{\frac{\langle l \rangle}{h_{esc}}} \langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{h_{esc}n}} . \tag{1.21}$$

Рисунок 1.2 служит наглядной иллюстрацией этого утверждения.

Глубина выхода фотоэлектронов из кристалла LiF составляет величину  $3 \div 10$  нм [33, 34, 35]. Расстояние между фотоэлектронными изображениями центров эмиссии должно быть по меньшей мере в 3 раза большим диаметра неопределенности (то есть должно быть ~ 100 нм), что при глубине выхода фотоэлектронов 10 нм, по формуле (1.21) даст необходимую концентрацию центров окраски в образце  $n \sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Кристаллы LiF и CaF<sub>2</sub> являются широкозонными диэлектриками и вопрос об электронной проводимости, необходимой как для перезарядки исследуемых центров, так и для создания вблизи острия иглы необходимой конфигурации поля (чтобы можно было пользоваться формулой (1.1)) нуждается в особом рассмотрении. Мы вернемся к нему при обсуждении результатов экспериментов с LiF иглами.

Итак, первоначальные цели поставленные перед диссертантом были таковы:

- Запустить лазерный фотоэлектронный проекционный микроскоп.
- Разработать методику получения игл из LiF с радиусом кривизны менее 1 μм.

- Получить сами иглы.
- Визуализовать отдельные центры окраски в образцах LiF с концентрацией центров  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>.
- Исследовать контрольные образцы с много большей ( $\sim 10^{18}~{\rm cm}^{-3})$ и много меньшей концентрацией центров окраски.

#### 1.2 Описание экспериментальной установки.

Экспериментальная установка представляет собой проекционный (Мюллеровский) микроскоп [32, 36, 37, 38], имеющий кварцевые окна для ввода и вывода лазерного излучения (см. рис. 1.3). Фокусировка лазерного излучения на самый кончик иглы осуществляялась по наблюдению теневого проекционного изображения иглы на экране, на который направлялось входящее из микроскопа излучение. Аргоновый лазер 1 "Spectra-Physics 2000" в большинстве экспериментов работал в режиме "all-lines", но имел возможность настройки (с помощью внутрирезонаторной призмы) на отдельные линии (например 514 нм и 488 нм), которая использовалась в некоторых экспериментах.

Система откачки 2 состоит из двух независимых частей: криогенных сорбционных насосов и ионно-сорбционного насоса с одной стороны и форвакуумного насоса и диффузионного паромаслянного насоса с другой стороны. В зависимости от задачи использовалась та или иная система откачки. Чаще всего, как это обычно рекомендуют [43], начальная откачка осуществлялась форвакуумным и диффузионным паромаслянным насосами, а для долговременной работы использовался ионносорбционный насос. Эксперименты проводились при давлении остаточных газов ~  $(1 \div 4) \cdot 10^{-7}$  Торр. Система напуска изображающего газа 5 и система охлаждения образцов жидким азотом 6 в "электронной моде" (при отрицательной полярности напряжения на игле) не использовались.

Фотоэлектроны эмитированные с иглы регистрируются сборкой из двух микроканальных пластин 9 и фосфорного экрана 8. Оптическое изображение на выходе сборки регистрируется ССD-камерой и записывается на магнито-оптический диск компьютера IBM-386 (размер одного кадра при пространственном разрешении 512 × 483 и разрешении по интен-



Рис. 1.3: Схема установки: 1 — аргоновый лазер, 2 — система откачки, 3 — источник питания для сборки МКП-фосфорный экран, 4 — ССДкамера, 5 — система для напуска изображающего газа, 6 — система для охлаждения образцов жидким азотом, 7 — компьютер и специализированный процессор для обработки изображений "Argus-50", 8 — фосфорный экран, 9 — МКП.

сивности 256 равняется 500 kB) и обрабатывается специализированным процессором "Argus-50" японской фирмы "Hamamatsu Photonics". Вход МКП заземлен, на выход подаётся регулируемое от 1050 до 2000 вольт напряжение. Напряжение на фосфорном экране 3850–4800 вольт.

Расстояние от иглы до МКП R равняется 10 см, а рабочий диаметр МКП D равняется 3.2 см. Поэтому только часть поверхности иглы изображается на экране (см. рис. 1.4). Диаметр изображаемой поверхности иглы d легко найти используя формулу (1.1):

$$d = \frac{D}{M} \qquad \Rightarrow \qquad d = r \frac{D\chi}{R} .$$
 (1.22)

Подставляя указанные выше значения для D и R и взяв  $\chi \simeq 1.5$  получим, что размер изображаемой области на игле всегда есть:

$$d \sim \frac{r}{2} . \tag{1.23}$$



Рис. 1.4: Диаметр изображаемой поверхности на игле всегда  $\sim r/2.$  Пояснения смотри в тексте.

#### 1.3 Методика приготовления игл из кристалла LiF.

Кристалл LiF является диэлектриком с шириной запрещенной зона порядка 14,2 эВ и поэтому такой традиционный метод приготовления игл как электрохимическое травление (с помощью которого, например, получают вольфрамовые иглы с радиусом кривизны менее 10 нм [44]) для него не пригоден. Метод простого механического скола, успешно применявшийся, например, при изготовлении игл из высокотемпературной сверхпроводящей керамики [39], в случае такого монокристалла с кубической решеткой как LiF не работает, так как при сколе всегда получаются фрагменты в виде правильных параллелограммов с прямыми углами. Остаётся метод простого химического травления. Он и использовался для приготовления игл. Травление LiF проводилось в концентрированной соляной кислоте. Использовались кристаллы LiF с различной концентрацией центров окраски, синтезированные в Институте общей физики РАН в группе профессора Т.Т. Басиева.

В первую очередь методом механического скола получались фрагменты кристалла LiF с сечением меньше 1 × 1 мм, и длиной > 7 мм. Затем эти фрагменты крепились сплавом Вуда к держателю — одиночному штырьку (pin) из разобранного разъёма. Держатель, сплав Вуда и часть LiF иглы покрывались толстым слоем (> 1 мм) лака для того чтобы исключить возможность эмиссии электронов из металла при случайном попадании на держатель и сплав Вуда лазерного излучения или бликов от него.

Кончик LiF фрагмента покрывался защитным слоем материала, который не взаимодействует с соляной кислотой. Наилучшие результаты получались при окунании кончика LiF фрагмента в расплавленный полиэтилен. Затем LiF фрагмент опускался в соляную кислоту так, чтобы



Рис. 1.5: Игла из LiF.

защищенная часть кончика оказалась полностью погруженной в кислоту. В промежутке полиэтилен — поверхность соляной кислоты происходило травление LiF и образовывалась перетяжка. Процесс травления наблюдался в оптический микроскоп, и в момент отрыва защищенного полиэтиленом фрагмента, получившиеся игла быстро вынималась из кислоты и окуналась в дистиллированную воду. Скорость травления сильно зависит от температуры кислоты. При комнатной температуре процесс травления продолжался ~ 5 часов. Таким методом удаётся получить иглы с субмикронным радиусом кривизны. Лучшие результаты  $r \sim 500 \div 600$  нм, хотя воспроизводимость довольно плохая, так как процесс отрыва совершенно неконтролируемый. Лучшие иглы удаётся получить когда количество полиэтилена (который легче соляной кислоты) на защищённом конце LiF (который тяжелее соляной кислоты) таково, что отрывающейся под действием собственной тяжести фрагмент LiF + nonupmuneh обладает минимальным весом в соляной кислоте. На рис. 1.5 приведена электронная фотография LiF острия с радиусом кривизны  $\sim 500$  нм.

Очень важно, чтобы сечение исходного LiF фрагмента было как можно ближе к квадратному, так как в противном случае после травления получится "лопатообразная игла" и изображения будут вытянуты в направлении, имеющем меньший радиус кривизны. Для иллюстрации на рис. 1.6 приведены картины десорбции с острия, приготовленного из фрагмента с соотношением размеров в сечении  $\sim 1:3$  (a) и из фрагмента с примерно квадратным сечением (b).



Рис. 1.6: Изображение при десорбции с острия, приготовленного из фрагмента с соотношением размеров в сечении ~ 1 : 3 (a) и из фрагмента с примерно квадратным сечением (b).

## 1.4 Экспериментальные результаты по фотоэлектронной эмиссии из LiF игл с концентрацией $F_2$ центров $10^{16}$ см<sup>-3</sup>.

#### 1.4.1 Визуализация F<sub>2</sub> центров окраски.

 $F_2$  центры окраски в LiF — это две соседние анионные вакансии в кристаллической решетке, захватившие два ( $F_2$  центры), один ( $F_2^+$  центры) или три ( $F_2^-$  центры) электрона [40].

Как уже указывалось в разделе 1.1 визуализация отдельных центров, при радиусе кривизны иглы  $\sim 1 \ \mu$ м, возможна только при концентрации этих центров  $\sim 10^{16} \ \mathrm{cm}^{-3}$ .

Использовать как объект для визуализации  $F_2^-$  центры (которые можно ионизовать одним квантом видимого света), как это было предложенно в работах [31, 30] невозможно, так как технология приготовления  $F_2^-$  центров такова, что на каждый  $F_2^-$  центр приходится порядка сотни  $F_2$  центров (сначала готовиться образец с концентрацией  $F_2$  центров ~  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, и затем примерно сотая часть  $F_2$  центров конвертируется в  $F_2^-$  центры). Следовательно ионизованный одним квантом лазерного излучения  $F_2^-$  центр (ставший таким образом  $F_2$  центром), будет абсолютно не отличим от сотни окружающих его  $F_2$  центров. И пришедший для перезарядки электрон может быть захвачен другим  $F_2$  центром, и уже этот центр будет ионизован квантом лазерного излучения и т. д. Разрешить-же отдельные  $F_2$  центры при их концентрации ~  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> невозможно. Кроме того в таком сильно концентрированном образце возникают другие побочные явления, которые будут описаны в разделе 1.5.

По этой причине как объект для визуализации были выбран<br/>ы ${\rm F}_2$ цен-

тры с концентрацией  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. F<sub>2</sub> центры термически стабильны и их подвижность при комнатной температуре пренебрежимо мала. Концентрацию F<sub>2</sub> центров в образце можно легко контролировать по оптическому поглощению.

Схема уровней  $F_2$  центров и возможные пути фотоионизации этих центров представлены на рис. 1.7. Энергетические уровни  $F_2$  центров классифицируются аналогично уровням молекулы водорода  $H_2$ . (При теоретическом расчёте энергий уровней  $F_2$  центров, в качестве начального приближения используется модель "молекула водорода в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{LiF}$ ").

Данная схема уровней построена исходя из следующих экспериментальных фактов:

— поверхность кристалла LiF имеет отрицательное сродство к электрону  $\sim -2.3$  эВ  $\div -2.7$  эВ [34];

— F<sub>2</sub> центры в объёме кристалла могут быть фотоионизованны при поглощении двух квантов видимого света [40, 41, 42];

— одного кванта видимого света не достаточно для фотоионизации
 F<sub>2</sub> центра, находящегося у поверхности кристалла [31, 30];

Таким образом уровень  $\Sigma_u^+$  лежит чуть ниже уровня вакуума кристалла LiF. Излучение аргонового лазера хорошо поглощается на широком (от 400 до 500 нм при комнатной температуре)  $\Sigma_g^+ \to \Sigma_u^+$  переходе F<sub>2</sub> центра. Это приводит к заселению уровня  $\Sigma_u^+$  с временем жизни 16 нс и метастабильного триплетного уровня  ${}^3M$  (с большим временем жизни). Максимум поглощения перехода  $\Sigma_g^+ \to \Sigma_u^+$  находится в районе 445 нм, скорость фотовозбуждения может быть оценена сверху по формуле:

$$N \simeq \frac{I\sigma}{h\nu} , \qquad (1.24)$$

что даёт при  $I = 5 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2, N \le 10^6$  фотовозбуждений/секунду.



Рис. 1.7: Возможные пути фотоионизации F<sub>2</sub> центров в кристалле LiF. VL — уровень вакуума. VB и CB — валентная зона и зона проводимости кристалла LiF. Уровни F<sub>2</sub> центров классифицируются аналогично уровням молекулы водорода H<sub>2</sub>.

Фотоионизация может иметь место как в результате поглощения  $F_2$ центром уже находящемся в возбужденном  $\Sigma_u^+$  или долгоживущем триплетном <sup>3</sup>M состоянии, ещё одного кванта лазерного излучения, так и в результате туннельной и/или термостимулированной ионизации с этих возбуждённых состояний в сильном электрическом поле проекционного микроскопа.

 $F_2^+$  центры, получающиеся в результате фотоионизации  $F_2$  центров, термически нестабильны при комнатной температуре даже в отсутствие электрических полей [40]. Несомненно, что в сильных электрических полях процесс перезарядки  $F_2^+$  центров в  $F_2$  центры должен происходить гораздо более эффективно.

Типичное фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы приведено на рис. 1.8. Радиус кривизны острия  $r \simeq 600$  нм, концентрация  $F_2$  центров  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Изображение зарегистрированно при облучении острия всеми линиями аргонового лазера при выходной мощности 1.5 Вт, что с учётом потерь и фокусировки излучения соответствует интенсивности ~  $5 \cdot 10^3 \text{ Bt} \cdot \text{сm}^{-2}$  на игле. Ток эмиссии составлял ~  $\leq 1 \text{ пA}$ . Время регистрации  $\simeq 1/15$  сек. Диапазон интенсивностей при котором можно наблюдать чётко выраженные яркие пятна был довольно узким. Это не позволило снять количественной зависимости числа фотоэлектронов эмитированных в одно яркое пятно от интенсивности лазерного излучения. Было установленно, что количество фотоэлектронов эмитированных в одно яркое пятно по мере роста интенсивности лазерного излучения I растёт быстрее чем линейная функция I. При малых интенсивностях облучения отдельные яркие пятна не могли быть выделены на фоне квазиоднородной засветки экрана. Сверху диапазон интенсивностей был ограничен как динамическим диапазоном системы регистрации, так и (что, разумеется, гораздо более существенно) возможностью механиче-



Рис. 1.8: Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы. Радиус кривизны острия  $r \simeq 600$  нм, концентрация F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Напряжение на игле -2400 В. Изображение зарегистрированно при облучении острия всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью  $\sim 5 \cdot 10^3$  Вт·см<sup>-2</sup>.

ского разрушения острия иглы, находящегося в сильном электрическом поле, лазерным излучением. Такое разрушение не раз имело место в экспериментах.

Очень важной особенностью фотоэлектронных изображений LiF:F<sub>2</sub> игл является наличие по крайне мере одного тёмного пятна на экране. На рис. 1.8 это тёмное пятно находится у левого края изображаемой области острия. Такие тёмные пятна наблюдаются во всём исследованном диапазоне интенсивностей излучения (если поверхность иглы достаточно чистая; о чистоте поверхности смотри ниже). И даже при самых больших интенсивностях лазерного излучения они практически не излучают электронов.

Отметим, что наличие тёмных пятен является наиболее характерной особенностью фото- и автоэлектронных изображений металлических игл [2, 45, 46, 47]. Они возникают из-за присутствия на сферической поверхности иглы кристаллографических областей с низкими индексами Миллера, эмиссия электронов через которые сильно затруднена. Появление тёмных пятен на фотоэлектронных изображениях сразу позволяет сделать по крайне мере два вывода: (1) наблюдается эмиссия именно с острия иглы; (2) поверхность иглы достаточно чистая.

Для контроля чистоты поверхности также использовалась "ионная мода" работы проекционного микроскопа. То есть на иглу подавалось положительное напряжение и наблюдалась десорбция с иглы ионов остаточных газов. Наблюдение небольшого количества крупных (с типичным диаметром  $50 \div 100$  нм) нестабильных пятен при напряжённости электрического поля ~ 1 В/нм, переходящих в большое количество мелких (с типичным диаметром  $10 \div 30$  нм) нестабильных пятен при напряжённости электрического поля ~ 5 В/нм, мы по аналогии с практикой работы полектрической ионной микроскопии с металлическими иглами интерпретировали

как свидетельство значительных загрязнений [48, Глава I].

Экспериментально обнаружено, что при увеличении мощности лазерного излучения удаётся добиться значительного изменения наблюдаемого изображения — регистрировалась лишь квазиоднородная засветка экрана без чётко выраженной структуры, а интегральная интенсивность была заметно меньше, чем при наблюдении ярких нестабильных пятен. Для достижения таких изменений требовалась мощность излучения лазера  $\sim 10^3 \text{ Bt} \cdot \text{сm}^{-2}$ . Эксперименты в "электронной моде" проводились, как правило, при интенсивностях более высоких чем указанное "чистящее" значение интенсивности,

Вернёмся теперь к ярким пятнам на фотоэлектронных изображениях LiF:F<sub>2</sub> игл (см. рис. 1.8). Хорошо известно, что внешняя фотоэмиссия электронов из широкозонных кристаллов (в данном случае LiF) под действием видимого или ближнего УФ-облучения обусловлена линейной или нелинейной фотоионизацией различных дефектов и/или примесей в приповерхностных областях кристалла [33]. (Порог фотоэффекта самой кристаллической матрицы LiF весьма высок и превосходит величину в 10 эВ [49]). Также отметим, что при концентрации F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, и при глубине выхода фотоэлектронов из кристалла LiF порядка 3÷10 нм (см. раздел 1.1) среднее расстояние между фотоэлектронными изображениями F<sub>2</sub> центров должно, по формуле (1.21), составлять величину 100÷170 нм, что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым расстояниям между яркими пятнами в фотоэлектронных изображениях острий. При радиусе кривизны иглы r=600нм,  $\chi\simeq 1.5$ и при энергии вылетающего электрона  $E_{\perp} = 1$  эВ из формулы (1.17) получим, что каждый приповерхностный F<sub>2</sub> центр должен изображаться пятном с диаметром ~ 40 нм, что также хорошо соответствует экспериментально

наблюдаемым диаметрам ярких пятен. И поскольку поглощающие видимое излучение центры в исследуемом образце это F<sub>2</sub> центры, то логично связать наблюдающиеся в фотоэлектронных изображениях яркие пятна с фотоионизацией этих F<sub>2</sub> центров.

При исследовании игл изготовленных из образцов с концентрацией  $F_2$  центров окраски  $< 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и номинально чистых LiF образцов никакой эмиссии не наблюдалось во всём доступном диапазоне электрических напряжений и интенсивностей лазерного облучения. При фотоавтоэлектронной эмиссии из игл с концентрацией  $F_2$  центров окраски  $\geq 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (см. раздел 1.5), отдельные яркие пятна также не наблюдались (и не могли наблюдаться в принципе, если эмиссия обусловлена автофотоионизацией  $F_2$  центров окраски, см. стр. 19)

# 1.4.2 Использование диэлектрических материалов в качестве игл для проекционного фотоэлектронного микроскопа.

Рассмотрим теперь вопрос каким образом, и при каких условиях диэлектрические материалы могут использоваться в качестве игл для проекционного микроскопа. Заметим, что уже предпринимались небезуспешные попытки использовать диэлектрические иглы в "ионной моде" работы проекционного микроскопа. Так в работе [50] были получены низкоконтрастные автоионные изображения кварцевого острия, кончик которого слегка выступал из хромового (вольфрамового) покрытия острия. Однако работ по использованию диэлектрических игл в "электронной" и "фотоэлектронной моде" работы проекционного микроскопа, насколько нам известно ещё не было.

Проведём качественное рассмотрение проблемы. Так как любой реальный диэлектрик обладает отличной от нуля электронной проводимо-
стью  $\rho_e$ , то в приближении "нулевого тока эмиссии", ситуация выглядит вполне благоприятно: После приложения отрицательного напряжения к игле электроны будут двигаться к острию иглы, где поле максимально, и в конце концов их поверхностная плотность на острие станет достаточной для экранирования внешнего поля.

Поясним сказанное следующим образом: для "нормальной" работы острийного автокатода дебаевская длина экранирования внешнего статического электрического поля [51]:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi e^2 n}} \tag{1.25}$$

должна быть меньше радиуса острия r. Здесь  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала, а n — концентрация электронов в зоне проводимости (при малой концентрации электронов дебаевская длина не стремиться к бесконечности, но определяется уже не концентрацией электронов в зоне проводимости, а имеющимися в образце заряженными примесями [52], но мы сейчас не будем включать их в рассмотрение). Пусть для острия с r = 600 нм мы хотим получить длину экранирования  $L_D \leq r/2 = 300$  нм. Необходимая концентрация электронов по формуле (1.25) должна быть:

$$n \ge \frac{\varepsilon kT}{\pi e^2 r^2} \,, \tag{1.26}$$

и для указанных выше значений составит  $n \ge 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, что, казалось бы, нереально для такого диэлектрика как LiF. Однако при выводе формулы (1.25) предполагается, что внешнее поле не изменяет равновесной концентрации электронов n. А это заведомо не так в рассматриваемом нами случае. Рассмотрим наше остриё как шарик с радиусом r, к которому приложенно напряжение U. В приближении "нулевого тока эмиссии" шарик рано или поздно достигнет потенциала U, а следовательно приобретёт заряд:

$$q \simeq U r \varepsilon$$
 . (1.27)

Таким образом концентрация электронов в шарике достигнет величины:

$$n \simeq \frac{3U\varepsilon}{4\pi er^2} \tag{1.28}$$

(что для данных выше наших значений составит  $n \simeq 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>; т.к. объём шарика  $n \simeq 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>  $\Rightarrow$  в нём  $\simeq 10^{6}$  электронов). Подставляя концентрацию (1.28) в (1.25), получим что в отсутствии тока длина экранирования внешнего поля в остриях радиуса r, при малых концентрациях электронов и при больших полях всегда есть:

$$L_K \approx r \sqrt{\frac{kT}{3eU}}$$
, (1.29)

то есть при U = 2500 В длина экранирования составляет ~ 1/500 от радиуса острия.

Однако эта идиллия тут же рушится, как только мы отказываемся от приближения "нулевого тока эмиссии". Рассмотрим, для начала, с каким характерным временем диэлектрик с электронной проводимостью  $\rho_e$ поставляет заряды к эмитирующей поверхности. Для простоты рассмотрим иглу как плоский конденсатор, где остриё иглы является одной из обкладок конденсатора, с которой под действием внешнего воздействия (например, облучения) эмитируются электроны (ток  $i_0$ ). Эмитирующая обкладка приобретает заряд  $q(t) = (i_0 - i)t$ , и создаёт в конденсаторе поле  $E(t) = \frac{2\pi q(t)}{\varepsilon S}$ , где S есть площадь обкладки конденсатора. Это поле вызывает ток с плотностью  $j(t) = \lambda_e E(t)$ , то есть полный ток  $i(t) = E(t)S/\rho_e$ между обкладками. В результате мы получаем уравнение:

$$i(t) = \frac{2\pi t}{\epsilon \rho_e} (i_0 - i(t)) .$$
 (1.30)

Откуда :

$$i(t) = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon \rho_e}{2\pi t}} i_0 .$$
 (1.31)

То есть ток  $i_0$  устанавливается с постоянной времени:

$$t_M = \frac{\varepsilon \rho_e}{2\pi} , \qquad (1.32)$$

которую часто называют максвелловской постоянной времени. Итак обкладка эмитирующая ток *i*<sub>0</sub> всегда имеет дефицит заряда:

$$q_0 = i_0 t_M = i_0 \frac{\varepsilon \rho_e}{2\pi} ,$$
 (1.33)

Ясно, что при решении этой задачки в острийной геометрии вместо  $2\pi$  может появиться другой численный коэффициент, но нас сейчас интересует качественная сторона дела.

Для нас важно, чтобы заряд на острие q (из формулы (1.27)) был много больше заряда  $q_0$  из формулы (1.33):

$$Ur\varepsilon > i_0 \frac{\varepsilon \rho_e}{2\pi} \qquad \Rightarrow \qquad i_0 < 2\pi \frac{Ur}{\rho_e} .$$
 (1.34)

Тогда мы остаёмся в приближении "нулевого тока эмиссии". Возвращаясь к "модели плоского конденсатора" условие (1.34) можно переформулировать следующим образом: ток должен быть настолько мал, чтобы падение напряжения на игле было много меньше приложенного напряжения. Это позволяет нам более точно оценить численный коэффициент в предыдущих формулах, так как сопротивление иглы можно приближённо вычислить из заданной геометрии острия. Ясно, что наибольший вклад в сопротивление (при однородном  $\rho_e$ ) даст наиболее узкая часть у самого кончика иглы. Аппроксимируя форму иглы как конус с углом у основания  $2\vartheta$  переходящий на расстоянии  $L_0 + L_1$  в цилиндр (см. рис. 1.11) и интегрируя выражение

$$dR = \rho_e \frac{dL}{\pi L^2 \tan^2 \vartheta} \tag{1.35}$$

в пределах от  $r/\tan\vartheta$  до  $L_1$ , где r есть радиус иглы, мы получаем формулу:

$$R \approx \rho_e \frac{1}{\pi r \tan \vartheta} \,. \tag{1.36}$$

Теперь мы можем переписать условие (1.34) для "острийной" геометрии:

$$U > \Delta U = i_0 R \qquad \Rightarrow \qquad i_0 < \pi \frac{Ur}{\rho_e} \tan \vartheta .$$
 (1.37)

Подставив в формулу (1.36) значения  $r \simeq 10^{-4}$  см и  $\tan \vartheta \simeq 0.1$  легко получить  $R[OM] \approx 3 \cdot 10^4 \rho_e[OM \cdot CM]$ . Пусть допустимое падение напряжения есть 100 В, что при токе фотоэмиссии 1 пА даёт предельно допустимое сопротивление  $\sim 10^{14}$  Ом. Следовательно предельно допустимое удельное сопротивление  $\rho_e$  не должно превышать  $\sim 3 \cdot 10^9$  Ом·см, что конечно много меньше чем удельное сопротивление LiF в "нормальном состоянии". Однако не надо забывать, что дающая наибольший вклад в сопротивление приострийная часть иглы, во-первых освещается мощным лазерным светом (о фотопроводимости LiF с центрами окраски см. [53]), во-вторых в неё частично проникает сильное внешнее поле (следовательно проводимость на боковой поверхности эмиттера возрастает вследствии более эффективной генерации носителей) и в-третьих в этой области концентрация электронов максимальна. Так что, вполне возможно, что в этой "критической части" иглы усреднённое эффективное удельное сопротивление LiF действительно падает до значений  $\sim 10^9~{\rm Om}\cdot{\rm cm}.$  Без освещения иглы аргоновым лазером, максимальные токи с которыми приходилось работать (и существенного сжатия картинки при которых не наблюдалось), были порядка 600 электронов/секунду и следовательно в "критической части" иглы усреднённое эффективное удельное "темновое" сопротивление LiF падало до значений  $\sim 10^{14}$  Ом·см.

Вольт-амперная характеристика (кривая Фаулера-Нордгейма) темнового тока эмиссии lg I(1/U) одной из LiF игл с концентрацией  $F_2$  центров

 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  приведена на рис. 1.9.

Эта характеристика подобна вольт-амперным характеристикам высокоомных полупроводников. Для сравнения на врезке в правом верхнем углу рис. 1.9 приведены вольт-амперные характеристики автоэмиссионного тока с кристалла трёхсернистой сурьмы, взятые из работы [54].

Автофотоэмиссия из высокоомных полупроводников (в основном ртипа) и причины нелинейности кривых Фаулера-Нордгейма были предметом интенсивного изучения в 60–70-ых годах (этого века). Основные особенности процесса автоэлектронной эмиссии из высокоомных полупроводников следующие [55]:

— вольт-амперные характеристики тока эмиссии  $\lg I(1/U)$  нелинейны; на них можно отметить области насыщения и лавинного нарастания тока при больших напряжениях;

— в области насыщения ток эмиссии проявляет термо- и фоточувствительность;

 — эмиссионное изображение в области насыщения имеет тенденцию сжиматься, что свидетельствует об изменении конфигурации поля вблизи эмиттера;

— энергетическое распределение вылетающих электронов уширяется с увеличением напряжения на эмиттере, что чаще всего свидетельствует о проникновении электрического поля в образец, разогревании электронного газа и увеличении в токе эмиссии доли горячих электронов. Сложная структура спектра электронов эмиссии может свидетельствовать также о том, что эмиссия идёт из разных энергетических зон полупроводника или из примесных и поверхностных состояний.

Явление насыщения тока эмиссии, не описываемое теорией электронной эмиссии из полупроводников Стрэтона [56], является наиболее ха-

41



Рис. 1.9: Вольт-амперная характеристика темнового тока эмиссии LiF иглы с концентрацией  $F_2$  центров  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. На врезке в правом верхнем углу приведены вольт-амперные характеристики автоэмиссионного тока с кристалла трёхсернистой сурьмы, взятые из работы [54].

рактерной особенностью эмиссии из высокоомных полупроводников. Уже в самых ранних работах [57, 58] было показано, что насыщение (и фоточувствительность) эмиссионного тока нельзя объяснить лишь просто тем, что только часть приложенного к игле напряжения (зависящая от освещения) доходит до кончика иглы. Многими авторами было показано, что участок насыщения сохраняется и на кривых зависимости  $\lg I(U - \Delta U)$  [57, 59, 60, 61, 62]. Исследовалось также влияние разогрева электронного газа проникающим в кристалл полем [63, 64, 65]. Когда энергия падающих на потенциальный барьер электронов начинает превышать электронное сродство, прозрачность потенциального барьера достигает предельного значения, перестаёт увеличиваться с ростом приложенного напряжения и больше не ограничивает эмиссию. На вольтамперной кривой это должно выражаться в появлении участка насыщения роста тока. Однако, как показано в [65], подобный механизм насыщения может иметь место только в полупроводниках с малым сродством к электрону  $\chi < 0.5$  эВ.

Измерения зависимости темнового тока от внутреннего падения напряжения на эмиттере [59] показали, что сопротивление германиевого острия равно приблизительно  $2 \cdot 10^{11}$  Ом, что примерно в  $10^5$  раз больше сопротивления острия, оцененного по известному удельному сопротивлению и геометрии острия. Это объясняется тем, что зона проводимости становится вырожденной на поверхности в достаточно сильных полях и появляется обеднённый носителями слой между поверхностью (проводимость n-типа) и объёмом (проводимость p-типа). Ситуация вполне аналогична p-n-переходу, включённому в запорном направлении (электроны протекают из p- в n-область. Возрастание тока насыщения при освещении также полностью аналогично случаю p-n-перехода. А внезапное нарастание тока при больших приложенных напряжениях связанно с размножением носителей, вызванным пробоем в обеднённой области (явление, хорошо известное в p–n-переходах). Более глубокое проникновение поля в полупроводник в области насыщения тока приводит к "сжатию" эмиссионной картины в этой области [66].

Приближённая одномерная теория эффектов насыщения при автоэлектронной эмиссии из полупроводников, основанная на указанной выше аналогии развита в работах [59, 67, 68]. Экспериментальные значения плотности тока насыщения на один-два порядка превосходят теоретически вычисленные по этой теории значения, и на два-три порядка превосходят значения плотности тока насыщения в инвертированном p-n-переходе. Это объясняют утечками вдоль боковой поверхности эмиттера и генерацией электронов на этой поверхности в сильном электрическом поле.

К сожалению для анализа эмиссии из кристалла LiF:F<sub>2</sub> эта теория даже качественно неприменима, так как, например, в случае LiF:F<sub>2</sub> объяснения требует скорее сравнительно высокая (для диэлектрика) проводимость образца, а не аномально низкая (вследствии образования внутреннего запорного p-n-перехода) проводимость полупроводника.

К нашему случаю ближе подход, предложенный в работе [60], в которой рассмотрена модель "квазидиэлектрического" полупроводникового автокатода. Насыщение тока эмиссии по этой модели происходит вследствии того, что скорость генерации носителей становится меньше скорости автоэмиссии. Быстрый рост тока после области насыщения объясняется эмиссией из валентной зоны и примесных уровней, вызванной сильным внутренним полем во всём объёме полупроводника. Так как модель строится для очень высокоомных беспримесных полупроводников, в ней, естественно, не рассматривается концепция появления внутреннего р–п-перехода. Рассмотрено также влияние на автоэмиссию поверхностных состояний [69], и развит подход к описанию автофотоэлектронной эмиссии из полупроводников, основанный на некотором подобии полупроводникового катода и одномерной структуры металл–диэлектрик– полупроводник [70].

Таким образом картина эмиссии из LiF может быть качественно описана следующим образом: при низких полях ток экспоненциально зависит от приложенного напряжения, что соответствует прямой линии в координатах Фаулера-Нордгейма. Однако в начиная с некоторого момента экспоненциальный рост тока от напряжения приводит к нарушению условия (1.37), приближение "нулевого тока эмиссии" перестаёт выполняться и поле проникает в образец на значительную величину. Тут можно отметить, что лишённое "защитного покрова" электронов, экранировавших внешнее поле, остриё начинает вести себя так как и положено диэлектрику во внешнем поле, т.е. поляризоваться, и это приводит к появлению у шарообразного острия дипольного момента и сгущению силовых линий вблизи самой вершины острия. Происходит "свёртывание" эмитирующей электроны области к вершине острия, где напряжённость поля диполя максимальна. Дальнейшее увеличение поля приводит к интенсивной генерации носителей сильным электрическим полем за счёт автоионизации (в нашем случае фотоавтоионизации) различных дефектов и к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости. Это в свою очередь приводит к более эффективному экранированию внешнего поля и ситуация стабилизируется на новом уровне. Ток опять экспоненциально растёт от приложенного напряжения, что соответствует прямой линии в координатах Фаулера-Нордгейма. Именно в этой области напряжений и наблюдаются яркие пятна на эмиссионной картине (фотоавтоионизация F<sub>2</sub> центров окраски).

"Свёртывание" и "развёртывание" изображения при уменьшении и увеличении напряжения (при неизменной интенсивности облучения)



Рис. 1.10: Фотоэлектронные изображения острия LiF:F<sub>2</sub> иглы при различных приложенных напряжениях и интенсивностях лазерного излучения. Радиус кривизны острия  $r \simeq 500$  нм, концентрация F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

неоднократно наблюдалось экспериментально. Для иллюстрации на puc. 1.10 показаны картины эмиссии из ~ 500 nm острия (остриё несколько "лопатообразно", из-за чего изображения несколько вытянуты в вертикальном направлении, см. замечание на стр. 27), с концентрацией центров окраски  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, при приложенном напряжении –2400 B и мощности лазерного излучения 0.7 W (квадрант (a)), в квадранте (b) то-же самое без облучения, а в квадрантах (d) и (c) показано "свёртывание" эмиссионной картины при уменьшении приложенного к игле напряжения (при различных интенсивностях лазерного облучения).

При построении модели фотоавтоэлектронной эмиссии из LiF:F<sub>2</sub> игл необходимо также учитывать разогрев электронного газа сильным электрическим полем. Этот эффект может иметь важное значение, так как LiF имеет отрицательное сродство к электрону и электроны в зоне проводимости удерживаются лишь силами электрического изображения отталкивающими их от их одноимённо заряженных изображений в вакууме (внутренний эффект Шотки)

$$F = -\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 1)} \frac{e^2}{4x^2} , \qquad (1.38)$$

где *x* — расстояние до границы LiF–вакуум (на самом деле эти силы перестают действовать на расстоянии в один-два атомных слоя от границы). Аналогичная ситуация имеет место, например, при эмиссии электронов под действием электрического поля из жидкого гелия (также обладаюцего отрицательным сродством к электрону) [71, 72]. Хотя вполне возможно, что у самого острия иглы, в сильном электрическом поле, поверхность LiF уже не обладает отрицательным сродством к электрону. Это возможно по следующей причине: находящийся в сильном электрическом поле поверхностный слой LiF поляризуется так, что образующийся поверхностный дипольный слой (в промежутке от вакуума до области экранирования внешнего поля избыточными электронами на расстоянии  $\sim L_K$  (см. формулу (1.29))) не создавая поля во внешнем пространстве, создаёт дополнительный барьер для вылетающих электронов.

Из вышеизложенного видно, что построение количественной теории фотоавтоэлектронной эмиссии из LiF:F<sub>2</sub> игл является крайне сложной (да и преждевременной) задачей, и это не является целью данной диссертационной работы.

## 1.5 Экспериментальные результаты по фотоэлектронной эмиссии из LiF игл с концентрацией $F_2$ центров $10^{18}$ см<sup>-3</sup>.

Как уже указывалось ранее, при радиусе кривизны игл ~ 1  $\mu$ m, разрешить отдельные F<sub>2</sub> центры можно только при их концентрации ~ 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Действительно, исследованные образцы с концентрацией F<sub>2</sub> центров ~ 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> давали квазиоднородную засветку экрана, без отдельных ярких пятен (на изображениях всегда присутствовало по меньшей мере одно тёмное пятно, но это связанно со слабой эмиссией электронов через плоскости с низкими индексами Миллера, см. стр. 34). В исследуемых образцах также присутствовали F<sub>2</sub><sup>-</sup> центры, но их наличие не играет особой роли, так как визуализовываться будут всё равно F<sub>2</sub> центры, которые всегда имеют большую концентрацию (см. стр. 29).

Однако в этих экспериментах наблюдались другие интересные эффекты, связанные с возможностью значительного нагрева сильно концентрированного образца лазерным излучением. Оценим этот нагрев исходя из аппроксимации реальной формы иглы конусом длины  $L_0 + L_1$ , с углом у основания  $2\vartheta$ , переходящий в цилиндр длины  $L_2$ , который крепиться к массивному металлическому электроду (см. рис. 1.11). Пусть непрерывное лазерное излучение поглощается небольшой областью размером  $L_0$  у самого острия иглы. Предполагается, что конус является оптически тонким, лазерное излучение пространственно однородно, ~ 50% падающего излучения отражается от поверхности конуса. Энергия Q, поглощаемая этой областью в единицу времени есть:

$$Q(L) = \frac{1}{3} I \alpha L^3 \tan^2 \vartheta , \qquad (1.39)$$

где  $\alpha$  — коэффициент оптического поглощения материала. При кон-



Рис. 1.11: Аппроксимация реальной формы LiF иглы.

центрации  $F_2$ -центров ~  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> оптическое поглощение составляет  $\alpha \simeq 1$  см<sup>-1</sup>, а при концентрации ~  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> соответственно  $\alpha \simeq 100$  см<sup>-1</sup>.

Температурный градиент в зависимости от L может быть найден из закона Фурье:

$$\Phi = c \frac{dT}{dL} , \qquad (1.40)$$

где c есть теплопроводность LiF,  $\Phi$  есть поток тепла через иглу. (Мы предполагаем, что вся поглощённая энергия преобразовывается в тепло, и что теплопроводность вдоль иглы является единственным каналом отвода тепла). Применение закона Фурье (1.40) даёт следующие значения для величины dT/dL:

$$\frac{dT}{dL} = \begin{cases}
\frac{1}{3c\pi} (I\alpha L) & \text{if } L \leq L_0, \\
\frac{1}{3c\pi} \left(\frac{I\alpha L_0^3}{L^2}\right) & \text{if } L_0 \leq L \leq L_1, \\
\frac{1}{3c\pi} \left(\frac{I\alpha L_0^3}{L_1^2}\right) & \text{if } L_1 \leq L \leq L_2.
\end{cases}$$
(1.41)

Предполагая, что конец иглы, закреплённый в металлическом электроде имеет постоянную температуру  $T_0$  и интегрируя выражение в соответствующих диапазонах легко оценить нагрев иглы относительно  $T_0$ :

$$\Delta T = \frac{I\alpha}{3c\pi} \left( \frac{3L_0^2}{2} - \frac{2L_0^3}{L_1} + \frac{L_0^3}{L_1^2} L_2 \right).$$
(1.42)

Подставляя типичные для экспериментов с LiF:F<sub>2</sub> иглами значения,  $c = 0.2 \frac{Bm}{cM\cdot K}$  [73],  $I = 5 \cdot 10^3 Bm/cM^2$ ,  $\alpha = 1 cM^{-1}$ ,  $L_0 \simeq 10^{-2} \div 10^{-1} cM$ ,  $L_1 \simeq 10^{-1} cM$ ,  $L_2 \simeq 2 \cdot 10^{-1} cM$  мы можем легко оценить нагрев низко концентрированных ( $10^{16} cM^{-3}$ ) образцов:  $0.3 \div 30^{0}$ C. Такой нагрев не может приводить к сколько-нибудь значимым эффектам. Повышение температуры сильно концентрированных ( $10^{18} cM^{-3}$ ) образцов, вследствии их более высокого оптического поглощения ( $\alpha \simeq 100 cM^{-1}$ ) может быть гораздо более значительным, и даже может достичь температуры плавления LiF,  $T = 845^{0}$ C [73]. Осмотр игл с концентрацией центров окраски

 $10^{18}$  см<sup>-3</sup> под микроскопом после экспериментов показывает, что они действительно плавятся: их радиус кривизны увеличивается до  $3 \div 4 \,\mu$ м, и их вершина выглядит как идеальная сфера. Такой сильный нагрев, и в особенности переход поверхности кристалла в предрасплавленное состояние, приводит к существенным изменениям поверхностной структуры LiF острия.

Типичное изображение острия LiF иглы с концентрацией F<sub>2</sub>-центров  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> при облучении непрерывным излучением 488 нм линии аргонового лазера мощностью 1.25 Вт (что соответствует интенсивности излучения на игле  $\sim 3 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>) приведено на рис. 1.12. Напряжение на игле -500 В (так как сопротивление LiF при нагревании резко падает, и уже при температуре  $T \simeq 250^{0}$ С лежит в диапазоне  $10^{8} \div 10^{9}$  Ом·см [74], даже такое напряжение является достаточным для "нормальной" работы острийного автокатода, в том смысле как это рассматривается на стр. 37). Интересной особенностью этих изображений, является возможность легко "двигать" концентрические кольца вокруг центрального тёмного пятна, меняя либо мощность лазера (т.е. температуру иглы; по небольшой скорости отклика на изменение мощности лазера видно, что эффект носит тепловой характер), как это показанно на рис. 1.14. Эти перемещения являются удивительно воспроизводимыми и стабильными.

Подобные изображения, состоящие из ярких колец вокруг определённого геометрического центра, по нашему мнению, свидетельствуют о значительной перестройке поверхности LiF острия в сильном электрическом поле, под действием лазерного нагрева. Подобные эффекты хорошо известны в автоионной микроскопии металлических игл. Первым появление резких круговых складок вокруг плоскостей с низкими



Рис. 1.12: Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы. Радиус кривизны острия  $r \simeq 3 \ \mu$ м, концентрация F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{18} \ {\rm cm}^{-3}$ . Напряжение на игле -500 В. Изображение зарегистрированно при облучении острия иглы 488 нм линией аргонового лазера с интенсивностью  $\sim 3 \cdot 10^3 \ {\rm Bt} \cdot {\rm cm}^{-2}$ .



Рис. 1.13: Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы при различных мощностях облучения. Радиус кривизны острия  $r \simeq 3 \ \mu$ м, концентрация F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Напряжение на игле -500 B, мощности лазерного излучения указаны в квадрантах.



Рис. 1.14: Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы при различных поданных на иглу напряжениях. Радиус кривизны острия  $r \simeq 3 \ \mu$ м, концентрация F<sub>2</sub> центров  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Изображение зарегистрированно при облучении острия иглы 488 нм линией аргонового лазера с интенсивностью  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Поданные на иглу напряжения указаны в квадрантах.

индексами Миллера, для вольфрамового острия, находящегося под высоким напряжением, после временного повышения температуры выше температуры красного каления, наблюдал ещё Erwin W. Müller (см. [32, Глава VII]). Детальный анализ этого эффекта проведён в работе [75]. Показано, что подобное формирование "структуры из холмов и равнин" ("hill and valley structure") есть следствие термической огранки кристалла (thermal faceting). Для наглядного пояснения эффектов, происходящих на сферической поверхности иглы, на рис. 1.15 приведена иллюстрация из работы [75]. При нагреве поверхности до предрасплавленного состояния, ставшим более подвижным атомам поверхности становится энергетически более выгодно перестроиться в плоскости с более низкими индексами Миллера, которые имеют более компактную структуру. При этом также образуются более сложные кристаллографические плоскости, необходимые для поддержания усреднённой ориентации поверхности. В нашем случае именно из этих плоскостей (из областей с минимальными радиусами кривизны) и происходит наиболее интенсивная эмиссия электронов. В случае плоской поверхности эти вновь образованные плоскости параллельны друг другу, а в случае сферической поверхности они образуют концентрические сферы вокруг центральной плоскости с низкими индексами Миллера (на рис. 1.15 это плоскость [111]).



Fig. 5. Formation of thermal facets: (a) on a flat surface, (b) on a curved curface, (c) following field evaporation of the facet apex.

Рис. 1.15: Иллюстрация процесса формирования "термических плоскостей", взятая из работы [75].

590

#### 1.6 Выводы к главе 1.

Проведённые эксперименты и качественные теоретические оценки показали принципиальную возможность исследования диэлектрических игл в фотоэлектронном микроскопе. Причём, по видимому, можно исследовать не только диэлектрики с легко ионизуемыми примесями и дефектами, чьи уровни лежат в запрещённой зоне возле дна зоны проводимости, но и беспримесные "чистые" диэлектрики, например такие как кварцевое волокно (при не очень малом радиусе кривизны, см. (1.37)), если удастся работать в режиме очень слабых токов и создать достаточную концентрацию электронов в зоне проводимости лазерным излучением. В случае кварца можно возбуждать электроны валентной зоны в зону проводимости при облучении фемтосекундными лазерными импульсами [76].

При увеличении напряжения на игле, росте тока и нарушении приближения "нулевого тока эмиссии" экспоненциальный рост тока прекращается и на кривой Фаулера-Нордгейма появляется область насыщения (так же как это имеет место для случая высокоомных полупроводников). Однако, вызванное обеднением приповерхностного слоя электронов проникновение поля в диэлектрик, приводит к интенсивной фотоавтоионизации примесей (дефектов) и росту концентрации электронов в зоне проводимости. На этом "предпробойном" прямолинейном участке кривой Фаулера-Нордгейма становиться возможным визуализация эмитирующих электроны примесей и дефектов. В случае кварцевых волокон это может представлять интерес, например, при исследовании допированных эрбием волоконно-оптических усилителей и т.д. В данной работе таким образом впервые удалось визуализовать F<sub>2</sub> центры окраски в LiF с пространственным разрешением ~ 30 нм, т.е. с разрешением ~  $\lambda/20$ . Здесь можно отметить, что при визуализации отдельных молекул красителей на кварцевой подложке методом оптической микроскопии ближнего поля лучшее достигнутое разрешение составляет ~ 90 ÷ 160 нм [7, 8, 9].

При большой концентрации F<sub>2</sub> центров окраски в LiF и, как следствие, при сильном нагреве образца лазерным излучением, впервые для диэлектрических образцов наблюдались эффекты "термической огранки" кристалла LiF.

### Глава 2

# Исследование полевой и фотостимулированной полевой эмиссии из Pt/Ir и Si игл покрытых CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup>.

## 2.1 Экспериментальные результаты по фотостимулированной полевой эмиссии из Pt/Ir и Si игл покрытых CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup>.

Визуализация примесных ионов Sm<sup>2+</sup> заключённых в матрицу CaF<sub>2</sub>, как это было предложенно в работах [28, 29, 30], являлась первоначальной целью работы изложенной в этой главе.

Однако уже первые эксперименты и более детальное рассмотрение проблемы выявили значительные трудности, связанные с чрезвычайно малым сечением фотоионизации ионов Sm<sup>2+</sup> видимым светом, и аномально большой глубиной выхода фотоэлектронов из кристалла CaF<sub>2</sub>. В работе [30] указывается сечение фотоионизации  $\sigma \simeq 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, для длины волны 0.35  $\mu$ м, и при использовании заниженного значения глубины выхода электронов, т.е. реальное сечение (тем более при облучении аргоновым лазером) ещё меньше. Глубина выхода фотоэлектронов, по данным работы [77] равняется 260 нм, что примерно на один-два порядка больше типичных значений для других материалов [78].

Такая большая глубина выхода, как это видно из рис. 1.2, делает невозможной визуализацию отдельных центров (даже при очень малой их концентрации, так как при эмиссии со столь большой глубины электроны будут полностью терять информацию о пространственном положении эмитирующего их иона). Кроме того, в наших экспериментах использовались эпитаксиальные слои  $CaF_2:Sm^{2+}$  напылённые на Pt/Ir или Si иглы, и при такой большой глубине выхода и больших интенсивностях лазерного излучения, необходимых для фотоионизации ионов  $Sm^{2+}$ , можно ожидать значительной эмиссии электронов из материала подложки (из Pt/Ir или Si), так как электроны должны легко проходить  $50 \div 100$  нанометровые слои  $CaF_2:Sm^{2+}$ , в соответствии с данными о глубине выхода электронов из работы [77].

По указанным причинам визуализация примесных ионов Sm<sup>2+</sup> заключённых в матрицу CaF<sub>2</sub> при облучении аргоновым лазером представляется крайне непростым делом.

Эксперименты проводились на установке, описанной в разделе 1.2, и представленной на рис. 1.3. В первых экспериментах использовались Pt/Ir иглы, которые продаются для работы в сканирующих туннельных микроскопах. Типичный радиус кривизны этих игл  $\simeq 100$  нм. Фотография одной из таких игл приведена на рис. 2.1.

Также использовались иглы выращенные в Институте кристаллографии, в группе профессора Гиваргизова Е.И., из высокопроводящего птипа кремния. Эти иглы имели радиус кривизны ≤ 20 нм. Процедура выращивания таких игл описана в [79].

На этих иглах методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращивалась плёнка  $CaF_2:Sm^{2+}$  требуемой толщины (о деталях этой процедуры см. [81]). Эта работа выполнялась в Ленинградском Физико-Техническом Институте им. А.Ф. Иоффе, в группе Dr. Соколова Н.С. В экспериментах, описываемых в этом разделе, использовались  $50 \div 100$  нм плёнки с концентрацией примесных ионов  $Sm^{2+}$  порядка 0.02 %, и контрольные не допированные  $Sm^{2+}$  плёнки такой-же толщины. Фотография одной из Si





# 0895 20KU X40,000 100nm WD17

Рис. 2.1: Pt/Ir игла.



Рис. 2.2: Si игла, покрытая 100 нм слоем  $CaF_2:Sm^{2+}$ .

игл покрытой 100 нм плёнкой CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> представлена на рис. 2.2.

В экспериментах наблюдалась квазиоднородная засветка экрана без чётко выраженной структуры. Существенной разницы в изображениях игл покрытых допированными и не допированными  $\rm Sm^{2+}$  плёнками CaF<sub>2</sub> не наблюдалось. Эмиссия электронов проявляла фоточувствительность только вблизи порога "темновой" полевой электронной эмиссии. Выше порога облучение всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью излучения на игле ~ 10<sup>4</sup> BT/cm<sup>2</sup> не приводило к существенному увеличению сигнала. Подобное поведение является типичным при фотостимулированной полевой эмиссии электронов из металлов и низкоомных полупроводников n-типа (см. например работу [59] и указанные в ней ссылки). Экспоненциально резкая зависимость фотоэмиссии от приложенного к игле напряжения (см. рис. 2.3), тоже свидетельствует в пользу того, что источником электронов в этих экспериментах является материал иглы (Pt/Ir или Si), а не примесные ионы Sm<sup>2+</sup>.

Таким образом осуществить визуализацию примесных ионов  $Sm^{2+}$ в матрице  $CaF_2$ , как это было предложенно в работах [28, 29, 30] не удаётся. Однако, в процессе работы было осознано, что такая система как  $CaF_2:Sm^{2+}$  плёнки на кремниевых иглах обладает многими интересными свойствами и может найти различные применения, некоторые из которых описаны в следующих разделах.



Рис. 2.3: Вольт-амперная характеристика фотостимулированной полевой эмиссии из  $CaF_2:Sm^{2+}$  иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~  $10^4$  BT/см<sup>2</sup>.

# 2.2 Экспериментальное исследование возможности использования покрытия CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> на кремниевых иглах для улучшения эмиссионных характеристик.

Аномально большая глубина выхода электронов из CaF<sub>2</sub>, указанная в [77] (наши эксперименты, описанные в предыдущем разделе, также подтверждают, что глубина выхода > 100 нм) навела на мысль использовать такие покрытия в качестве "защитных" для автоэлектронных катодов. Хорошо известно, что одной из причин нестабильности автоэлектронной эмиссии является адсорбция остаточных газов на иглу и бомбардировка острия ионами остаточных газов, ионизованных электронным пучком. Обе эти причины могут быть значительно ослаблены, если "защитить" интерфейс металл(полупроводник)-вакуум диэлектрическим покрытием. Более того, в ряде работ по алмазным покрытиям на молибденовых и кремниевых иглах, было показано, что такое покрытие не только не ухудшает, а напротив, значительно улучшает эмиссионные характеристики таких игл [82, 83]. Уменьшается пороговое напряжение эмиссии, а стабильность и величины предельно достижимых плотностей тока возрастают. Это может быть объяснено более низкой высотой потенциального барьера между металлом(полупроводником) и зоной проводимости диэлектрика, по сравнению с высотой потенциального барьера на границе металл(полупроводник)-вакуум, меньшей эффективной массой электрона в зоне проводимости диэлектрика, по сравнению с массой свободного электрона и отрицательным сродством к электрону некоторых кристаллографических плоскостей алмаза.

В этих отношениях CaF<sub>2</sub> также выглядит очень перспективным материалом для покрытия кремниевых игл. Он имеет небольшое, но от-



Рис. 2.4: Атомарно-резкий интерфейс Si- CaF $_2$  (из работы [85]).

рицательное сродство к электрону, аномально большую глубину выхода электронов, и кроме того и  $CaF_2$  и Si имеют кубическую (класс m3m) симметрию кристалла, и их постоянные решётки разнятся лишь на 0.6% при комнатной температуре. Следовательно можно ожидать, что интерфейс Si –  $CaF_2$  будет очень высокого качества. Действительно, в ряде работ было показано, что при соблюдении определённой технологии напыления  $CaF_2$  на Si, можно получить совершенный, атомарно-резкий интерфейс Si –  $CaF_2$  [84, 85, 86]. На рис. 2.4 приведена микрофотография атомарнорезкого интерфейса Si –  $CaF_2$ , взятая из работы [85]

Некоторые характеристики CaF<sub>2</sub> собраны в таблице 2.1 [73, 77, 80].

_	_	_				_	
Симметрия	Постоянная	Разность	Глубина	Сродство к	Ширина	Диэлектрическая	Температура
кристалла	решётки	постоянных	выхода фото-	электрону	запрещённой	проницаемость	плавления
		решётки	электронов		зоны	(статическая)	
		CaF <sub>2</sub> и Si					
		при $20^0$ C					
Кубическая,	0.546 нм	0.003 нм	260 нм	$0 \div -0.6$ эВ	12.1 эВ	8.43	$1403^{0}$ C
(m3m)							

Таблица 2.1: Свойства СаF<sub>2</sub>

Дополнительной привлекательной чертой является возможность легко допировать  $CaF_2$  различными примесями до очень высокой концентрации (до нескольких молярных процентов) без существенной деградации кристалла. Это даёт возможность, при допировании  $CaF_2$  легко ионизуемыми примесями, существенно понизить потенциальный барьер на границе  $Si - CaF_2$ :(примесь с неглубокими уровнями). На рис. 2.5 показано расположение уровня вакуума и уровня Ферми в системе  $Si(n-тип) - CaF_2$ : $Sm^{2+}$  до и после приведения их в контакт. Так как уровень  $Sm^{2+}$ лежит примерно на 2 эВ ниже дна зоны проводимости  $CaF_2$  [88], то можно ожидать, что высота потенциального барьера на интерфейсе



Рис. 2.5: Схема энергетических уровней системы  $Si(n-тип) - CaF_2:Sm^{2+}$ до и после контакта. VL — уровень вакуума, FL — уровень Ферми, DL — уровни доноров, VB и CB — валентная зона и зона проводимости.

 $Si - CaF_2:Sm^{2+}$  будет порядка 1 эВ.

Проведённые эксперименты действительно показали, что кремниевые иглы, покрытые толстым (50 ÷ 100 нм) слоем CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> действительно обладают хорошими эмиссионными характеристиками, сравнимыми с эмиссионными характеристиками кремниевых игл с алмазным покрытием. На рис. 2.6 представлены вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии с CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup>/Si иглы. Эти зависимости были сняты при расстоянии игла–анод порядка 100  $\mu$ м (то есть в так называемой "device mode"), в Институте кристаллографии РАН [22, 26]. Ток в несколько наноампер наблюдается при напряжении 600 В, и ток в несколько микроампер наблюдается при напряжении 1000 В.

Тот факт, что такая хорошая эмиссия наблюдается для иглы, покрытой толстым слоем диэлектрика с шириной запрещённой зоны 12 эВ, можно рассматривать как косвенное подтверждение модели эмиссии, предложенной для алмазных покрытий на автокатодах [87]. По этой модели, источником электронов является не материал покрытия, а подложка, электроны туннелируют в зону проводимости диэлектрика, движутся к поверхности, и эмитируют в вакуум. Так как не только алмазные покрытия, но и другие диэлектрические покрытия демонстрируют хорошую эмиссию, следовательно, хорошая эмиссионная способность не является внутренне присущей лишь алмазу как "магическому" материалу, но зависит от свойств диэлектрика, таких как высота барьера на интерфейсе металл(полупроводник)-диэлектрик, эффективная масса электрона в зоне проводимости диэлектрика, диэлектрическая проницаемость и т.д. Изучение такой структуры как CaF<sub>2</sub>/Si может быть очень полезным для понимания деталей эмиссионного механизма из таких структур, так как мы можем легко менять концентрацию и тип примесей во время процесса



Рис. 2.6: Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии с  $CaF_2:Sm^{2+}/Si$  иглы.

молекулярно-лучевой эпитаксии  $CaF_2$  на Si, легко варьировать толщину покрытия, и, кроме того, при этом проблемы интерпретации, связанные с несовершенством интерфейса, в случае  $CaF_2/Si$  значительно ослаблены.
## 2.3 Экспериментальное исследование возможности использования покрытия CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> на кремниевых иглах для создания одноатомного источника электронов.

Как уже указывалось выше, одной из причин, по которой не удаётся реализовать визуализацию ионов Sm<sup>2+</sup> в CaF<sub>2</sub>, является большая глубина выхода электронов из этого материала. Но если напылить очень тонкие плёнки  $(3 \div 5 \text{ нм})$  CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> на хорошо проводящие иглы, с большой концентрацией  $Sm^{2+}$ , так, чтобы на изображаемую область иглы попал хотя бы один ион  $Sm^{2+}$ , то можно добиться электронной эмиссии из металла только из того места, где расположен примесный ион (без всякого облучения иглы; таким образом, проблема малого сечения фотоионизации ионов  $\mathrm{Sm}^{2+}$  также снимается). Физический механизм этого процесса следующий: рассмотрим, например, полупроводник р-типа, приведённый в контакт с  $CaF_2:Sm^{2+}$  (см. рис. 2.7). Так как основной уровень  $Sm^{2+}$  лежит примерно на 2 эВ ниже дна зоны проводимости CaF<sub>2</sub> [88], то при сближении с полупроводником p-типа, возможен переход электрона от и<br/>oha $\mathrm{Sm}^{2+}$ в полупроводник, т.е. конвертация иона в трёхзарядовое состояние. При этом поверхность полупроводника заряжается отрицательно, и образуется небольшой, (порядка нескольких нанометров) положительно заряженный приповерхностный слой CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup>, что приводит к выравниванию уровня Ферми в обоих материалах. Тот факт, что флуоресценция ионов  $\mathrm{Sm}^{2+}$  экспериментально не наблюдается при толщинах  $\mathrm{CaF_2:}\mathrm{Sm}^{2+}$  слоёв на кремнии меньших чем 5 нм, как раз пытаются объяснить конвертацией примесных ионов Sm<sup>2+</sup> в трёхзарядовое состояние у поверхности [89] (хотя можно предложить и другие объяснения этого эффекта).

Таким образом, при подаче отрицательного напряжения на иглу, опу-



Рис. 2.7: Схема энергетических уровней системы  $Si(p-тип) - CaF_2:Sm^{2+}$  до и после контакта. VL — уровень вакуума, FL — уровень Ферми, AL — акцепторные уровни, VB и CB — валентная зона и зона проводимости.

стевший уровень основного состояния  $\mathrm{Sm}^{2+}$  будет сдвигаться вниз, и при совпадении его с уровнем Ферми полупроводника р-типа, можно ожидать значительного усиления автоэлектронной эмиссии в месте расположения иона  $\mathrm{Sm}^{3+}$  за счёт *резонансного* туннелирования через основное (или даже возбуждённое) состояние иона  $\mathrm{Sm}^{2+}$ , как это показано на рис. 2.8.

Рассматриваемая ситуация во многом аналогична "одноатомным источникам электронов" на основе усиления электронной эмиссии через одиночный атом адсорбированный на остриё металлической иглы. Впервые явление резонансного туннелирования было предсказанно в работе [90], экспериментально обнаруженно (по значительному увеличению тока эмиссии при адсорбции единичного атома стронция на остриё вольфрамовой иглы) в работе [91], и теоретически рассмотрено в работе [92] около тридцати лет назад. Сравнительно недавние экспериментальные работы Fink-а [93, 94], реализовавшего "истино" однатомный источник электронов на основе ультраострой вольфрамовой иглы, где эмиссия идёт только из нескольких, возможно только из одного атома вольфрама с самой вершины острия, вновь возродили интерес к таким источникам электронов [96, 97, 98]. В ряде работ (см. например [99]) было показано, что когда одиночная "квантовая частица", такая как атом, молекула или кластер адсорбирует на остриё эмиттера, то можно ожидать значительного, в  $10^2 \div 10^4$  раз, локального увеличения тока эмиссии. Рассматриваются возможные применения таких пространственно-когерентных источников электронов для электронной голографии [95] и электронной микроскопии (а в работе [100] эффект резонансного туннелирования предложено использовать даже для хранения информации).

Отличие нашего случая от цитированных выше, состоит в том, что примесный ион гораздо более "жёстко" удерживается в диэлектрическом



Рис. 2.8: Иллюстрация процесса резонансного туннелирования, и автоэлектронной эмиссии электронов через единичные ионы Sm в системе CaF<sub>2</sub>:Sm/Si(p-типа)

покрытии, чем адсорбированный единичный атом на острие. Требования к уровню вакуума также значительно снижаются (возможно, при определённых условиях, их можно снять совсем).

Первые попытки реализовать одноатомный источник электронов на основе тонких плёнок  $CaF_2:Sm^{2+}$  были нами предприняты при нанесении этих плёнок на Pt/Ir иглы. Именно невысокая механическая прочность тонких  $CaF_2:Sm^{2+}$  плёнок на Pt/Ir иглах (тонкие плёнки слетали с иглы в сильном электрическом поле) и заставила обратиться к Si как к материалу для игл, вследствии отличного совпадения постоянных решётки у Si и CaF<sub>2</sub> (см. предыдущий раздел).

Эксперименты проводились на установке описанной в разделе 1.2. В экспериментах использовались кремниевые иглы, на которые был напылён 3 нм слой CaF<sub>2</sub> с концентрацией ионов самария 0.2 мол.% (о приготовлении игл и напылении CaF<sub>2</sub> смотри предыдущий раздел). Такая большая концентрация ионов была выбрана для того, чтобы на изображаемую область диаметра r/2 (см. рис. 1.4) попадал хотя бы один ион самария. При концентрации 0.2 мол% ( $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) среднее расстояние между примесными ионами составляет ~ 3 нм, то есть в ближайшем к кремнию слое нанометровой толщины, где процесс резонансного тунелирования идёт наиболее эффективно, среднее расстояние между ионами составляет ~ 5 нм (см. формулу 1.21). Так как кинетическая энергия электрона, вылетающего из примесного иона самария, порядка 2 эВ, то диаметр непределённости, по формуле 1.17, будет порядка 3 нм.

Автоэлектронное изображение одной из таких игл приведено на рис. 2.9. Такие изображения, с несколькими стабильными яркими пятнами эмиссии, наблюдались только при эмиссии с кремниевых игл покрытых тонким слоем CaF<sub>2</sub>, с большой концентрацией примесных ионов Sm. Для сравнения на рис. 2.10 приведены типичные автоэлектронное



Рис. 2.9: Автоэлектронное изображения Si острия, покрытого 3 нм слоем CaF<sub>2</sub>:Sm. Радиус кривизны острия  $r \leq 25$  нм, концентрация ионов Sm  $n = 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (0.2 мол.%). Напряжение на игле -1200 В.



Рис. 2.10: Автоэлектронное изображения: (a) непокрытой Si иглы, (b) Pt/Ir иглы покрытой 100 нм недопированным слоем CaF<sub>2</sub>.

изображения: (a) *непокрытой* кремниевой иглы, и (b) Pt/Ir иглы покрытой 100 нм *недопированным* слоем CaF<sub>2</sub>.

Разумеется, приведённые изображения ещё нельзя считать "доказательством" реализации одноатомного источника электронов. Для этого требуется больший объём эксперементального материала, необходимо исследование энергетического спектра автоэлектронов, вылетающих из отдельного пятна, и необходимо работать с р-типа кремнием, где этот эффект должен быть выражен более чётко (яркое пятно на левой части рис. 2.9, по ряду признаков, является эмиссией с самой верхушки острия кремниевой иглы, а не эмиссией сквозь примесный центр). Однако мы считаем, что даже приведенные предварительные результаты можно рассматривать как свидетельство перспективности данного подхода к реализации одноатомного источника электронов [27].

### 2.4 Возможные применения одноатомного источника электронов для спектроскопии с субволновым пространственным разрешением.

В этом разделе мы покажем как одноатомный источник электронов, описанный в предыдущем разделе, может быть использован для спектроскопии с субволновым пространственным разрешением.

Во Введении было указано, что идеология "волново-корпускулярной микроскопии" [1, Глава 12] (экспериментально реализованная нами при визуализации центров окраски в LiF) состоит в использовании высокой спектральной селективности лазерного излучения для "химической идентификации" нанообъектов, и малой де-Бройлеровской длины волны электронов для высокого (много меньше длины волны лазерного излучения) пространственного разрешения этих объектов.

Предлагаемый в этом разделе метод основан на той-же идеи в "инвертированном" варианте. То есть предлагается использовать эмиссию одноатомного источника электронов для возбуждения флуоресценции молекул. Спектр этой флуоресценции может быть использован для "химической" идентификации молекул.

Основная идея метода представлена на рис. 2.11. Кремниевая игла, с одноатомным источником электронов на острие, подносится к кремниевой подложке (с 10 ÷ 100 нм покрытием CaF<sub>2</sub>), на которой осаждены исследуемые молекулы. Расстояние игла-подложка поддерживается на постоянном уровне в 1 ÷ 10 нм, с помощью какого-нибудь стандартного метода атомно-силовой микроскопии. На таком расстоянии электроны, вылетающие из иглы, будут иметь энергию порядка 10 эВ и будут неупруго рассеиваться на молекуле, наиболее эффективно возбуждая электронный переход с наибольшей силой осциллятора  $f_{01}$ . Сечение этого



Рис. 2.11: Возможное применение одноатомного источника электронов для спектроскопии с субволновым пространственным разрешением.

процесса может быть оценено с помощью полуэмпирической интерполяционной формулы Van Regemoter-a [101, 102, 103]:

$$\sigma_{01} = [\pi a_0^2] \frac{8\pi}{\sqrt{3}} f_{01} \left(\frac{Ry}{\Delta E}\right)^2 \frac{\gamma(u)}{u+1} , \qquad (2.1)$$

где  $u = (\mathcal{E}/\Delta E) - 1$ ,  $\mathcal{E}$  — энергия налетающего электрона,  $\Delta E = E_0 - E_1$ ,  $E_0$  и  $E_1$  — энергии начального и конечного уровней возбуждаемого электронного перехода,  $f_{01}$  — сила осциллятора этого перехода,  $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$  см — боровский радиус,  $Ry = me^4/2\hbar^2 = 13.6$  эВ постоянная Ридберга, множитель  $\gamma(u)$  подобран по экспериментальным данным и результатам теоретических расчётов сечений. При  $u \to \infty$ 

$$\gamma(u) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \ln(1+u) , \qquad (2.2)$$

и формула 2.1 переходит в известную формулу Бете. Формула Van Regemoter-а описывает неупругое рассеяние электронов атомами, но возбуждение электронных состояний молекулы в основных чертах сходно с аналогичными процессами в атомах [104], и мы воспользуемся 2.1 для грубой оценки сечения. Для u = 4 ( $\mathcal{E} = 10$  эВ,  $\Delta E = 2$  эВ),  $\gamma(u) = 0.328$  [102, 103]. Взяв  $f_{01} = 0.7$  (родамин 6G) [105] получим сечение  $4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. При токе сквозь примесный центр 0.1 пА (~  $10^6$  эл/сек), проходящем через площадку 1 нм×1 нм ( $10^{-14}$  см<sup>2</sup>), мы получим сигнал флуоресценции  $4 \cdot 10^4$  фотонов/сек, то есть вполне регистрируемую величину.

Нежелательным процессом является ионизация исследуемой молекулы электронным ударом. Сечение ионизации из оболочки  $n_0 l_0^m$  (для атомов) может быть оценено по классической формуле Томсона [106, 107, 103]:

$$\sigma_i = [\pi a_0^2] 4m \left(\frac{Ry}{E_z}\right)^2 \frac{u}{(u+1)^2} .$$
(2.3)

Это сечение в

$$\frac{8\pi}{\sqrt{3}} \frac{f_{01}}{4m} \left(\frac{E_z}{\Delta E}\right)^2 \frac{\gamma(u)}{u} (u+1) \tag{2.4}$$

раз меньше чем сечение возбуждения оптического перехода.

Данные выше формулы не учитывают того, что молекула находится в достаточно сильном электрическом поле острия иглы, и приведены лишь для оценки по порядку величины сечений процессов, которые могут иметь место в предлагаемом электронно-флуоресцентном спектромикроскопе.

Здесь стоит отметить, что в "стандартном" сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), электроны также эмитируются всего лишь с нескольких, возможно только с одного, атома металла на самой вершине острия. Однако происходит это вследствии экспоненциального уменьшения вероятности туннелирования с увеличением расстояния между атомами иглы и атомами металлической подложки (так называемый "natural selection"). Для возбуждения флуоресценции молекул этот метод не годиться, так как флуоресценция молекулы в этом случае будет сильно подавлена, вследствии близости металлической подложки. В рассматриваемом нами приборе, молекула адсорбирована на диэлектрик  $CaF_2$  (см. рис. 2.11), и отделена от проводящей поверхности на несколько десятков нанометров (то есть на расстояние большее чем Фостеровский радиус). С другой стороны, так как  $CaF_2$  имеет большую глубину выхода электронов, то и значительной зарядки диэлектрической поверхности падающим электронным пучком происходить не будет.

#### 2.5 Выводы к главе 2.

Проведённые эксперименты показали, что хотя визуализовать единичные примесные ионы  $\mathrm{Sm}^{2+}$  в матрице  $\mathrm{CaF}_2$  таким же способом, как были визуализованны  $\mathrm{F}_2$  центры в матрице LiF, не удаётся (вследствии большой глубины выхода электронов из  $\mathrm{CaF}_2$  и малого сечения фотоионизации ионов  $\mathrm{Sm}^{2+}$ ), тем не менее такая система как  $\mathrm{CaF}_2:\mathrm{Sm}^{2+}$ , может быть очень интересна как покрытие для автоэлектронных катодов, особенно для Si игл (вследствие отличного совпадения постоянных решетки у Si и CaF<sub>2</sub>).

Экспериментальные исследования Si/CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> игл действительно показали, что эмиссия с таких игл начинается при меньших напряжениях, чем эмиссия с непокрытых кремниевых игл, обладает большей стабильностью, и в целом, характеристики автоэлектронной эмиссии с таких игл вполне сравнимы с характеристиками автоэлектронной эмиссии кремниевых игл с алмазным покрытием.

Дополнительной привлекательной чертой Si/CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> игл является возможность реализации одноатомного источника электронов, на основе резонансного туннелирования электронов из кремния, через примесные уровни иона самария, находящегося на верхушке острия, в вакуум.

Такой одноатомный источник может быть использован не только как когерентный источник электронов для электронной голографии и микроскопии, но и как активный элемент для электронно-флуоресцентной спектромикроскопии с субнанометровым пространственным разрешением, так как он, безусловно, является более стабильным, и менее требовательным к вакууму, чем одноатомные источники электронов, на основе адсорбции единичного атома на остриё металлической иглы.

### Заключение.

Перечислим основные результаты диссертационной работы:

- Впервые на лазерном фотоэлектронном проекционном микроскопе исследовались иглы из диэлектрического (LiF) материала. Достигнутое увеличение равняется 10<sup>5</sup>. Проведён качественный теоретический анализ возможности исследования игл из диэлектрических материалов в лазерном фотоэлектронном микроскопе.
- Впервые визуализованны единичные F<sub>2</sub> центры окраски на поверхности LiF иглы (с пространственным разрешением в 30 нм).
- Впервые наблюдались эффекты термической огранки кристалла LiF (с большой концентрацией центров окраски) при нагреве кристалла, находящегося в сильном электрическом поле, лазерным излучением до предрасплавленного состояния.
- Впервые предложенно CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>2+</sup> покрытие для улучшения эмиссионных характеристик кремниевых игл. Экспериментально показано, что такое покрытие действительно улучшает характеристики автоэлектронной эмиссии с кремниевых игл.
- Впервые предложен новый тип одноатомного источника электронов, на основе резонансного туннелирования электронов из Si игл (ртипа) сквозь тонкую эпитаксиальную плёнку CaF<sub>2</sub> покрытия, через уровни примесного иона в этом покрытии. Первые эксперименты подтверждают возможность реализации такого источника.

• Впервые предложен сканирующий электронно-флуоресцентный спектромикроскоп с одноатомным источником электронов в качестве активного элемента. Пространственное разрешение этого спектромикроскопа может достигать субнанометровых значений.

\* \* \*

В заключение хочу выразить искреннюю признательность своему научному руководителю — д.ф.-м.н., профессору Летохову Владилену Степановичу за научное руководство, постоянное внимание к работе и неоценимую поддержку всем исследованиям, результаты которых составили основу данной диссертации. Также хочу поблагодарить своих коллег из Института кристаллографии РАН — профессора Гиваргизова Е.И., Жирнова В.В., Борматову Л.С., и своих коллег из Ленинградского Физико-Технического Института им. А.Ф. Иоффе — Соколова Н.С. и Хосе Альвареца, которые являются соавторами исследований [22, 26], изложенных в разделе 2.2 данной диссертации, а также Дмитрия Серебрякова за помощь в работе и ценные консультации, Юджина Московца за полезные советы и Тимура Есиркепова за консультации по работе с IAT<sub>F</sub>Xом, на котором была набрана эта диссертация.

#### Библиография

- Летохов В.С. Лазерная фотоэлектронная спектроскопия. Москва: Наука, 1987.
- [2] Panits J.A. High-field technique. // Methods of Experim. Phys. 1985
   V. 22 P. 349–423.
- [3] Scanning Tunneiing Microscopy I and II / eds: Wiesendanger R. and Gütherodt H.-J. — Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [4] Pohl D.W., Denk W., Lanz M. Optical stethoscopy: image recording with resolution λ/20. // Appl. Phys. Lett. — 1984 — V. 44 — P. 651-653.
- [5] Betzig E., Trautman J.K. Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit. // Science — 1992 — V. 257 — P. 189-195.
- [6] Kopelman R., Tan W. Near-field optical microscopy, spectroscopy and chemical sensor. // Appl. Spectr. Rev. — 1994 — V. 29 — P. 39-66.
- [7] Betzig E., Chichester R.J. Single molecules observed by near field scanning optical microscopy. // Science — 1993 — V. 262 — P. 1422-1425.
- [8] Ambrose W.P., Goodwin P.M., Martin J.C., Keller R.A. Single molecule detection and photochemistry on surface using near-field optical exitation. // Phys. Rev. Let. — 1994 — V. 72 — P. 160-163.

- [9] Meixner A.J., Zeisel D., Bopp M.A., Tarrash G. Super resolution imaging and detection of fluorescence from single molecules by scanning near field optical microscopy. // Opt. Eng. — 1995 — V. 34 — P. 2324-2332.
- [10] Летохов В.С. Применение лазерного излучения в автоэлектронной и автоионной микроскопии для наблюдения биологических молекул. // Квант. Эл. — 1975 — Т. 2, № 5 — С. 930–937.
- [11] Конопский В.Н., Секацкий С.К., Летохов В.С. Исследование поверхности кристалла LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> с субволновым пространственным разрешением. // Письма в ЖЭТФ 1994 Т. 60 С. 691-693.
  Konopskii V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Study of the surface of a LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> crystal at a subwave spatial resolution. // JETP Lett., 1994 V. 60 P. 709-712.
- [12] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser photoelectron projection microscopy with subwavelength spatial resolution. // Appl. Surf. Sci. — 1996 — V. 94/95 — P. 148-155.
- [13] Конопский В.Н., Секацкий С.К., Летохов В.С. Первая реализация метода лазерной селективной проекционной фотоэлектронной микроскопии: исследование поверхности кристалла LiF:F<sub>2</sub> с субволновым пространственным разрешением. // Изв. Акад. Наук. Серия физ. — 1995 — Т. 59 — С. 13-18.
- [14] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. First realization of laser selective projection photoelectron microscopy: studying of LiF:F<sub>2</sub> crystal surface with subwavelength spatial resolution. // Proc. SPIE — 1995 — V. 2799 — P. 344-350.

- [15] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser photoionization spectroscopy with subwavelength spatial resolution: first observation of single color centers on the surface. / in: Laser Spectroscopy. eds: Inguscio M., Allegrini M., Sasso A. — Singapore: World Scientific, 1995, P. 432-439.
- [16] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser resonance photoelectron spectromicroscopy with subwavelength spatial resolution. / in: Modern Problems of Laser Physics. eds: Bagaev S.N., Denisov V.I. — Novosibirsk: Siberian Division of Russian Academy of Sciences, 1996.
- [17] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser photoionization spectroscopy with subwavelength spatial resolution: first observation of single color centers on the surface. / Twelfth International Conference on Laser Spectroscopy. June 11-16, 1995. Island of Capri, Italy. Program and Abstracts.
- [18] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. First realization of laser selective projection photoelectron microscopy: studying of LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> crystal surface with subwavelength spatial resolution. / 15th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics. June 27 – July 1, 1995. St.Petersburg, Russia. Technical Program, P. 3. Technical Digest, P. 159-160.
- [19] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Photo- and autoelectron projection microscopy of LiF:F<sub>2</sub> crystal: the first observation of single color centers on the surface. / 42nd International Field Emission Symposium. August 7-11, 1996. Madison, USA. Program and Abstracts.

- [20] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser resonance photoelectron spectromicroscopy with subwavelength spatial resolution. / International Simposium: Modern Problems of Laser Physics. August 28 – September 2, 1995. Novosibirsk, Russia. Digest, P. O-99.
- [21] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Laser photoelectron microscopy with subwavelength spatial resolution: the first observation of single color centers on the surface. / Deutsch-Russisches Lasersymposium. March 30 – April 5, 1996. Bonn, Germany. Program and Abstracts.
- [22] Konopsky V.N., Zhirnov V.V., Sokolov N.S., Alvarez J.C., Givargizov E.I., Bormatova L.V., Letokhov V.S., Sekatskii S.K. Field- and photoassisted field emission studies of calcium fluoride coated silicon tips. / 43rd International Field Emission Symposium. July 14-19, 1996. Moscow, Russia. Program and Abstracts, P. 53.
- [23] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Single atom electron emission from the silicon tip coated by calcium fluoride with samarium dopant ions. / 43rd International Field Emission Symposium. July 14-19, 1996. Moscow, Russia. Program and Abstracts, P. P-12.
- [24] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Resonance ionization spectromicroscopy (RISM) with subwavelength spatial resolution: the first observation of single color centers on crystal surface. / Eighth International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy and Its Applications (RIS-96). June 30 – July 5, 1996. State College, Pennsylvania, USA. Program and Abstracts, P. 70.

- [25] Konopskii V., Letokhov V., Sekatskii V., Laser photoelectron spectromicroscopy with subwavelength spatial resolution. / XX International Quantum Electronics Conference (IQEC'96). 14-19 July, 1996. Sydney, Australia. Advance Program, P. 13, P. 67 (FG2).
- [26] Konopsky V.N., Zhirnov V.V., Sokolov N.S., Alvarez J.C., Givargizov E.I., Bormatova L.V., Letokhov V.S., Sekatskii S.K. Field- and photoassisted field emission studies of calcium fluoride coated silicon tips. // Journal de Physique. (принято к публикации).
- [27] Konopsky V.N., Sekatskii S.K., Letokhov V.S. Single atom electron emission from the silicon tip coated by calcium fluoride with samarium dopant ions. // Journal de Physique. (принято к публикации).
- [28] Letokhov V.S., Sekatskii S.K. Towards laser photoelectron resonance ionization spectromicroscopy (RISM). // Inst. Phys. Conf. Ser. — 1992
   — V. 128 — P. 241–248.
- [29] Sekatskii S.K., Letokhov V.S., Mirov S.B. External Photoelectric effect in  $CaF_2:Sm^{2+}$  crystals under irradiation with visible light // Opt. Commun. — 1993 — V. 95 — P. 260–264.
- [30] Летохов В.С., Секацкий С.К. Лазерная резонансная фотоионизация поглощающих центров на поверхности. // Опт. Спектр. — 1994 — Т. 76 — С. 303-310.
- [31] Sekatskii S.K., Letokhov V.S., Basiev T.T., Ter-Mikirtychev V.V. Laser resonance external photoelectric effect in F<sub>2</sub><sup>-</sup> color centers of LiF crystals. // Appl. Phys. A — 1994 — V. 58 — P. 467-471.
- [32] Мюллер Э.В., Цонь Т.Т. Автоионная микроскопия. Москва: Металлургия, 1972.

- [33] Александров А.Б., Алукер Е.О., Васильев И.А., Нечаев А.Ф., Чернов С.А. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочноголоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989.
- [34] Lapiano-Smith D.A., Eklund E.A., Himpsel F.J., Terminello L.J.
   Epitaxy of LiF on Ge(100). // Appl. Phys. Lett. 1991 V. 59
   P. 2174–2176.
- [35] Майсте А.А., Саар А.М.-Э., Соркин Б.А., Эланго М.А. Спектры создания электронных центров в щелочно-галоидных кристаллах ультрамягкой рентгеновской радиацией (энергия кванта 60 – 160 эВ). // Опт. Спектр. — 1975 — Т. 38 — С. 738-744.
- [36] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. Москва: Наука, 1980.
- [37] Tsong T.T. Atom-probe field ion microscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [38] Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. Москва: Мир, 1993.
- [39] Таланцев Е.Ф., Ивченко В.А., Сюткин Н.Н. Метод приготовления образцов-острий из монокристалла YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> для исследования в полевом ионном микроскопе. // Письма в ЖТФ — 1989 — Т. 15, № 18 — С. 76-79.
- [40] Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. Егранов А.В. Центры окраски и люменисценция в кристаллах LiF. Новосибирск: Наука, 1984.
- [41] Basiev T.T., Mirov S.B., Osiko V.V. Room-temperature color center lasers. // IEEE J. QE — 1988 — V. 24 — P. 1052-1069.

- [42] Basiev T.T., Mirov S.B., Ter-Mikirtychev
   V.V. Two-step photoionization and photophysics of colour center in LiF crystals. // SPIE Proc. — 1991 — V. 1839 — P. 227-264.
- [43] Сенченков А.П. Техника физического эксперимента. Москва: Энергоатомиздат, 1983.
- [44] Lemke H., Göddenhenrich T., Bochem H.P., Hartman U., Heiden C. Improved microtips for scanning probe microscopy. // Rev. Sci. Instrum. 1990 V. 61 P. 2538–2541.
- [45] Gomer R. Field Emission and Field Ionization. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1961.
- [46] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. Москва: Наука, 1966.
- [47] Модинос А. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. Москва: Наука, 1990.
- [48] Московец Е.В. Микро- и масс-спектрометрические методы исследования островковых структур и молекулярных слоев на поверхности. / Диссертация на соискание учёной степени кандидата физикоматематических наук. — Москва, 1993.
- [49] Poole R.T., Liesegang J., Leckey R.C.G., Jenkin J.G. A photoelectron study of the alkali fluorides. // Chem. Phys. Lett. — 1973 — V. 23 — P. 194-197.
- [50] Kellogg G.L. Field ion microscopy and pulsed laser atom-probe mass spectrometry of insolating glasses. // J. Appl. Phus. — 1982 — V. 53
   — P. 6383-6386.

- [51] Займан Дж. Принципы теории твёрдого тела. Москва: Мир, 1974.
- [52] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Москва: Наука, 1990.
- [53] Nelson W.E., Merklin J.F., Lee R.S. Phoyoconductivity of irradiated LiF. // Nucl. Instr. and Meth. — 1976 — V. 133 — P. 387-389.
- [54] Голованова О.В., Климин А.И. Автоэлектронная эмиссия трёхсернистой сурьмы. // Радиотехника и электроника — 1965 — № 3 — С. 491-497.
- [55] Ненакаливаемые катоды. / под ред. Елинсона М. И. Москва: Сов. радио, 1974.
- [56] Stratton R. Theory of field emission from semicondactors. // Phys. Rev. — 1962 — V. 125 — P. 67-82.
- [57] Сокольская И.Л., Щербаков Г.П. Изучение эффектов сильного поля в автоэлектронных эмиттерах — кристаллах сульфида кадмия. // ФТТ — 1961 — Т. 3, № 1 — Р. 167-175.
- [58] Сокольская И.Л., Щербаков Г.П. Экспериментальная проверка причин нелинейности вольтамперных характеристик автоэлектронного тока с монокристаллов CdS. // ФТТ — 1962 — Т. 4, № 1 — Р. 44-51.
- [59] Arthur J.R. Photosensitive field emission from p-type germanium. //
   J. Appl. Phys. 1965 V. 36, №— P. 3221-3227.
- [60] Borzyak P.G., Yatsenko A.F., Miroshnichenko L.S. Photo-field-emission from high- resistance silicon and germanium. // Phys. Stat. Sol. — 1966
   — V. 14 — P. 403-411.

- [61] Fursey G.N., Egorov N.V. Field emission from p-type Si. // Phys. Stat. Sol. — 1969 — V. 32 — P. 23-29.
- [62] Фурсей Г.Н., Бахтизин Р.З. Нелинейные вольтамперные характеристики р-типа Ge. // ФТТ — 1969 — Т. 11 — С. 3672-3674.
- [63] Щербаков Г.П., Сокольская И.Л. Экспериментальное изучение энергетического распредиления автоэлектронов с монокристаллов CdS. // ФТТ — 1962 — Т. 4, № 12 — Р. 3526-3536.
- [64] Каган М.С., Лифшиц Т.М., Мусатов А.Л., Шеронов А.А. Автоэлектронная эмиссия из высокоомного германия. // ФТТ — 1964 — Т. 6 — С. 722-727.
- [65] Елинсон М.И., Ждан А.Г., Крапивин В.Ф., Линковский Ж.Б., Луцкий В.Н., Сандомирский В.Б. Теория "бесконтактного" варианта эмиссии горячих электронов из полупроводников. // Радиотехника и электроника — 1965 — Т. 10, № 7 — С. 1288-1294.
- [66] Fursey G.N., Sokolskaya I.L., Ivanov V.G. Field emission from p-type germanium. // Phys. Stat. Sol. — 1967 — V. 22 — P. 39-46.
- [67] Baskin L.M., Lvov O.I., Fursey G.N. General features of field emission from semicondactors. // Phys. Stat. Sol. — 1971 — V. 47 — P. 49-62.
- [68] Baskin L.M., Lvov O.I., Fursey G.N. On the theory of field emission from p-doped semicondactors. // Phys. Stat. Sol. — 1977 — V. 42 — P. 757-767.
- [69] Stetsenko B.V., Yatsenko A.F., Miroshnichenko L.S. Effect of surface states on transient processes in silicon field cathodes. // Phys. Stat. Sol. — 1970 — V. 1 — P. 349-355.

- [70] Yatsenko A.F. On a model of photo-field-emission from p-type semicondactors. // Phys. Stat. Sol. — 1970 — V. 1 — P. 333-348.
- [71] Bruschi L., Maravigla B., Moss F.E. Measurement of a barrier for the extraction of excess electrons from liquid helium. // Phys. Rev. Lett.
   — 1966 — V. 17 — P. 682-684.
- [72] Schoepe W., Rayfield G.W. Tunneling from electronic bubble state in liquid helium through the liquid-vapor interface. // Phys. Rev. A — 1973 — V. 7 — P. 2111-2121.
- [73] Акустические кристаллы. Справочник. / под ред. Шаскольской М.П. — Москва: Наука, 1982.
- [74] Jain S.C., Sootha G.P. Electrical and optical properties of titaniumdoped lithium fluoride crystals. // Phys. Stat. Sol. — 1967 — V. 25 — P. 505-516.
- [75] Summers G.G., Southworth H.N., The effect of temperature and electrostatic field on tungsten and iridium field-ion emitters. // Surf. Sci. — 1975 — 53 — 583-595.
- [76] Daguzan Ph., Guizard S., Martin P., Petite G., Dos Santos A., Antonetti A. Picosecond and subpicosecond laser hesting of electrons in the conduction band of SiO<sub>2</sub>. // JOSA B — 1996 — V. 13 — P. 138-142.
- [77] Quiniou B., Schwarz W., Wu Z., Osgood R.M., Yang Q., Philips J.M. Photoemission from thick overlying epitaxial layers of CaF<sub>2</sub> on Si(111). // Appl. Phys. Lett. — 1992 — V. 60 — P.183-185.
- [78] Griffith O.H., Rempfer G.F. // Adv.Opt.El.Micr. 1987 V. 10
   —P. 269.

- [79] Givargizov E.I. Ultrasharp tips for field emission applications prepared by the vapor-liquid-solid growth technique. // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1993 — V. 11 — P. 449-453.
- [80] Poole R.T., Williams D.R., Riley J.D., Jenkin J.G., Liesegang J., Leckey R.C.G., Electronegativity as a unifying concept in the determination of Fermi energies and photoelectric thresholds. // Chem. Phys. Lett. — 1975 — V. 36 — P. 401-403.
- [81] Sokolov N.S., Alvarez J.C., Yakovlev N.L. // Appl. Surf. Sci. 1992
   V. 60/61 P. 421-425.
- [82] Liu J., Zhirnov V.V., Wojak G.J., Myers A.F., Choi W.B., Hren J.J., Wolter S.D., McClure M.T., Stoner B.R., Glass J.T. Electron emission from diamond coated silicon field smitters. // Appl. Phys. Lett. — 1994 — V. 65 — P. 2842-2844.
- [83] Choi W.B., Cuomo J.J., Zhirnov V.V., Myers A.F., Hren J.J. Field emission from silicon and molibdenum tips coated with diamond powder by dielectrophoresis. // Appl. Phys. Lett. — 1996 — V. 68 — P. 720-722.
- [84] Rieger D., Himpsel F.L., Karlsson U.O., McFeely F.R., Morar J.F., Yarmoff J.A. Electronic structure of the CaF<sub>2</sub>/Si(111) interface. Phys. Rev. B., — 1986 — V. 34 — P. 7295-7306.
- [85] Batstone J.L., Philips Julia M., Hunke E.C. Evidence for the influence of interfacial atomic structure on electrical properties at the epitaxial CaF<sub>2</sub>/Si(111) interface. Phys. Rev. Lett., — 1988 — V. 60 — P. 1394-1397.

- [86] Avouris Ph., Wolkow R. Scanning tunneling micriscopy of insulators: CaF<sub>2</sub> epitaxy on Si(111). Appl. Phys. Lett., — 1989 — V. 55 — P. 1074-1076.
- [87] Givargizov E.I., Zhirnov V.V., Stepanova A.L., Plekhanov P.S., Kozlov R.I. // Appl. Surf. Sci. — 1996 — V. 94/95 — P. 117-122.
- [88] Pedrini C., Rogemond F., McClure D. S. Photoionization thresholds of rear-earth impurity ions, Eu<sup>2+</sup>:CaF<sub>2</sub>, Ce<sup>3+</sup>:YAG, and Sm<sup>2+</sup>:CaF<sub>2</sub>. J. Appl. Phys. — 1986 — V. 59 — P. 1196-1201.
- [89] Sokolov N.S. (частное сообщение).
- [90] Duke C.B., Alferieff M.E. Field emission through atoms adsorbed on a metal surface. // J. Chem. Phys. — 1967 — V. 46 — P. 923-937.
- [91] Clark H.E., Young R.D. // Surf. Sci. 1968 V. 12 P. 385-390.
- [92] Gadzuk J.W., Plummer E.W. Field emission energy distribution (FEED) // Rev. Mod. Phys. — 1973 — V. 45 — P. 487-548.
- [93] Fink H.W. Point sources for ions and electrons. // Phys. Scripta 1988 — V. 38 — P. 260-263.
- [94] Fink H.W., Stocker W., Schmid H. Holography with low-energy electrons. // Phys. Rev. Lett. — 1990 — V. 65 — P. 1204-1206.
- [95] Fink H.W., Schmid H., Kreuzer H.J., Wierzbicki A. Atomic resolution in lensless low energy electron holography. // Phys. Rev. Lett. — 1991 — V. 67 — P. 1543-1546.

- [96] Sarena P.A., Escapa L., Sáenz J.J., García N., Rohrer H. Coherent electron emission from point sources. — J. of Microscopy — 1988 — V. 152 — P. 43-51.
- [97] Lang N.D., Yacoby A., Imry Y. Theory of a single-atom point source for electronz. // Phys. Rev. Lett. — 1989 — V. 63 — P. 1499-1502.
- [98] Binh V.T., Purcell S.T., Garcia N., Duglioni J. Field-emission electron spectroscopy of single-atom tips. // Phys. Rev. Lett. — 1992 — V. 69 — P. 2527-2530.
- [99] Gadzuk J.W. Single atom point source for electrons: field-emission resonance tunneling in scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. B — 1993 — V. 47 — P. 12832-12839.
- [100] McClelland G.M., Watanabe F. Field emission switch. // Appl. Phys. Lett. 67 — 1995 — V. 67 — P. 3200-3202.
- [101] Van Regemoter H. Rate of collisional exitation in stellar atmospheres. Astrophisics J. — 1962 — V. 132 — P. 906.
- [102] Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. Москва: Наука, 1973.
- [103] Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. Москва: Наука, 1979.
- [104] Квливидзе В.А., Красильников С.С. Введение в физику атомных столкновений. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1985.
- [105] Теренин А.Н. Фотохимия красителей. Москва: Изд-во Акад. Наук, 1947.

- $[106]\,$  Thomson J.J. // Phil. Mag. 1912 V. 23 P. 449.
- [107] Электронно-атомные столкновения. /под ред. Велдре В.Я. Рига: Зинатне, 1965.

### Список рисунков

- 1.1 Принципиальная схема лазерного проекционного фотоэлектронного микроскопа. 1 — игла из исследуемого материала, 2 — сборка МКП-флуоресцентный экран, 3 — лазерное излучение, 4 — источник высоковольтного напряжения. . .

14

- Схема установки: 1 аргоновый лазер, 2 система откач-1.3ки, 3 — источник питания для сборки МКП-фосфорный экран, 4 — ССД-камера, 5 — система для напуска изображающего газа, 6 — система для охлаждения образцов жидким азотом, 7 — компьютер и специализированный процессор для обработки изображений "Argus-50", 8 — фос-22Диаметр изображаемой поверхности на игле всегда  $\sim r/2$ . 1.4 Пояснения смотри в тексте..... 241.5261.6Изображение при десорбции с острия, приготовленного из фрагмента с соотношением размеров в сечении  $\sim 1:3$  (a)
  - и из фрагмента с примерно квадратным сечением (b). . . . 28

- 1.8 Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы. Радиус кривизны острия r ≈ 600 нм, концентрация F<sub>2</sub> центров n = 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Напряжение на игле −2400 В. Изображение зарегистрированно при облучении острия всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ 5 · 10<sup>3</sup> Вт·см<sup>-2</sup>. . . . 33

31

- 1.12 Фотоэлектронное изображение острия LiF:F<sub>2</sub> иглы. Радиус кривизны острия r ~ 3 μм, концентрация F<sub>2</sub> центров n = 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Напряжение на игле -500 В. Изображение зарегистрированно при облучении острия иглы 488 нм линией аргонового лазера с интенсивностью ~ 3 · 10<sup>3</sup> Вт·см<sup>-2</sup>. 53

1.13	Фотоэлектронное изображение острия $\mathrm{LiF}:\mathbf{F}_2$ иглы при раз-	
	личных мощностях облучения. Радиус кривизны острия	
	$r~\simeq~3~\mu$ м, концентрация $\mathrm{F}_2$ центров $n~=~10^{18}~\mathrm{cm}^{-3}$ . На-	
	пряжение на игле -500 В, мощности лазерного излучения	
	указаны в квадрантах	54
1.14	Фотоэлектронное изображение острия LiF:F <sub>2</sub> иглы при раз-	
	личных поданных на иглу напряжениях. Радиус кривиз-	
	ны острия $r~\simeq~3~\mu$ м, концентрация $\mathrm{F}_2$ центров $n~=$	
	10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup> . Изображение зарегистрированно при облучении	
	острия иглы 488 нм линией аргонового лазера с интенсив-	
	ностью $\sim 3 \cdot 10^3$ Вт·см $^{-2}$ . Поданные на иглу напряжения	
	указаны в квадрантах	55
1.15	Иллюстрация процесса формирования "термических плос-	
	костей", взятая из работы [75].	57
2.1	Pt/Ir игла	62
2.2	Si игла, покрытая 100 нм слоем $CaF_2:Sm^{2+}$	63
2.3		
	Больт-амперная характеристика фотостимулированной по-	
	левой эмиссии из CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup> иглы, при облучении её	
	левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~	
	левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 BT/cm^2$	65
2.4	левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 BT/cm^2$	65 67
2.4 2.5	Больт-амперная характеристика фотостимулированной по- левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 BT/cm^2$ Атомарно-резкий интерфейс Si – CaF <sub>2</sub> (из работы [85]) Схема энергетических уровней системы Si(n-тип)–CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup>	65 67
2.4 2.5	Больт-амперная характеристика фотостимулированной по- левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 B_T/cm^2$ Атомарно-резкий интерфейс Si – CaF <sub>2</sub> (из работы [85]) Схема энергетических уровней системы Si(n-тип)–CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup> до и после контакта. $VL$ — уровень вакуума, $FL$ — уро-	65 67
2.4 2.5	Больт-амперная характеристика фотостимулированной по- левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 BT/cm^2$ Атомарно-резкий интерфейс Si – CaF <sub>2</sub> (из работы [85]) Схема энергетических уровней системы Si(n-тип)–CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup> до и после контакта. $VL$ — уровень вакуума, $FL$ — уро- вень Ферми, $DL$ — уровни доноров, $VB$ и $CB$ — валентная	65 67
2.4 2.5	Больт-амперная характеристика фотостимулированной по- левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 BT/cm^2$ Атомарно-резкий интерфейс Si – CaF <sub>2</sub> (из работы [85]) Схема энергетических уровней системы Si(n-тип)–CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup> до и после контакта. $VL$ — уровень вакуума, $FL$ — уро- вень Ферми, $DL$ — уровни доноров, $VB$ и $CB$ — валентная зона и зона проводимости	65 67 69
2.4 2.5 2.6	Вольт-амперная характеристика фотостимулированной по- левой эмиссии из $CaF_2:Sm^{2+}$ иглы, при облучении её всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 B_T/cm^2$ Атомарно-резкий интерфейс Si – CaF <sub>2</sub> (из работы [85]) Схема энергетических уровней системы Si(n-тип)–CaF <sub>2</sub> :Sm <sup>2+</sup> до и после контакта. $VL$ — уровень вакуума, $FL$ — уро- вень Ферми, $DL$ — уровни доноров, $VB$ и $CB$ — валентная зона и зона проводимости Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии	65 67 69
<ul><li>2.4</li><li>2.5</li><li>2.6</li></ul>	всеми линиями аргонового лазера с интенсивностью ~ $10^4 \text{ Br/cm}^2$	65 67 69 71

2.7	Схема энергетических уровней системы $\rm Si(p-tun)-CaF_2:Sm^{2+}$	
	до и после контакта. $VL$ — уровень вакуума, $FL$ — уровень	
	Ферми, $AL$ — акцепторные уровни, $VB$ и $CB$ — валентная	
	зона и зона проводимости.	74
2.8	Иллюстрация процесса резонансного туннелирования, и ав-	
	тоэлектронной эмиссии электронов через единичные ионы	
	Sm в системе CaF <sub>2</sub> :Sm/Si(р-типа)	76
2.9	Автоэлектронное изображения Si острия, покрытого 3 нм	
	слоем CaF <sub>2</sub> :Sm. Радиус кривизны острия $r \leq 25$ нм, концен-	
	трация ионов Sm $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0.2 мол.%). Напряжение	
	на игле -1200 В	78
2.10	Автоэлектронное изображения: (a) непокрытой Si иглы,	
	(b) Pt/Ir иглы покрытой 100 нм недопированным слоем	
	$CaF_2$	79
2.11	Возможное применение одноатомного источника электро-	
	нов для спектроскопии с субволновым пространственным	
	разрешением	82

# Список таблиц

$2.1  \text{Oboliciba}  \text{Oal}_2  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $	2.1	Свойства	$CaF_2$														•	•						•					•	6	8
--	-----	----------	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	---	---	---