

На правах рукописи



Павленков Владимир Иванович

**Детерминированные и стохастические процессы  
термостимулированной электронной эмиссии с окисленных  
металлов**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Нижегород - 2006

Работа выполнена на кафедре физического материаловедения  
**ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского»**

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор  
**Перевезенцев Владимир Николаевич**

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук, профессор  
**Богданов Рифкат Ибрагимович**

доктор физико-математических наук, профессор  
**Тетельбаум Давид Иссаакович**

Ведущая организация **ГОУ ВПО ««МАТИ» - Российский государственный  
технологический университет им. К.Э.Циолковского»**

Защита состоится 22 ноября 2006 г. в 14.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном  
университете им. Н.И.Лобачевского по адресу:  
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
ННГУ им. Н.И.Лобачевского и на сайте [www.unn.ru](http://www.unn.ru)

Автореферат разослан “20” октября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212. 166.01 при ННГУ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



А.И.Машин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Электронная система поверхностных слоёв твердых тел во многих случаях определяет рабочие характеристики технических устройств, например, катализаторов, электродов, зондов наномикроскопии. Контроль состояния поверхности важен при решении задач микроэлектроники, эмиссионной электроники, порошковой металлургии. Одним из средств неразрушающего контроля поверхности является метод термостимулированной электронной эмиссии (ТСЭЭ) [1]. Слабость воздействия, оказываемого на образец при измерении ТСЭЭ (низкие температуры стимуляции, малая величина эмиссионного тока), делают этот метод перспективным для исследования неравновесных состояний поверхности. В ряде случаев (фазовые переходы, пластическая деформация, разрушение) стимулированная электронная эмиссия отражает характер и интенсивность процессов, происходящих не только на самой поверхности твердого тела, но и в его объёме.

Однако на практике ТСЭЭ часто используется для получения только качественных характеристик состояния поверхности, изменяющейся в результате какого-либо воздействия (облучения, химической или механической обработки), или как индикатор процессов, протекающих в твердых телах. Одна из причин такого положения - недостаточно разработанная теория явления ТСЭЭ.

Использовавшееся рядом авторов для описания кинетики ТСЭЭ уравнение мономолекулярных реакций не учитывает возможность захвата электронов ловушками из зоны проводимости, а уравнения Блохинцева [2] рассматривалась только в линейном приближении, хотя в ряде практически важных случаев их нелинейные свойства являются определяющими, например, при изучении неоднородных материалов. Не рассматривалась возможность описания ТСЭЭ с помощью моделей Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра [3], стохастические варианты которых позволяют исследовать поведение функции плотности вероятности флуктуирующих величин к которым, в частности, относятся плотность эмиссионного тока и концентрация свободных электронов в окисном слое металла. Таким образом, информационные возможности метода ТСЭЭ далеко не исчерпаны.

Поэтому является актуальным исследование нелинейного приближения системы кинетических уравнений ТСЭЭ и разработка на его основе способов определения количественных характеристик поверхностных окислов металлов (концентрации точечных дефектов, их энергетического спектра, электронного сродства и т.д.) по результатам измерений эмиссионного тока как интегральной характеристики поверхности. Так же актуально изучение закономерностей распределения плотности эмиссионного тока на поверхности образцов с позиций стохастических моделей Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра [3], позволяющих исследовать

индуцированные шумом переходы в электронной системе окисного полупроводника.

Из сказанного следует, что тема диссертационной работы представляет интерес, как для практического использования её результатов, так и с точки зрения дальнейшего развития теории ТСЭЭ.

**Цель настоящей работы** заключалась в следующем.

1. На основе нелинейного приближения детерминированных кинетических уравнений Блохинцева для ТСЭЭ, разработать методику определения глубины электронных ловушек  $\epsilon$ , электронного сродства полупроводника  $\chi$ , концентрации электронных ловушек  $v_1$  и начальной концентрации заполненных электронных ловушек  $v_0$  в окисных слоях металлов.

2. Исследовать вероятностные характеристики ТСЭЭ, установить их связь с состоянием электронной системы окисного полупроводника и интенсивностью процессов (структурных изменений) происходящих в объёме металла.

Для достижения сформулированных целей решались следующие **задачи**.

1. Сконструировать и изготовить установку для измерения интегрального потока эмитирующих электронов и получения электронного изображения достаточно большой площади поверхности образца позволяющего проводить вероятностные исследования плотности эмиссионного тока.
2. На основе решения нелинейного квазистационарного приближения кинетических уравнений ТСЭЭ разработать методику расчёта характеристик электронной системы окисных полупроводников на поверхности металла по параметрам экспериментально определяемой зависимости эмиссионного тока от температуры.
3. Рассмотреть возможность теоретического описания ТСЭЭ с помощью детерминированных уравнений Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра.
4. Рассмотреть возможность теоретического описания явления ТСЭЭ как неравновесного процесса, протекающего во флуктуирующей среде с помощью стохастических моделей Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра, а также установить влияние диффузии точечных дефектов из металла в окисел на параметры ТСЭЭ.
5. Провести экспериментальное обоснование предложенной теории на образцах различных материалов: как ранее исследовавшихся методом ТСЭЭ (технически чистые медь и алюминий), так и новых. Поскольку возможность исследования неравновесных состояний является преимуществом ТСЭЭ, для исследования выбран сильно неравновесный, в виду особенностей производства, материал ФНС-5 (фильтровальный материал из нержавеющей стали X18H15-2), имеющий широкое применение в технике.

**Научная новизна полученных результатов.** В диссертационной работе сконструирована и изготовлена установка, позволяющая визуализировать ТСЭЭ с поверхности образцов, имеющих сильно развитый рельеф, и измерять как полный поток эмитирующих электронов, так и его пространственное распределение на участках поверхности площадью  $\sim 1 \text{ см}^2$ , в том числе в процессе деформации образца растяжением. С помощью установки впервые экспериментально установлен вид функции плотности вероятности (ФПВ) для эмиссионного тока с поверхности образца и обнаружена его зависимость от температуры.

Впервые для описания ТСЭЭ использовано нелинейное квазистационарное для концентрации свободных электронов приближение системы кинетических уравнений Блохинцева, на основании которого, предложена методика расчёта характеристик поверхностного окисного слоя: положения энергетического уровня электронных ловушек (ЭЛ) в запрещенной зоне относительно дна зоны проводимости, электронного сродства в зоне проводимости, концентрации заполненных и пустых ЭЛ, степень компенсации окисного полупроводника, частотные параметры уравнений Блохинцева.

Для моделирования ТСЭЭ впервые применены уравнения Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра в детерминированной форме и показана их взаимосвязь с квазистационарным приближением системы уравнений Блохинцева. На основе анализа детерминированного уравнения Ферхюльста определено условие перехода окисного слоя из непроводящего в проводящее состояние, а также условие изменения режима эмиссии: послеэмиссия, рост ТСЭЭ с образованием максимума.

Для объяснения изменения вида ФПВ для эмиссионного тока с поверхности, впервые применены уравнения Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра в стохастической форме. На основании анализа стохастической модели Арнольда-Хорстхемке-Лефевра показана возможность существования в окисном слое металла бистабильного состояния системы заполненных ЭЛ. Теоретически обнаружено влияние диффузии точечных дефектов из объёма металла в окисел на переход указанной системы из бистабильного в моностабильное состояние.

#### **Практическая ценность выполненной работы.**

Разработана методика определения с помощью ТСЭЭ характеристик окисных полупроводников: положения энергетического уровня ЭЛ, электронного сродства в зоне проводимости, концентрации ЭЛ, в том числе, когда пространственная неоднородность и сложный рельеф поверхности не позволяют сделать это другими методами.

В прикладном плане предложенная методика может быть использована для оценки состояния поверхности катализаторов, в том числе пористых, относительно их каталитической активности; для контроля за состоянием поверхности высокочистых веществ (окислов), в том числе находящихся в мелкодисперсном состоянии.

### **На защиту выносятся:**

1. Описание процесса термостимулированной электронной эмиссии с помощью нелинейного квазистационарного приближения системы кинетических уравнений Блохинцева, а так же уравнений Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Лефевра в детерминированной и стохастической формах.
2. Методика расчёта характеристик окисного полупроводника (концентрации электронных ловушек, положения энергетического уровня электронных ловушек относительно дна зоны проводимости, электронного сродства) по экспериментальной зависимости плотности эмиссионного тока от температуры.
3. Конструкция установки, позволяющей измерять пространственное распределение плотности тока термостимулированной электронной эмиссии с поверхностей, в том числе имеющих развитый рельеф.
4. Результаты определения параметров интегральной темновой термостимулированной электронной эмиссии с окисного слоя материала ФНС-5 и температурная зависимость вида функции плотности вероятности для эмиссионного тока с поверхности образца.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты, полученные в диссертации, отражены в 11 научных публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых изданиях: журналах Письма в журнал технической физики и Поверхность.

Результаты работы докладывались на нескольких научных и научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня:

- Всесоюзная конференция «Поверхности раздела, структурные дефекты и свойства металлов и сплавов» (г. Череповец, 1988 г.)
- Всесоюзная конференция «Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия» (г. Львов, 1989 г.)
- XLII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Калуга, 2004 г.)
- XXXV международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. (г. Москва, 2005 г.)

Некоторые виды работ проведены на кафедре теоретической физики ННГПУ.

### **Структура и объем диссертационной работы**

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения. Она изложена на 160 страницах и содержит 64 рисунка, 6 таблиц и список литературы из 120 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** работы приводится обоснование её актуальности, сформулированы цель, задачи работы и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор литературы об особенностях ТСЭЭ с различных материалов при разных способах возбуждения их поверхности, а также о методах регистрации стимулированной электронной эмиссии. Анализ имеющейся литературы показал, что в полученных на основе кинетического уравнения мономолекулярных реакций формулах для расчёта параметров ТСЭЭ не рассматриваются: 1) возможность эмиссии электронов из зоны проводимости (влияние электронного средства полупроводника  $\chi$  учитывается только в случае эмиссии непосредственно из ловушек в вакуум); 2) возможность захвата ловушками электронов из зоны проводимости. Используемая для описания ТСЭЭ модель на основе системы нелинейных дифференциальных уравнений Блохинцева изучена только в линейном приближении, что ограничивает область её применимости и информативные возможности.

В рассмотренной литературе в основном приводятся результаты исследований интегральных характеристик ТСЭЭ, вероятностные закономерности распределения плотности эмиссионного тока по поверхности окисла изучены не достаточно. В существующих моделях ТСЭЭ не учитывается действие мультипликативного шума на электронную систему окисного полупроводника, которое при определённых условиях способно инициировать нелинейные эффекты. Решение этих проблем расширило бы возможности определения количественных характеристик электронной системы окисных полупроводников методом ТСЭЭ.

**Во второй главе** описана установка для исследования окисленной поверхности металлов и сплавов методом ТСЭЭ, разработанная на базе серийной установки ИМАШ 20-78, в конструкцию которой добавлены: специальный нагревательный элемент, блок визуализации на основе микроканальных пластин (МКП-34) и люминесцирующего экрана, а также блоки регистрации сигнала. Коэффициент усиления блока визуализации по току  $\sim 10^7$ , разрешение  $\sim 1,3$  лин./мм. Полученное на экране изображение сканируется микрообъективом, световой поток с которого поступает на фотоэлектронный умножитель. Конструкцией установки предусмотрена возможность без нарушения вакуума идентифицировать источники электронной эмиссии, визуализированные на люминесцентном экране, с элементами структуры или микрорельефа образца.

Измерения ТСЭЭ проводились в вакууме при давлении  $\sim 10^{-3}$  Па. Нагрев образца осуществлялся со скоростью 10-95 град/мин. до температуры не более  $450^{\circ}\text{C}$ . Погрешность измерения температуры образца при нагреве составляла не более  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ . Сканирование изображения производилось со скоростью 0,2-2 мм/с и амплитудой – 10-15 мм, механическое нагружение (растяжение) образцов - со скоростью 30-100 мм/час.

**В третьей главе** представлены результаты исследования методом ТСЭЭ окисленной поверхности технически чистых меди и алюминия, а также материала ФНС-5, который имеет сильно развитый рельеф и, в силу особенностей производства,

неоднородную окисленную поверхность с высокой концентрацией точечных дефектов, что делает его эмиссионно-активным при термостимуляции.

Обнаружено, что при стимуляции со скоростью 10 град/мин эмиссионный ток с поверхности ФНС-5, находящейся в исходном состоянии, имеет от одного до трёх максимумов (рис.1) в следующих интервалах температур: 1-й - 150–160<sup>0</sup>С; 2-й - 214-232<sup>0</sup>С; 3-й - 304-328<sup>0</sup>С. Высоты максимумов относятся в среднем как 1:1,5:3, соответственно. Первый максимум наблюдался примерно у 20% испытанных образцов, второй - у 40%, третий - у 100%.

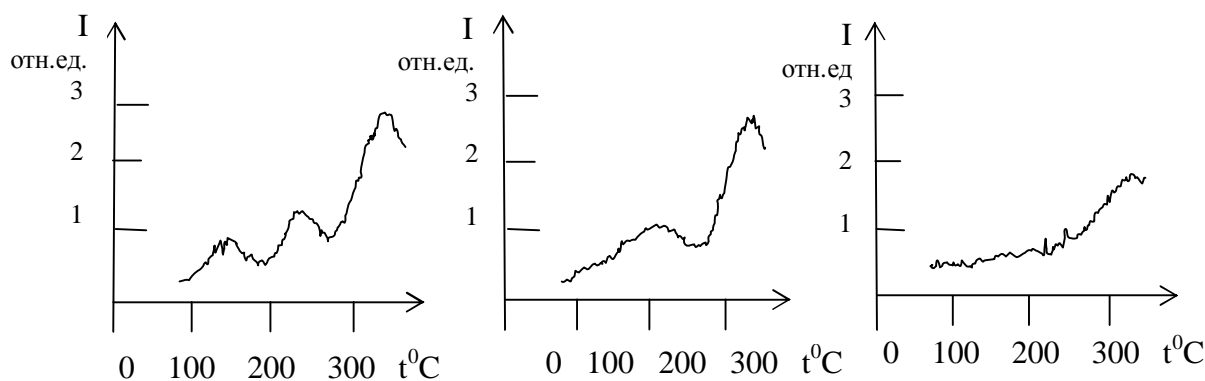


Рис.1

При исследовании окисной плёнки образцов с помощью металлографического микроскопа в плоскополяризованном свете обнаружена её неоднородность, проявлявшаяся в различии интерференционных цветов. На 5-7% видимой площади поверхности наблюдался сине-зелёный цвет, 15-18% - оранжевый, на 75-80% площади поверхности интерференция не наблюдалась.

При увеличении скорости нагрева происходило увеличение высоты максимумов эмиссионного тока и смещение их в сторону высоких температур. Среднее положение 3-го максимума на температурной оси соответствовало 310<sup>0</sup>С при скорости нагрева 10 град/мин, 345<sup>0</sup>С при 27 град/мин и 401<sup>0</sup>С при 92 град/мин. Отношение их высот составило 1:1,2:1,6 соответственно.

Для выявления зависимости параметров ТСЭЭ от способа механического воздействия на поверхность ФНС-5, проведены испытания и получены следующие результаты.

1) Часть поверхности образца шлифовались на воздухе плоской стальной щеткой, а часть, для сравнения, оставалась в исходном состоянии. При измерении ТСЭЭ в режиме сканирования изображения образца, обнаружено, что эмиссионный ток со шлифованной части образца при температурах 110-200<sup>0</sup>С был ниже, 220-260<sup>0</sup>С - выше, и при 285-310<sup>0</sup>С – вновь ниже тока с поверхности, оставшейся в исходном состоянии. Типичный вид полученных сканограмм представлен на рис. 2.

Сделан вывод, что за возникновение 3-го максимума ответственен старый окисный слой, не дающий интерференционных цветов в плоскополяризованном свете. За



образование 2-го максимума ответственен новый окисел, образовавшийся на месте срезанных при шлифовке выступов и дающий оранжевый интерференционный цвет. В новом окисле источниками электронов могут служить хемосорбционные центры, концентрация которых в старом окисле уже невелика вследствие диффузии и протекания химических реакций окисления. Часть вновь образовавшихся в процессе деформационного возбуждения электронных ловушек опустошается сразу же, вследствие локального нагрева при шлифовке, поэтому интенсивность эмиссии с некоторых обработанных участков поверхности не велика. Можно предположить, что за возникновение 1-го максимума ответственны участки окисленной поверхности с наиболее тонкой плёнкой, дающей сине-зелёный интерференционный цвет.

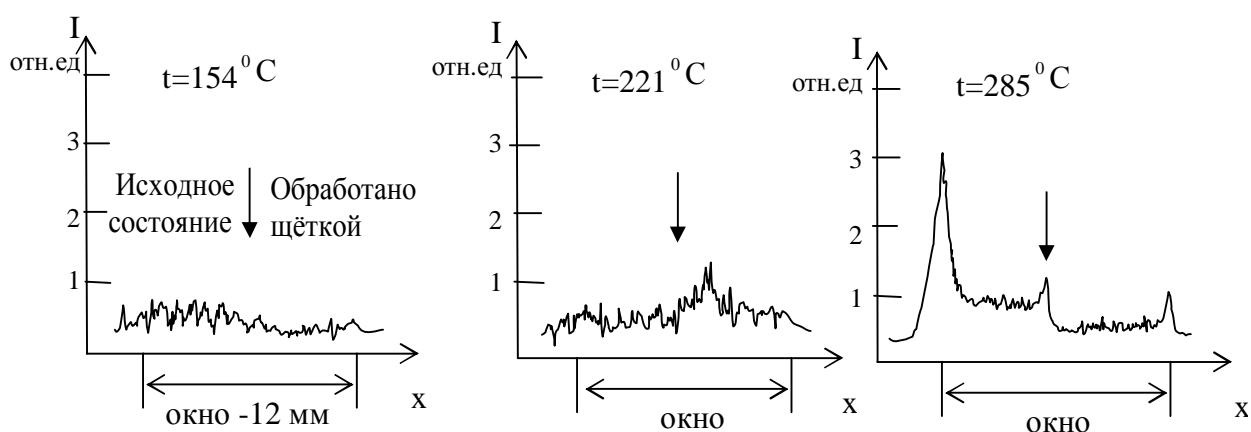


Рис.2

2) Образцы деформировались в вакууме растяжением с постоянной скоростью 50 мм/час с последующим измерением ТСЭЭ. В этом случае заметного увеличения эмиссионной активности образца не обнаружено, что объясняется малой пластичностью образцов ФНС-5.

3) Образцы нагревались в вакууме до температуры максимума ТСЭЭ, которая затем стабилизировалась. После стабилизации температуры, наблюдался экспоненциального вида спад эмиссионного тока со временем до фоновых значений. После этого образец деформировался растяжением до разрушения при параллельном измерении эмиссии. Лишь в момент разрушения образца отмечено кратковременное возникновение эмиссионного тока. Это объясняется малой пластичностью и пористым строением образцов ФНС-5, в результате чего большинство эмитированных в процессе деформации электронов, осаждались на внутренние поверхности пор и стенки трещин в толстом поверхностном окисле.

4) Образцы перед измерением ТСЭЭ деформировались на воздухе вдавливанием стального шара или холодным прокатом. При этом в местах пластической деформации почти полностью разрушался имевшийся окисный слой и возникал новый, дававший оранжевый интерференционный цвет. В результате этого при измерении ТСЭЭ в режиме

сканирования (скорость нагрева 27 град/мин.) обнаружено увеличение, по сравнению с исходной поверхностью, интенсивности эмиссии с участков, подвергшихся пластической деформации в диапазоне температур 200-340<sup>0</sup>С (вдавливание шара – рис.3а) и 230–370<sup>0</sup>С (холодный прокат - рис.3б). На основании сканограмм построены усреднённые по 10-и участкам поверхности образца температурные зависимости эмиссионного тока для прокатанной поверхности образца (рис.4, график б) и поверхности того же образца, в исходном состоянии (рис.4, график а). На деформированном участке поверхности обнаружено увеличение высоты максимума эмиссионного тока и смещение его в область низких температур.

Трёхкратные измерения ТСЭЭ одного и того же образца ФНС-5 показали, что

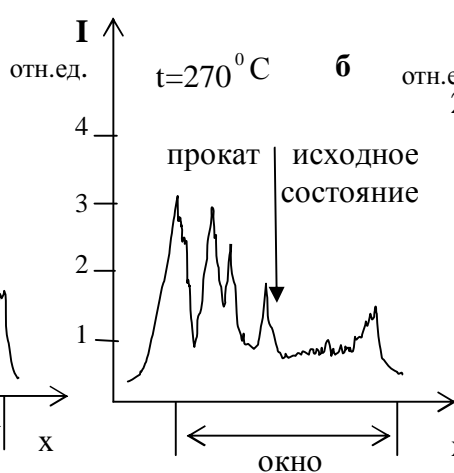
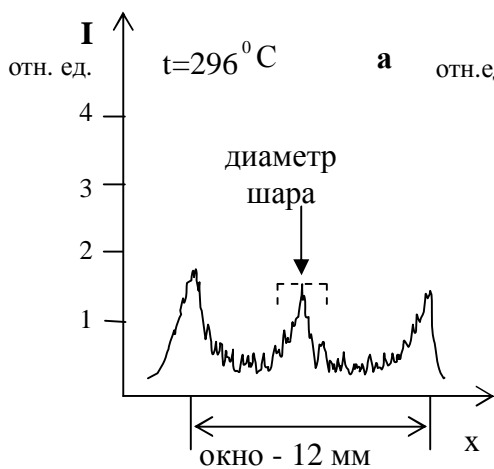


Рис.3

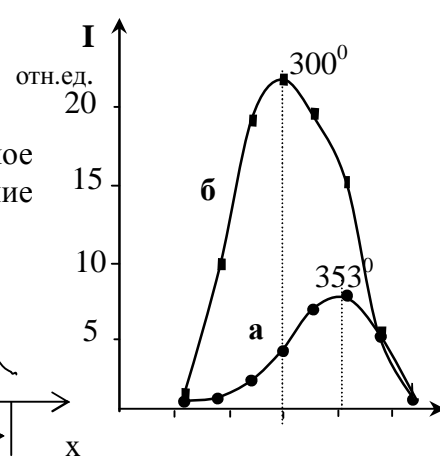
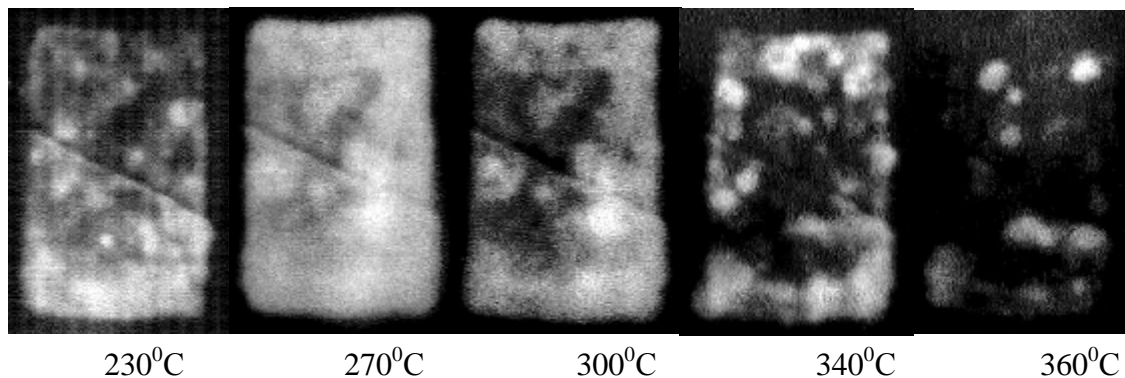


Рис.4

каждый раз при последующем нагреве со скоростью 10 град/мин высота максимума эмиссионного тока уменьшалась примерно в два раза. Это означает, что в процессе измерения ТСЭЭ теряет электроны только часть ловушек.

Для сопоставления результатов расчёта характеристик электронной системы поверхностных окислов предложенным в данной работе способом с результатами, полученными ранее другими авторами, проведено измерение ТСЭЭ с окисленных поверхностей технически чистых меди и алюминия.

Визуализация ТСЭЭ с исходной поверхности образца ФНС-5 показала (рис.5), что



с

Рис.5

ростом температуры сложным образом изменялись, как площадь эмиссионно-активных участков поверхности, так и интенсивность электронной эмиссии с них.

Сканированием изображения поверхности образца ФНС-5 вдоль произвольно выбранной оси  $x$ , получены экспериментальные зависимости плотности эмиссионного тока от координаты  $j(x)$  при различных температурах. На основании таких измерений, построены распределения площади поверхности образца по величине плотности эмиссионного тока, в пределе соответствующие ФПВ  $p(j)$ . Обнаружено, что на протяжении процесса термостимуляции, вид распределения  $p(j)$  по поверхности образца имеет три характерных, сменяющих друг друга типа, показанных на рис.6. С ростом температуры происходит изменение вида распределения  $p(j)$  от  $\delta$ -образного к гиперболообразному и далее, через распределение с двумя максимумами, к

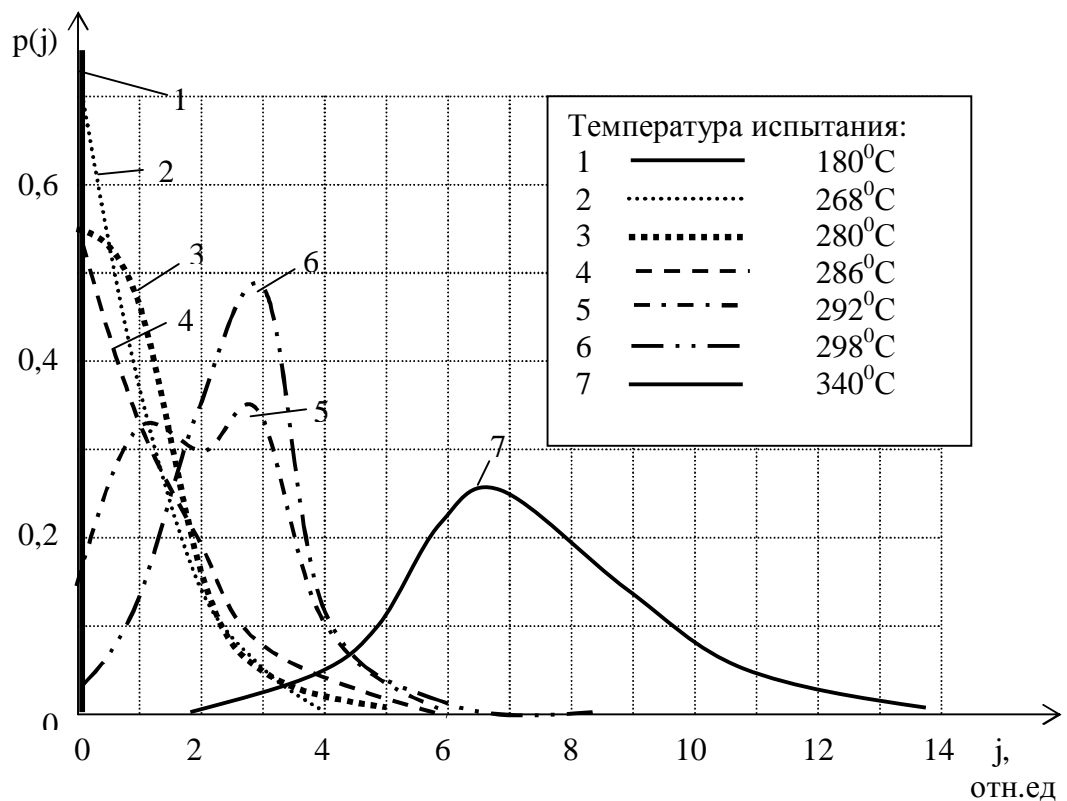


Рис.6

колоколообразному, что является характерной особенностью неравновесных процессов, протекающих в присутствии мультипликативного шума [3]. В условиях квазиравновесия системы свободных электронов окисла, в некоторый момент времени распределение плотности эмиссионного тока по всей поверхности образца эквивалентно распределению плотности эмиссионного тока во времени с некоторого малого участка поверхности.

С целью установления чувствительности ТСЭЭ к диффузии точечных дефектов в окисный слой, проведены измерения эмиссионного тока с образцов магния при циклическом кручении с частотой нагружения 3 Гц и амплитудой деформации 1,6%. На рис.7 представлены усреднённые результаты испытаний 10-и магниевых образцов.

Производилось параллельное измерение темновой электронной эмиссии  $I$  (а), относительного механического момента  $M/M_0$  (б) и относительного изменения электрического сопротивления  $\Delta R/R_0$  (в).

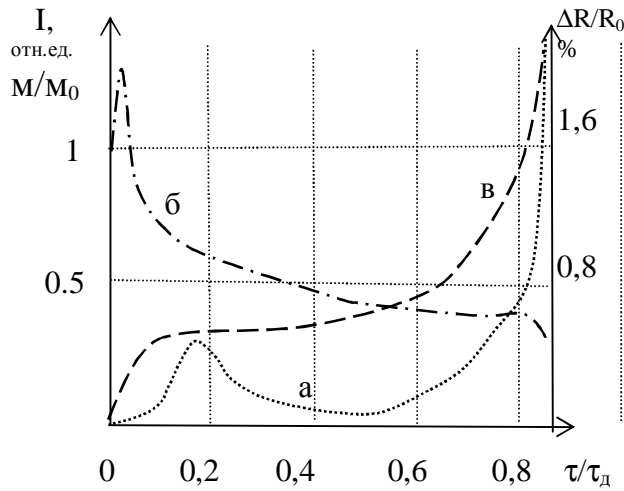


Рис.7.

является выход на поверхность точечных дефектов, образовавшихся в объёме образца за период  $0,1\tau_d$ . Рост электронной эмиссии, начинающийся с момента времени  $0,6\tau_d$  и сопровождающийся ростом электросопротивления при уменьшении механического момента, является следствием развития процесса разрушения и появления микротрещин.

Таким образом, диффузия заряженных точечных дефектов из объёма образца может существенно влиять на величину эмиссионного тока и, следовательно, на вид ФПВ для эмиссионного тока с поверхности образца.

**В четвертой главе** на основе нелинейного квазистационарного для концентрации свободных электронов  $N$  приближения кинетических уравнений Блохинцева рассмотрена модель ТСЭЭ с окисленной поверхности металлов, представляющей собой полупроводник, имеющий ЭЛ в запрещенной зоне.

При отсутствии диффузии ЭЛ и инжекции электронов из металла в окисел, система уравнений, описывающих ТСЭЭ, записывается следующим образом:

$$\dot{N} = p\nu - A_1(\nu_1 - \nu)N - A_2N \quad (1)$$

$$\dot{\nu} = -p\nu + A_1(\nu_1 - \nu)N \quad (2)$$

$$J = LA_2N \quad (3)$$

Здесь  $\nu$  – концентрация заполненных ЭЛ,  $\nu_1$  – суммарная плотность ЭЛ (пустых и заполненных),  $p$  – вероятность термической ионизации ЭЛ (частота выхода электрона из ловушки),  $A_1$  – вероятность захвата свободной ловушкой электрона,  $A_2$  – вероятность эмиссии электрона из зоны проводимости в вакуум (частота выхода электрона в вакуум);  $L$  – толщина эмитирующего слоя;  $J$  – плотность эмиссионного тока с поверхности окисла

(число электронов, эмитирующих за единицу времени с единицы поверхности). Все коэффициенты при  $N$  и  $v$  постоянны.

Найдены решения системы уравнений (1) и (2) в следующих приближениях.

1) **В нестационарном приближении** система может быть решена аналитически при возможности пренебрежения процессом захвата электронов ловушками по сравнению с эмиссией электронов в вакуум. Получены выражения для  $N(T)$ ,  $v(T)$ ,  $J(T)$ . Показано, что положение максимума функции  $J(T)$  на температурной оси при условии  $\varepsilon > \chi$  определяется величиной  $\varepsilon$  (положением энергетического уровня ЭЛ относительно дна зоны проводимости окисного полупроводника), а в случае  $\varepsilon < \chi$  - величиной  $\chi$  (электронным средством полупроводника). Вид функции  $J(T)$  качественно совпадает с наблюдавшимся экспериментально.

2) **Квазистационарное приближение для плотности свободных электронов.** Показано, что в случае  $dN/dt=0$  при  $v \ll v_1$ , с учётом постоянства скорости нагрева  $b=dT/dt=const$ , система уравнений (1) и (2), сводится к уравнению Бернулли с переменными коэффициентами, зависящими от температуры  $T$ :

$$\frac{dv}{dT}b = -A_2Bv - \frac{A_1A_2}{\rho}B^2v^2, \quad (4)$$

где  $B = \rho(A_1v_1 + A_2)^{-1}$ . На основании аналитического решения уравнения (4), найдены выражения для  $N(T)$ ,  $v(T)$ ,  $J(T)$  и рассмотрены следующие случаи.

а) *Случай пренебрежимо малого значения  $A_1v_1$  по сравнению с  $A_2$ .* Получена оценка температуры, при которой на практике возможна регистрация ТССЭ, в зависимости от значения  $\varepsilon$ . Численными методами установлено, что связь между  $\varepsilon$  и температурой максимума эмиссионного тока  $T_M$  аппроксимируется линейной зависимостью:  $\varepsilon(T_M) \approx \alpha_0 k T_M$ , где  $\alpha_0$  - безразмерный коэффициент равный 24,7 при скорости нагрева  $b=0,45$  град/с и 23,6 при  $b=0,17$  град/с, что соответствует наблюдавшемуся в экспериментах смещению максимумов тока в зависимости от скорости нагрева. Полученное выражение практически совпадает с известным соотношением  $\varepsilon \approx 25kT_M$ , ранее полученным рядом авторов на основе уравнения мономолекулярных реакций.

Получена система алгебраических уравнений, включающих экспериментально определяемые параметры:  $J_{II}/J_M$  и  $J'_{II}/J_{II}$ , где  $J_M$ ,  $J_{II}$  - плотность эмиссионного тока в максимуме и точка перегиба соответственно,  $J'_{II}$  - значение производной плотности тока по температуре в точке перегиба. Численное решение системы уравнений позволяет определить  $\varepsilon$  и  $\chi$ . Для поверхностного окисла технически чистой меди получены значения  $\varepsilon=(1,16 \pm 0,05)$ эВ,  $\chi=(0,41 \pm 0,05)$ эВ, технически чистого алюминия -  $\varepsilon=(0,90 \pm 0,05)$ эВ,  $\chi=(0,26 \pm 0,05)$ эВ, материала ФНС-5 -  $\varepsilon=(1,19 \pm 0,04)$ эВ,  $\chi=(1,06 \pm 0,04)$ эВ (Табл.1).

б) *Случай  $A_1 n_1 \ll A_2$* . На основе (1), (2) и (4), получена система алгебраических трансцендентных уравнений с экспериментально определяемыми параметрами  $J_i' / J_i$ ,  $J_i / J_M$  и  $T_i / T_M$ , численное решение которой позволяет определить следующие характеристики окисла:  $\epsilon$ ,  $\chi$  и  $a_0 = v_1 \sigma_0 \sqrt{2km^{-1}} / a_2$ , где  $\sigma_0$  – эффективное сечение захвата ЭЛ,  $m$  – эффективная масса электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $a_2$  – коэффициент пропорциональности, входящий в  $A_2$ . Для материала ФНС-5 получены результаты:  $\chi = (1,15 \pm 0,05) \text{ эВ}$ ,  $\epsilon = (1,19 \pm 0,04) \text{ эВ}$ ,  $a_0 = 10^{-9} \text{ К}^{1/2}$ .

в) *Случай  $A_1 n_1 \gg A_2$* . Получены выражения для расчёта величины  $\epsilon + \chi$  и  $a_0$ . Для окисла материала ФНС-5 вычислено:  $\epsilon + \chi = 0,63 \text{ эВ}$ ,  $a_0 = 10^{-3} \text{ К}^{1/2}$ . Построение графика  $J(T)$  с использованием этих данных даёт не совпадающее с экспериментальным положение максимума эмиссионного тока, что говорит о невыполнимости приближения  $A_1 v_1 \gg A_2$  для окисла материала ФНС-5.

### 3) *Квазистационарное приближение для плотности заполненных ловушек.*

В случае  $\dot{v} = 0$ , система уравнений (1), (2) сводится к уравнению:

$$\frac{dN}{dT} = -\frac{A_2}{b} N, \quad (5)$$

в результате решения которого получены выражения  $N(T)$  и  $J(T)$ , на основе которых составлена система алгебраических уравнений, позволяющая определить величину  $\chi$  и  $a_2$  (Табл.1)

Для материала ФНС-5, приближения 2) и 3) дают близкие значения  $\chi$  (Табл.1), что говорит о возможности их одновременного выполнения.

С точки зрения приближения 3), наличие трёх эмиссионных максимумов при испытании ФНС-5, говорит о том, что его поверхность неоднородна, и зависимость  $J(T)$  можно представить как сумму токов с трёх различных по эмиссионным свойствам участков поверхности.

ТАБЛИЦА 1

Номер максимума $J(T)$	$b$ К/с	$T_M$ К	$T_{II}$ К	$a_2$ 1/Кс	$\chi$ , эВ приближение 3)	$\chi$ , эВ приближение 2)	$\epsilon$ , эВ приближение 2)
первый	0,17	420	406	$2,17 \cdot 10^7$	0,99	1,07	0,83
второй	0,17	495	469	$2,36 \cdot 10^2$	0,71	0,56	1,01
третий	0,17	596	570	$2,91 \cdot 10^7$	1,43	1,17	1,21

Вследствие способности Fe, являющегося основным компонентом материала ФНС-5, проявлять различную валентность стационарно существуют доли точечных дефектов с различной валентностью, что позволяет рассматривать окисную плёнку ФНС-5 как компенсированный полупроводник, в котором роль доноров (ЭЛ) могут играть вакансии, а акцепторов – межузельные атомы металла. Степень компенсации окисного

полупроводника может быть получена из выражения  $K = 1 - v_0/v_1$ , где  $v_0$  – начальная концентрация заполненных ЭЛ. Концентрации ловушек  $v_1$ ,  $v_0$  находятся из выражений  $J(T)$ , записанных для приближения 2). Для ФНС-5 вычислены следующие значения:  $K=0,987$ ,  $v_1=(1,2\pm 0,6)10^{20} \text{ м}^{-3}$  и  $v_0=(1,5\pm 0,5)10^{18} \text{ м}^{-3}$ .

Расчёт значений  $\chi$  и  $\varepsilon$  после пластической деформации материала ФНС-5, приведшей к образованию нового окисла, в приближении 2) и при условии  $A_1 v_1 \ll A_2$ , показал уменьшение глубины ловушек  $\varepsilon$  примерно на 0,09 эВ, а  $\chi$  - на 0,33 эВ.

**В пятой главе** рассмотрена возможность описания ТСЭЭ с помощью детерминированных моделей Ферхюльста и Арнольда-Хорстхемке-Левефра и их стохастических аналогов, с целью объяснения экспериментально наблюдавшихся закономерностей распределения плотности эмиссионного тока по поверхности образца и установления их связи с состоянием электронной системы окисного полупроводника.

В случае приближения 2) и постоянства скорости нагрева, система уравнений (1) и (2) приводится к виду, соответствующему уравнению Ферхюльста:

$$\frac{dN}{d\theta_N} = \lambda_1 N - N^2 \quad (6)$$

$$\frac{dJ}{d\theta_J} = \lambda_2 J - J^2 \quad (7)$$

Здесь  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  параметры, характеризующие среду, с которой взаимодействует система электронов (локализованных ловушками и делокализованных) при термостимуляции,  $\theta_N$ ,  $\theta_J$  - перенормированная температура.

При  $\lambda_{1,2} < 0$  уравнения (6) и (7) допускают только одно стационарное решение  $N=0$ ,  $J=0$  которое устойчиво. При  $\lambda_{1,2} > 0$ , уравнения (6) и (7) имеют два стационарных решения: неустойчивое  $N=0$ ,  $J=0$  и устойчивое  $N=\lambda_1$ ,  $J=\lambda_2$ .

Поэтому условие  $\lambda_1 > 0$ , может рассматриваться как условие существования стационарного состояния проводимости у окисного полупроводника за счёт делокализованных электронов.  $\lambda_2$  в уравнении (7) является параметром, управляющим режимами ТСЭЭ. При  $b=0$  (постоянная температура)  $\lambda_2 < 0$ , что соответствует экспоненциальному затуханию эмиссии (послеэмиссия). При  $b > 0$  параметр  $\lambda_2 > 0$ , что соответствует росту и образованию максимума эмиссионного тока.

Для учёта флуктуаций уравнения (6) и (7) записываются в стохастической форме, параметр  $\lambda$  заменяется случайным стационарным процессом  $\lambda_t = \lambda_{1,2} + \sigma \zeta_t$ , где  $\lambda_{1,2}$  - среднее значение параметра,  $\zeta_t$  - внешний квазибелый шум, имеющий нулевое среднее значение и интенсивность  $\sigma^2$ . Стохастической форме уравнения Ферхюльста сопоставлено уравнение Фоккера-Планка [3] для функции плотности вероятности  $p(j,t)$  и найдено его стационарное решение, описывающее вид ФПВ для эмиссионного тока при различных

температурах, наблюдавшийся экспериментально (рис. б). При  $\lambda < 0$  это распределение является  $\delta$ -функцией и соответствует тому, что ноль – единственное значение  $x$  (кривая 1 на рис.б). При промежуточных значениях температур  $0 \leq \lambda$  и  $p(j)$  является распределением Пуассона. Если  $0 \leq \lambda < \sigma^2/2$ , то ноль по-прежнему является наиболее вероятным, но уже не единственным значением  $j$  (кривые 2, 3, 4 на рис.б). Такой вид распределения соответствует локально-проводящему состоянию поверхностного окисла. Если  $\lambda > \sigma^2/2$  - распределение  $p(j)$  принимает колоколообразный вид – соответствующий тому, что наиболее вероятным является значение  $j$  не равное нулю (кривые 6, 7 на рис.б). Такое распределение соответствует переходу в проводящее состояние всего окисного слоя.

Возможность применения стационарного решения уравнения Ферхюльста к температурному диапазону вблизи максимума эмиссионного тока обусловлена квазистационарным поведением в этом диапазоне, как самого тока, так и  $\lambda_2$ .

Изменение соотношения между  $\lambda$  и  $\sigma^2$  с ростом температуры определяется природой генерационно-рекомбинационного шума в окисном слое, интенсивность которого пропорциональна концентрации  $v_1$  ЭЛ, роль которых могут выполнять кислородные вакансии. Концентрация  $v_1$  в поверхностном окисле выше равновесной вследствие диффузии кислорода внутрь металла, что эквивалентно диффузии кислородной вакансии из металла в оксид. Вследствие этого, даже при невысокой температуре стимуляции становится существенным процесс отжига, приводящий к уменьшению концентрации вакансий и уменьшению интенсивности шума.

Для учёта процесса диффузии точечных дефектов в окисный слой из объёма металла, уравнение (1), модифицировано следующим образом:

$$\dot{v} = -pv + A_1(v_1 - v)N + A_4v_M, \quad (8)$$

Здесь  $A_4$  - вероятность перехода точечных дефектов из металла в окисел;  $v_M$  – концентрация точечных дефектов в металле.

Показано, что в квазистационарном для  $N$  случае при  $A_2 \gg A_1(v_1 - v)$ , уравнение (8) сводится к модели Арнольда-Хорстхемке-Лефевра:

$$\frac{dv_*}{d\theta} = \alpha - v_* + \lambda_\Gamma v_* (1 - v_*), \quad (9)$$

где  $v_* = v/v_1$ ,  $\lambda_\Gamma = A_1 v_1 / A_2$ ,  $\alpha = A_4 v_M / p v_1$ .

Записанному в стохастической форме уравнению (9), сопоставлено уравнение Фоккера-Планка и найдено его стационарное решение  $p_s(v_*)$ . Показано, что при некоторых  $\sigma^2 \neq 0$  и  $\alpha \neq 0$  функция  $p_s(v_*)$  имеет два максимума, что соответствует возникновению бистабильного состояния системы заполненных ЭЛ. С ростом  $\alpha$ , то есть с преобладанием процесса диффузии ловушек  $A_4 v_M$  над процессом их термоионизации  $p v_1$ ,



бистабильное состояние сменяется на моностабильное с большой вероятностью существования высокой степени заполненности ЭЛ.

### Выводы

1. Разработана и изготовлена установка, позволяющая: производить интегральное измерение тока ТСЭЭ; визуализировать эмиссионно-активные участки поверхности размером  $\sim 1 \text{ см}^2$ , в том числе имеющие сильно развитый рельеф; сканированием изображения измерять пространственное распределение плотности эмиссионного тока, для исследования его вероятностных характеристик.
2. Результаты измерений эмиссионной активности образцов технической чистой меди и алюминия (положение максимумов эмиссионного тока на температурной оси, их сдвиг при изменении скорости нагрева) соответствуют известным литературным данным. Впервые проведены измерения темновой термостимулированной эмиссии образца пористого материала ФНС-5 (сталь X18H15-2), температурная зависимость которой имеет от одного до трёх максимумов, что объясняется существованием на поверхности образца трёх состояний окисла, обнаруженных методом оптической интерферометрии. Подтверждена зависимость положения максимумов эмиссионного тока от скорости нагрева. Установлена чувствительность ТСЭЭ к механической обработке поверхности образца ФНС-5, обусловленная разрушением поверхностного окисного слоя и образованием нового. Полученные экспериментальные результаты не противоречат ранее применявшимся для описания ТСЭЭ моделям. Оригинальными являются результаты экспериментального определения вида функции плотности вероятности эмиссионного тока. Обнаружено, что для материала ФНС-5 она может иметь гиперболический, двугорбый или колоколообразный вид.
3. Впервые система уравнений Блохинцева, описывающая ТСЭЭ в квазистационарном приближении плотности свободных электронов, сведена к уравнению Арнольда-Хорстхемке-Лефевра - при диффузии точечных дефектов из объёма металла в окисел, и к уравнению Ферхюльста - при отсутствии инжекции электронов в зону проводимости полупроводника и диффузии из металла в окисел точечных дефектов. Оба уравнения имеют стохастические варианты.
4. Анализ стохастического варианта уравнения Арнольда-Хорстхемке-Лефевра показывает на возможность существования бистабильного состояния системы локализованных электронов в окисном полупроводнике, а уравнение Ферхюльста указывает на существование моностабильного состояния. Анализ подтвержден измерениями функции плотности вероятности для эмиссионного тока с поверхности, а также численными расчетами.
5. Впервые модель ТСЭЭ окисленного металла, рассмотренная с точки зрения нелинейного приближения системы уравнений Блохинцева, обобщая ранее

использовавшиеся модели, описывает экспериментально наблюдаемое колоколообразное изменение эмиссионного тока с ростом температуры, изменение положения его максимума на температурной оси в зависимости от глубины электронных ловушек  $\epsilon$ , электронного сродства полупроводника  $\chi$ , концентрации точечных дефектов (электронных ловушек)  $\nu_1$  и скорости нагрева  $b$ . На основе численных способов разработана методика определения величин  $\epsilon$ ,  $\chi$ ,  $\nu_1$  и частотных параметров, входящих в кинетические уравнения ТСЭЭ, по экспериментальной зависимости плотности эмиссионного тока от температуры. Получено для поверхностных окислов меди  $\epsilon=(1,16\pm 0,04)\text{эВ}$ ,  $\chi=(0,41\pm 0,05)\text{эВ}$ , алюминия -  $\epsilon=(0,90\pm 0,05)\text{эВ}$ ,  $\chi=(0,26\pm 0,05)\text{эВ}$ , материала ФНС-5 -  $\epsilon=(1,19\pm 0,04)\text{эВ}$ ,  $\chi=(1,15\pm 0,05)\text{эВ}$ ,  $\nu_1=(1,2\pm 0,6)\cdot 10^{20}\text{м}^{-3}$ .

### Цитированная литература

1. Кортон В.С., Слесарев А.И., Рогов В.В. Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки. Киев: Наукова думка, 1986. С.173.
2. Нагорных С.Н., Куров И.Е., Геренрот М.Е. Определение параметров электронных ловушек в кристаллах с помощью ТСЭЭ. Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Свердловск: УПИ, 1980. С.37-40.
3. Horsthemke W., Lefever R. Noise-Induced Transitions. Berlin, Springer, 1984. (Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы: теория и применение в физике, химии и биологии. М: Мир, 1987.С.397.)

### Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Нагорных С.Н Павленков В.И. О возможности определения методом термостимулированной электронной эмиссии параметров электронных ловушек в неоднородных слоях. //Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. Вып.5. С.1-5.
2. Нагорных С.Н Павленков В.И. Визуализация ловушек в окисных полупроводниках с помощью термостимулированной электронной эмиссии. // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. Вып.14. С. 40-44.
3. Нагорных С.Н Павленков В.И. Бифуркация Ферхюльста и уравнения Блохинцева в исследовании распределения электронной стимулированной эмиссии по поверхности окисленного металла. // Поверхность. 2006. №4. С.14-18.
4. Нагорных С.Н Павленков В.И. О существовании бистабильных стационарных состояний концентрации электронных ловушек в поверхностных окислах металлов. // Письма в ЖТФ, 2006. Т.32. Вып.11. С. 6-10.
5. Варнавин С.В., Нагорных С.Н Павленков В.И, Циванюк К.В. Экзоэмиссионная диагностика усталостных повреждений поверхности металлов. Тезисы докладов

- Всесоюзной конференции «Поверхности раздела, структурные дефекты и свойства металлов и сплавов». Череповец, 1988 г. С.48.
6. Павленков В.И., Циванюк К.В., Нагорных С.Н. Устройство визуализации экзоэлектронной эмиссии стимулированной электрическим полем. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия». Львов, 1989 г. С.37.
  7. Циванюк К.В., Павленков В.И., Сидорова А.И., Нагорных С.Н. Экзоэмиссионный анализ разрушения системы металл-покрытие. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия». Львов, 1989 г. С. 38.
  8. Куров И.Е., Циванюк К.В., Жебынев Д.А., Жебынева Н.Ф., Нагорных С.Н., Варнавин С.В., Павленков В.И. Эмиссионный анализ разрушения титановых сплавов. Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия». Львов, 1989 г. С.36.
  9. Варнавин С.В., Нагорных С.Н., Павленков В.И., Репина Г.В., Сысуев Ю.А., Циванюк К.В. Экзоэмиссионный анализ деформационных повреждений металлов. В кн. Физические основы прочности и пластичности. Межвузовский сборник научных трудов. Н.Новгород, НГПИ,1990. С. 121-124.
  10. Лапин Н.И., Нагорных С.Н., Павленков В.И., Цветков А.И. Исследование дефектных поверхностей твердого тела с помощью термостимулированной электронной эмиссии. Тезисы докладов XLII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» 26-29 мая 2004 г. Калуга. С.105-106.
  11. Нагорных С.Н., Павленков В.И. Бифуркация Ферхюльста и уравнения Блохинцева в исследовании распределения электронной стимулированной эмиссии по поверхности окисленного металла. Тезисы докладов XXXV международной конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. (Москва 31мая – 2 июня 2005 г.), МГУ. С. 123.