

УДК 541.123

Интерпретация результатов измерений разными методами на наноуровне

Гречихин Л. И.

Белорусская государственная академия связи, Минск, Белоруссия

Шмермбек Ю

Берлинский технический университет, кафедра физики, Берлин, Германия

Проведен анализ получаемых результатов с применением рентгеноструктурного метода, сканирующих электронных, нейтронных, атомно-силовых и туннельных микроскопов. Атомно-силовые микроскопы позволяют качественно представить структуру кристаллической поверхности. Сканирующий туннельный микроскоп позволяет отображать структуру электронного облака над поверхностью кристалла. На этой основе идентифицирует частицы, которые формируют кластерные образования в кристалле, и как они взаимодействуют друг с другом.

Ключевые слова: наноматериалы, энергия связи, сканирующие микроскопы, кристаллическая поверхность, кластерные образования

Interpretation of observed datas by different methods on a nanolevel

Gretchikhin Leonid. I., Shmermberr Julia

The analysis of the received result with application method the scanning electronic microscopes is carried out. Atomic-powered microscopes allow to present qualitatively structure a crystal surface. The scanning tunnel microscope displays structure of an electron atmosphere over a crystal surface. On this basis identify particles which form cluster educations in a crystal and as they interact wich each other.

Keywords: nanomaterials, binding energy, scanning microscopes, crystal surface, cluster formation.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются технологии изготовления наноматериалов в разных направлениях их применения. В этой связи необходимо осуществлять контроль качества получаемых материалов. Для этого создаются разные измерительные приборы, позволяющие получать информацию о расположении атомов и молекул основного кристалла и примесей. При этом используются рентгеноструктурный анализ, электронная и нейтронная спектроскопия и разного рода микроскопы. Особое значение принадлежит атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

Каждый измерительный прибор обладает своими положительными и отрицательными качествами, а также позволяет получать достаточно ограниченную информацию о состоянии исследуемой поверхности. Так рентгеноструктурный анализ, электронная и нейтронная спектроскопия позволяют получать, как расположены атомы в исследуемом кристалле. Большинство кристаллов формируются не отдельными атомами, а отдельными молекулами, которые образуют кластеры. Взаимодействие кластеров определяет структуру кристалла и как в нем расположены атомы. При этом важно знать не только положение отдельных атомов, но и почему каждый из них находится именно в определенном месте, а также как его встроенный электрический момент сориентирован в пространстве.

При создании каждого измерительного прибора необходимо четко представлять, на каких физических принципах он выполняет измерения. Например, сканирующий туннельный микроскоп в самом названии содержит грубейшую ошибку. В приборе используется не туннельный эффект, а автоэлектронная эмиссия, теория которой разработана на наноуровне [1], что позволяет правильно идентифицировать результаты проводимых измерений.

Аналогичная ситуация имеет место и в атомно-силовом микроскопе. Полагают, что результат взаимодействия кантилевера с исследуемой поверхностью определяется силами Ван-дер-Ваальса, упругими силами, силами адгезии. Сила Ван-дер-Ваальса определяется диполь-дипольным взаимодействием наведенных электрических моментов. Это настолько слабые взаимодействия, что их не следует учитывать. При изготовлении кантилевера добиваются, чтобы радиус скругления его кончика был равен радиусу кластера материала, из которого он изготовлен. Процесс взаимодействия кластера кантилевера с исследуемой поверхностью определяется многими силами связи, а именно: ковалентная, ионная, наведенная, электрон-дипольная, диполь-дипольная и разлет взаимодействующих атомов вследствие отталкивания положительно заряженных ядер. Все эти виды связи достаточно хорошо разработаны на наноуровне [2-4] и поддаются предварительному расчету, а результат измерений определяет, какие происходят отклонения от компьютерного моделирования каждого вида взаимодействия.

Следовательно, возникает *цель*: детально разобраться в каждом конкретном случае, какие измерения следует выполнять в той или иной нанотехнологии и какой анализ при этом проводить. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- ◆ провести анализ объекта проводимых исследований;
- ◆ выяснить какие измерительные приборы позволят получать необходимую информацию для правильного контроля технологического процесса на наноуровне.

В качестве примера рассмотрим поверхность кремния, так как этот материал применяется во многих нанотехнологиях и используется как исходный для обеспечения *n*- или *p*-проводимости, а также для организации *n-p* перехода в разного рода микросхемах и в солнечной энергетике.

ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ.

Чтобы повысить эффективность работы кремния как конструкционного материала, для получения *n*- и *p*-проводимости, а также солнечного преобразователя, необходимо знать, что собой представляет поверхность кремния. Кристалл кремния имеет структуру алмаза. В этом случае основной кластер содержит 9 атомов. Второй координационный слой – 6 атомов и третий координационный слой – 6 атомов. Расстояние между атомами в первой координационной сферы, т.е., в основном кластере, равно $a\sqrt{3}/4$. Расстояние между центральным атомом и атомами второй координационной сферы составляет $a\sqrt{3}/2$, а между центральным атомом и атомами третьей координационной сферы – a . Расстояние a – есть размер кристаллической решетки типа алмаза) [2]. Кластеры в алмазной структуре формируются по типу ОЦК структуры. Результирующая энергия связи соответствует стандартной энтальпии атомизации (4,684 эВ).

Обычно полагают, что в полупроводниках Ферми-уровень расположен посередине запрещенной зоны. Реально Ферми-уровень, как и в большинстве металлов, отделяет валентную зону от зоны проводимости и расположен для всех веществ в максимуме распределения электронной плотности в валентной зоне, т.е., в первой зоне Бриллюэна. Расположение Ферми-уровня посередине запрещенной зоны обусловлено тем, что в этой области располагаются возбужденные уровни энергии нейтрального атома со слабым уширением и формируют как бы узкую разрешенную зону, в которой размещаются разного рода примеси. Смещение границы ионизации в кристалле кремния составляет 1,158 эВ, а положение уровня Ферми соответствует 3,648 эВ [2]. Расстояние между максимумом энергии валентной зоны и минимумом энергии зоны проводимости составляет 2,49 эВ. Экспериментальные данные – 2,5 эВ. В запрещенной зоне находятся уровни энергии не занятые валентными электронами. Эти уровни представляют собой низшую точку зоны проводимости. Между этими уровнями энергии и высшей точкой валентной зоны в результате проведенного анализа полученных экспериментальных данных возникает тепловая энергетическая щель $\sim 1,2$ эВ. Экспериментальное значение при температуре 0 K – 1,21 эВ.

В работе [5] показано, что кристалл кремния состоит из кластеров, которые формируются взаимодействием трехатомных молекул, а вследствие взаимодействия кластеров формируется кристаллическая структура. При этом плавление возникает вследствие разрыва связи между кластерами, а разрыв связи между молекулами внутри кластера происходит при температуре кипения.

Для контроля технологического процесса создания *n*-, *p*-проводимости или *p-n* перехода на основе кремния следует применить измерительную аппаратуру, которая бы позволила идентифицировать положение каждого атома основы кремния и введенных в основу кремния других элементов в пространство кристалла. Такую информацию на наноразмере позволяют получать сканирующие микроскопы.

СКАНИРУЮЩАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА НА НАНОУРОВНЕ.

Рентгеноструктурный анализ и сканирующие электронные и нейтронные микроскопы позволяют определять расположение отдельных атомов друг относительно друга внутри и на поверхности кристалла. Это обусловлено тем, что рентгеновские лучи и волны де-Бройля взаимодействуют не с молекулами и кластерами, а с отдельными атомами, размеры которых соизмеримы с длиной волны падающего рентгеновского излучения. Результат полученной поверхности кристалла кремния на сканирующем электронном микроскопе приведен на рис. 1. На приведенной реконструкции выделены отдельные свободные атомы, адатомы, димеры. Из такого большого набора правильно расположенных атомов не понятно как они между собой взаимодействуют. Не представляется возможным выделить

кластеры и отдельные молекулы, а также как кластеры и молекулы расположены друг относительно друга и определить, что собой представляют ячейки адгезии. Подобная информация не позволяет контролировать изменения, которые происходят на поверхности кристалла в процессе выполнения той или иной технологии.

Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ) реагирует на большую совокупность разных энергий связи острого кантилевера с атомами, молекулами и кластерами исследуемой кристаллической поверхности. Конкретная идентификация возникающего взаимодействия в каждой точке исследуемой кристаллической поверхности остается не определенной.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) фиксирует эмиссию электронов с электронной оболочки, которая охватывает отдельную молекулу или даже отдельный кластер. В этом плане такой микроскоп позволяет проводить анализ состояния электронной оболочки на поверхности кристалла и в результате получать надежную информацию о состоянии поверхности по одному параметру – току автоэлектронной эмиссии.

В туннельном микроскопе игла изготавливается из вольфрама. Это обусловлено следующими причинами. Вольфрам обладает сравнительно большой энергией связи между взаимодействующими частицами внутри металла и поэтому разные воздействия существенно не изменяют его структуру. Как всякое твердое тело вольфрам обладает кластерной структурой, а его кристаллическая решетка обладает ОЦК системой. ОЦК структуру формируют кластеры в виде четырехгранных призм с 7-ю атомами. Модель структурной поверхности материалов, обладающих ОЦК структурой, показана на рис. 2. Если создать иглу размером одного кластера, то конец такой иглы заканчивается одним атомом. Вот почему вольфрам применяется в виде иглы в туннельном микроскопе. Размер атома вольфрама определяется его внешней оболочкой, формируемой валентным электроном. Радиус атома вольфрама получен расчетным путем и составляет 2.01 Å [7]. Если на такую иглу подать напряжение величиной ~ 1 В, то напряженность электрического поля у поверхности

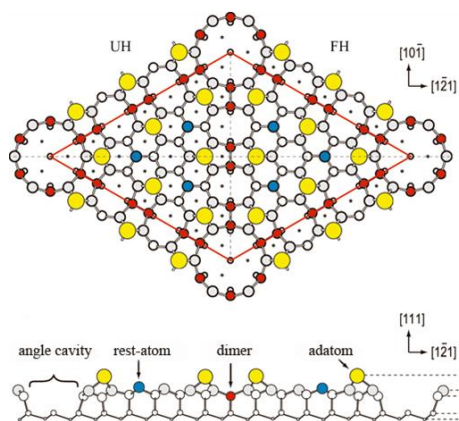


Рис. 1. Расположение атомов на поверхности кремния по модели, приведенной в работе [6]

нительно большой энергией связи между взаимодействующими частицами внутри металла и поэтому разные воздействия существенно не изменяют его структуру. Как всякое твердое тело вольфрам обладает кластерной структурой, а его кристаллическая решетка обладает ОЦК системой. ОЦК структуру формируют кластеры в виде четырехгранных призм с 7-ю атомами. Модель структурной поверхности материалов, обладающих ОЦК структурой, показана на рис. 2. Если создать иглу размером одного кластера, то конец такой иглы заканчивается одним атомом. Вот почему вольфрам применяется в виде иглы в туннельном микроскопе. Размер атома вольфрама определяется его внешней оболочкой, формируемой валентным электроном. Радиус атома вольфрама получен расчетным путем и составляет 2.01 Å [7]. Если на такую иглу подать напряжение величиной ~ 1 В, то напряженность электрического поля у поверхности



Рис. 2. Модель расположения атомов в кристалле объемноцентрированной кубической структуры

возникнет мощная автоэлектронная эмиссия. Чтобы этого не происходило на иглу вольфрама следует подавать напряжение не более 2 В. В этом случае напряженность поля вблизи иглы вольфрама составит $\sim 1 \cdot 10^{10}$ В/м.

Если на иглу вольфрама подается напряжение 2 В, то работа выхода электрона с кластера вольфрама уменьшится на [1,3]

$$\Delta A = \sqrt{\frac{e^3 E_s}{4\pi \epsilon_0}} \approx 3,8 \text{ эВ.} \quad (1)$$

В результате эффективная работа выхода с иглы вольфрама составит 0,84 эВ. Автоэлектронная эмиссия детально рассмотрена в работах [1,3] и получена следующая формула для плотности тока автоэлектронной эмиссии

$$J_e = \frac{\gamma e}{4R_{кл.}^3} \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_e} \left(\frac{A_{B,0} + \alpha E_s^2 - \beta \sqrt{E_s}}{k_b T} + 1 \right)} \exp\left(-\frac{A_{B,0} + \alpha E_s^2 - \beta \sqrt{E_s}}{k_b T} \right). \quad (2)$$

В этой формуле γ – число электронов, которые одновременно покидают один кластер; αE_s^2 – величина возрастания работы выхода за счет увеличения площади выступа при наличии многих кластеров вследствие действия пondeмоторных сил; $\beta \sqrt{E_s}$ – уменьшение работы выхода со значения напряженности электрического поля, когда начинается автоэлектронная эмиссия. Для одного кластера вольфрама $\gamma = 1$ и $\alpha = 0$, а $\beta = 3,8 \cdot 10^{-5}$ эВ·м^{1/2}/В^{1/2}. Если на вольфрамовую иглу подается положительное напряжение 2 В, то электрон, покидающий иглу, будет обладать скоростью

$$v \approx \sqrt{\frac{2(A_e - \beta \sqrt{E_s})}{m_e}} \exp\left(-\frac{A_e - \beta \sqrt{E_s}}{k_b T} \right) \cong 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ м/с,} \quad (3)$$

а электрический ток с иглы вольфрама вследствие автоэлектронной эмиссии составит при разрядном промежутке $dl \sim 1 \text{ \AA}$ $i = ev_e / dl \sim 3,8 \cdot 10^{-18}$ А. Реально в сканирующих туннельных микроскопах возникают электрические токи $10^{-9} \div 10^{-12}$ А. Следовательно, автоэлектронная эмиссия с вольфрамовой иглы не оказывает влияния на возникновение электрического тока между иглой и исследуемой поверхностью. Это принципиальное условие для сканирующих туннельных микроскопов. Если на вольфрамовую иглу подать напряжение более 4 В, то в разрядном промежутке возникнет электрический ток, обусловленный только автоэлектронной эмиссией с вольфрамовой иглы. В этом случае разрядный ток характеризует поведение кластеров вольфрама в электрическом поле, а не поведение исследуемой поверхности, которая существенно исказится.

Расстояние между движущейся иглой и исследуемой поверхностью не должно превышать радиуса исследуемой ферми поверхности кластера. В случае исследуемой поверхности кремния, его радиус ферми поверхности кластера составляет $1,18 \cdot 10^{-10}$ м. Энергия ионизации кластера кремния 2,69 эВ [3]. На ферми поверхности кластера кремния напряженность электрического поля составляет

$$E_{\Delta, Si} = \frac{U r_0}{(r_0 + r_{Si})^2} = 4,2 \cdot 10^9 \text{ В/м,} \quad (4)$$

где r_0 и r_{Si} – соответственно радиус иглы вольфрама и радиус кластера кремния.

Тогда по (1) энергия ионизации кластеров кремния уменьшится на величину 2,46 эВ и эффективная работа выхода с кластеров кремния будет 0,23 эВ. Следовательно, скорость, с которой будут электроны покидать кластеры кремния, по (2) – 33,5 м/с. В результате в разрядном промежутке между иглой вольфрама и кластером кремния возникнет ток $\sim 5,4 \cdot 10^{-8}$ А, а это вполне регистрируемые токи.

Время прохождения свободным электроном разрядного промежутка составит $\sim 3 \cdot 10^{-12}$ с. Если время изменения напряжения подаваемого на иглу или время прохождения кластера кремния значительно превышает время замыкания разрядного промежутка, то это не повлияет на результат измерений изменяющегося тока разряда в зазоре между вольфрамовой иглой и плоскостью исследуемой поверхности кремния.

Учитывая такое четкое обоснование работы СТМ, экспериментально была просканирована поверхность кремния. Результат приведен на рис. 3. Из рис. 3 следует, что основной кластер кремния содержит 6 трехатомных молекул. Второй координационный слой содержит 12 молекул. Из них 6 молекул принадлежат данному кластеру, а остальные 6 молекул принадлежат ближайшим кластерам и происходит сцепление кластеров друг с другом [5].

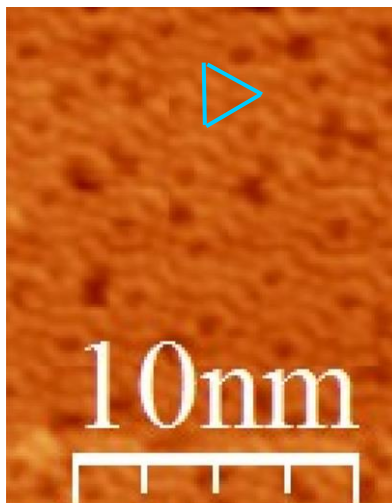


Рис. 3. Поверхность кремния, полученная СТМ микроскопом

При создании *n*-проводимости в кристалл кремния внедряются атомы бора, галлия, теллура или индия, а при создании *p*-проводимости внедряются атомы мышьяка, фосфора или селена. Радиусы перечисленных атомов соответственно равны 1,166; 1,811; 1,429; 1,999; 1,355; 1,253 и 1,221 Å [7]. Физическая адгезия этих атомов происходит на трех молекулах с их плотной упаковкой [9]. Расстояние между молекулами составляет 8,6 Å, а расчетный эффективный диаметр трехатомной молекулы кремния $d_m = 4,244$ Å [5]. Расчетный диаметр трехатомной молекулы практически совпадает с размером их плотной упаковки. Ячейка адгезии с плотной упаковкой из трех молекул окружена тремя пустотами размером ~ 3 Å. Следовательно, все атомы в ячейках адгезии за исключением галлия и индия могут диффундировать внутрь кристалла, а галлий и индий образуют монокристаллическую структуру на поверхности без внедрения внутрь кристалла кремния. Это хорошо видно на рис. 4, где показано экспериментально полученное заполнение поверхности кремния при напылении индия.

Из рис. 4 следует, что первый мономолекулярный слой индия на поверхности кремния формируется кластерами, которые содержат три двухатомные молекулы. В следующем слое кластер индия из трех двухатомных молекул деформируется вследствие взаимодействия своей одной гранью с тремя атомами разных двухатомных молекул. Остальные три атома из двух двухатомных молекул образуют конус с единой электронной оболочкой, что хорошо видно на рис. 4 в виде крупных белых пятен на стыках двух кластеров из трех двухатомных молекул.

Для многих практически важных случаев желательным контролировать напыление только одного мономолекулярного слоя. В этом плане СТМ микроскоп по времени напыления позволяет надежно осуществлять такой контроль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ применения разных измерительных приборов на наноразмерном уровне для идентификации строения наноматериалов свидетельствует о следующем:

1. Рентгеноструктурный анализ, сканирующие электронные микроскопы и нейтронные микроскопы позволяют определять, каким образом распределены отдельные атомы внутри кристалла, и обосновать структуру кристалла, но не позволяют установить, какие молекулы формируют кластеры, а также каким образом осуществляется межкластерное взаимодействие.

2. Атомно-силовые микроскопы позволяют качественно представить структуру кристаллической поверхности, но не позволяют выяснить, какие частицы формируют кристалл и как они взаимодействуют друг с другом с образованием кластерных структур.

3. Сканирующий туннельный микроскоп позволяет вскрыть структуру электронной поверхности на поверхности кристалла и на этой основе выяснить, какие частицы формируют кластерные образования в кристалле, и каким образом взаимодействуют кластерные образования друг с другом.

4. Генеральная линия развития существующей аппаратуры и создание новых образцов измерительной техники для анализа строения наноматериалов должна быть направлена на получение информации о строении молекул и кластерных образований внутри и на поверхности твердых тел с возможностью определения энергий связи между взаимодействующими частицами. В этом плане особое внимание следует обратить на развитие микроскопов атомно-силовых совместно с туннельными.

Литература:

1. Гречихин Л. И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика. — Мн.: ИООО «Право и экономика», 2008, - 302 с.
2. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. — Мн.: УП «Технопринт». 2008. — 399 с.
3. Гречихин Л. И. Наночастицы и нанотехнологии. — Мн.: ИООО «Право и экономика», 2008. — 406 с.
4. Gretchikhin L. I. Chemical Bonds at Interatomic and Intermolecular Interactions // Chemistry Research Journal. 2018. Vol. 3, № 2, pp. 1-11
5. Гречихин Л. И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбек Ю. Кластерная структура кремния и конструкция его поверхности. Журнал «Упрочняющие технологии и покрытия». 2015. № 9. С. 9-16.
6. Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M. Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // Surface Sci. 1985. Vol. 164.
7. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат. 1980. — 240 с.

8. Физические величины. Справочник. /А. П. Бабичев, Н. Ф. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991, - 1232 с.

9. Гречихин Л. И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбекк Ю. образование плотноупакованной и кластерной решеточной структуры индия на поверхности кремния. Журнал «Упрочняющие технологии и покрытия». № 6, 2015. С. 3-12.