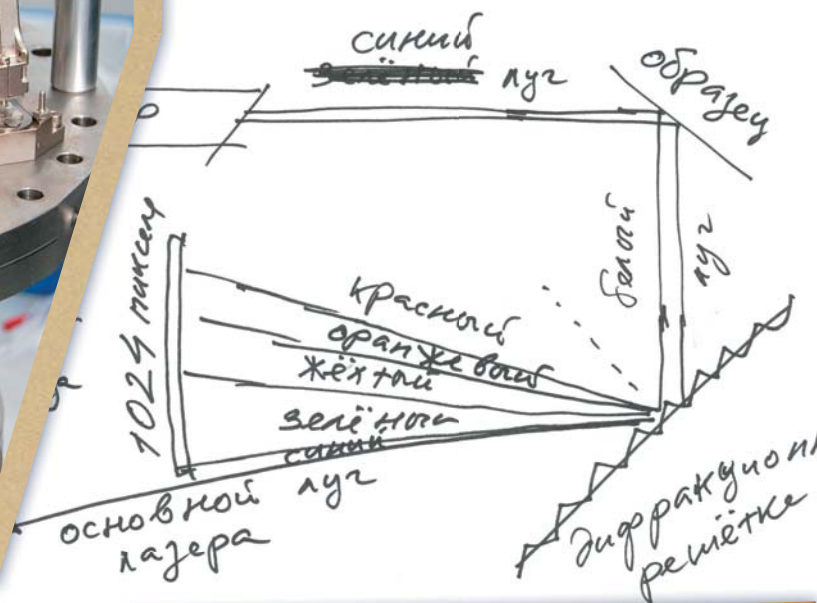
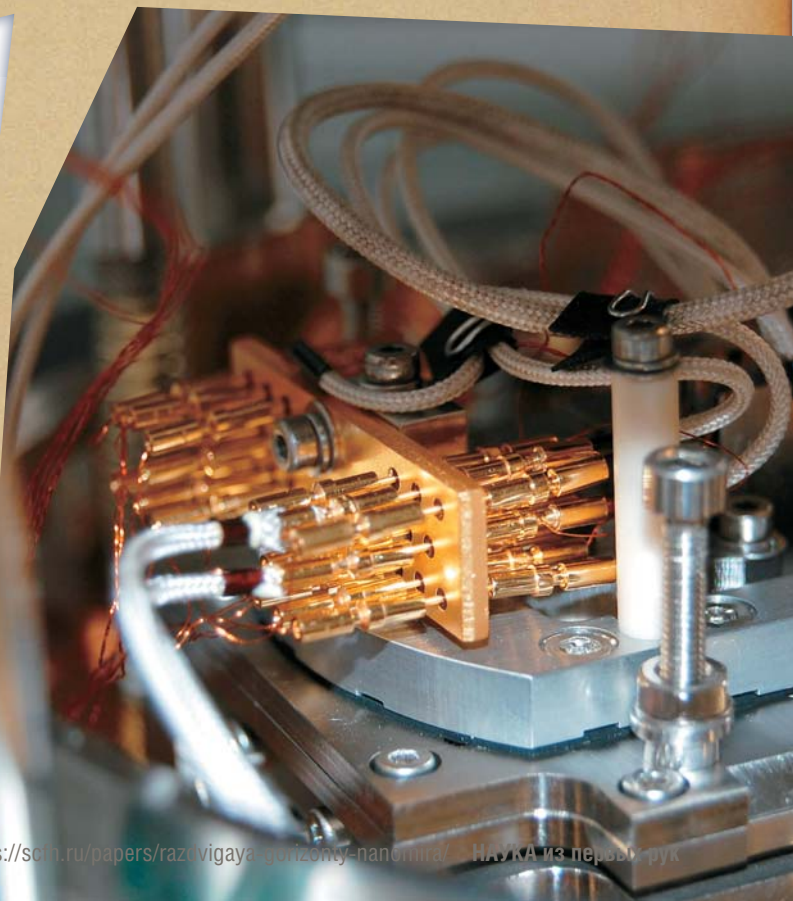
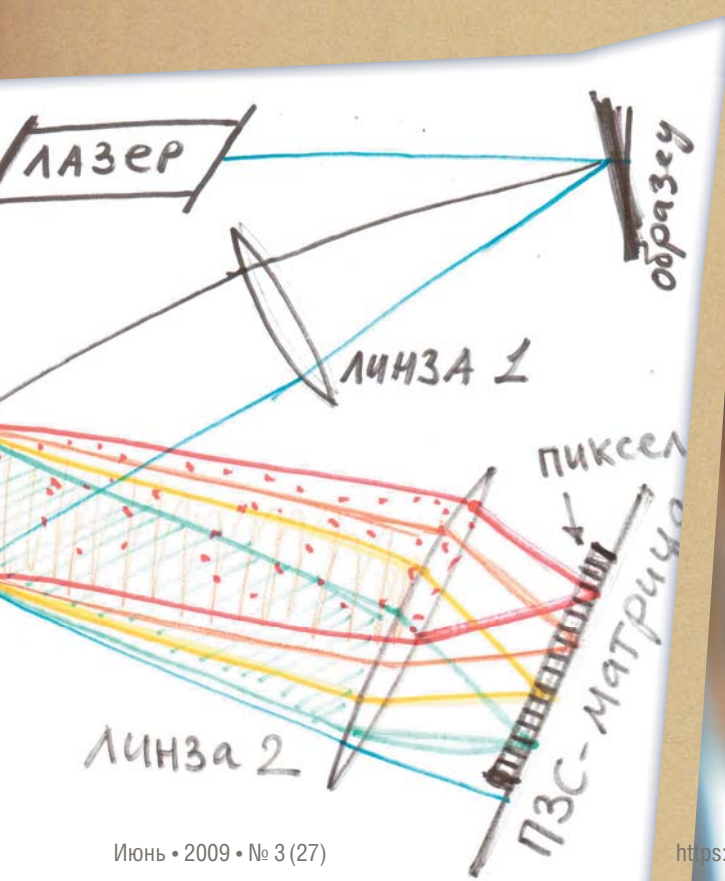


А. В. АРЖАННИКОВ, А. А. ШКЛЯЕВ, В. А. ВОЛОДИН



РАЗДВИГАЯ ГОРИЗОНТЫ НАНОМИРА



АРЖАННИКОВ Андрей Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН (Новосибирск), декан физфака НГУ, директор НОК НСМ. Область научных интересов: релятивистские электронные пучки, физика плазмы, взаимодействие частиц и излучения с веществом. Автор и соавтор более 200 научных работ, в том числе 2 монографий



ШКЛЯЕВ Александр Андреевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН (Новосибирск). Область научных интересов: физико-химические процессы на поверхности кремния, излучение света материалами на основе кремния. Автор и соавтор около 70 научных работ и 4 патентов



ВОЛОДИН Владимир Алексеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН (Новосибирск). Область научных интересов: полупроводники, наноструктуры, оптические методы исследований наноструктур. Автор и соавтор около 100 научных работ, в том числе 1 монографии, и 1 патента

Год назад в Новосибирском государственном университете был открыт Научно-образовательный комплекс «Наносистемы и современные материалы» (НОК НСМ). Сегодня ведущие специалисты комплекса рассказывают о двух важных направлениях исследований, которые успешно развиваются в рамках новой научно-учебной структуры

Термин «нанотехнологии» стал в последнее время настолько расхожим, что смысл его слегка размыт. Хочется уточнить, что понятие «нано» по-настоящему употребимо при рассмотрении объектов, которые содержат сравнительно небольшое число атомов, связанных между собой в твердое вещество. С изменением расположения атомов и размеров занимаемой ими области физические и химические свойства твердого тела изменяются. Характерный пространственный масштаб, за пределами которого принципиальных изменений этих свойств уже не происходит, составляет сотню нанометров, и поэтому термин «нано» следует применять для объектов меньших размеров.

Природа вещей такова, что внутри твердого тела и вблизи его поверхности свойства материи сильно отличаются. Это фундаментальное обстоятельство нашло отражение и в выборе широкого спектра приборов, которыми оснащены диагностические лаборатории Научно-образовательного комплекса НГУ. В приборном парке НОК НСМ есть сканирующий и просвечивающие электронные микроскопы, малоугловой рентгеновский дифрактометр, набор лазерных эллипсометров и другое уникальное оборудование, которое представляет большой интерес для физиков, химиков, биологов, медиков, геологов.



Туннельный микроскоп высокого разрешения SMT VT (Omicron) позволяет различать отдельные атомы на поверхности твердого тела

Дефекты во благо

Вездесущий кремний является материалом, из которого изготавливаются все основные элементы оптоэлектроники. Исключение составляют источники света – светодиоды и лазеры, которые обычно делают из других полупроводниковых материалов, например из нитрида галлия.

Если бы было возможно создавать источники света на основе кремния, это открыло бы широкие перспективы для конструирования монолитных оптоэлектронных устройств, все элементы которых располагаются на одной пластине. Этому, однако, препятствует строение электронной системы кристаллического кремния.

Дело в том, что в кристаллической решетке кремния излучательные переходы электронов через *запрещенную зону* могут происходить только при одновременном возбуждении *фонона*,

Мы сосредоточим внимание лишь на двух методах исследования структуры и свойств твердого тела: сканирующей туннельной микроскопии, которая регистрирует моноатомный поверхностный слой, и спектроскопии света, претерпевшего комбинационное рассеяние на электронах атомов в тонком поверхностном слое. Оба метода, кстати говоря, в свое время были отмечены Нобелевскими премиями: в 1930 г. высшую награду по физике получил один из первооткрывателей эффекта комбинационного рассеяния света, а изобретатели сканирующего туннельного микроскопа – прибора, который резко раздвинул инструментальные горизонты научного познания, – были удостоены премии в 1986 г.

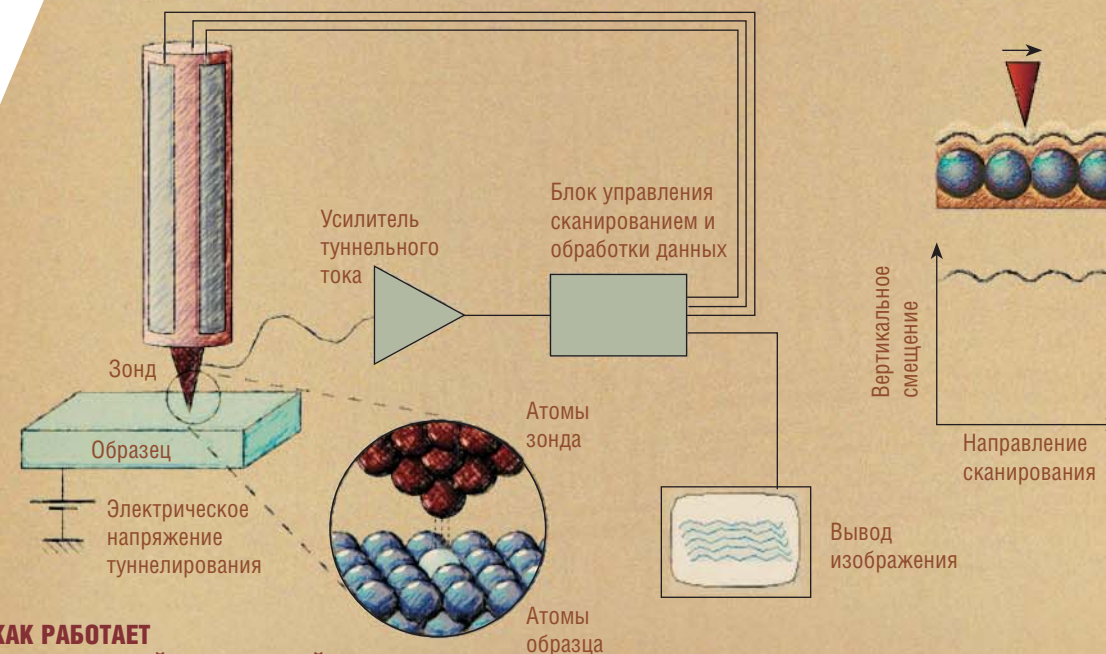
Изложенные в статье результаты исследований этими классическими методами дают представление о некоторых особенностях наноразмерного мира.

то есть в том случае, когда некоторая часть энергии переходит в энергию колебаний решетки. Вероятность такого процесса крайне мала. Но если в запрещенной зоне создать дополнительные энергетические уровни, на которые электроны могут быть временно захвачены, то возбуждение фонона может не потребоваться. Излучательные переходы из промежуточных уровней могут происходить более эффективно, чем межзонные переходы, а длина волны излучаемого света будет зависеть от положения уровня.

В настоящее время наиболее востребованы источники излучения с длиной волны около 1,5 мкм, которая близка к оптимальной для использования в оптоволоконных средствах связи. Давно известно, что соответствующие

этим длинам волн энергетические уровни возникают в кремнии, содержащем дефекты в кристаллической структуре. Такими дефектами могут быть, например, *межузельные атомы*, расположенные между узлами решетки. Поскольку интенсивность излучения прямо пропорциональна числу дополнительных уровней, т. е. числу дефектов, то усилия исследователей направлены на поиск и развитие методов выращивания кремния с такими специально созданными дефектами.

В Новосибирском государственном университете совместно с Институтом физики полупроводников СО РАН и Токийским университетом разрабатывается оригинальный метод роста слоев кремния, приводящий к образованию массивов кристаллических дефектов нужного типа.



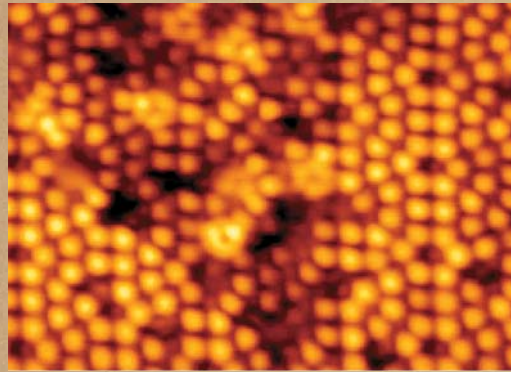
КАК РАБОТАЕТ СКАНИРУЮЩИЙ ТУННЕЛЬНЫЙ МИКРОСКОП

Метод сканирующей туннельной микроскопии изобретен Г. Биннигом и Г. Рорером в 1983 г. В его основе лежит эффект, суть которого в том, что количество электронов, переносимое из одного материала в другой через малый зазор при заданном электрическом напряжении между материалами, экспоненциально уменьшается с увеличением ширины зазора. Этот ток электронов называется *туннельным током*. Экспоненциально резкая зависимость приводит к тому, что перенос электронов происходит только в том месте, где атом одного материала расположен наиболее близко к атому другого. Если изготовить зонд в виде острия (например, из вольфрама), которое оканчивается одиночно выступающим атомом, и приблизить это острие к поверхности тела, то область, через которую туннелируют электроны,

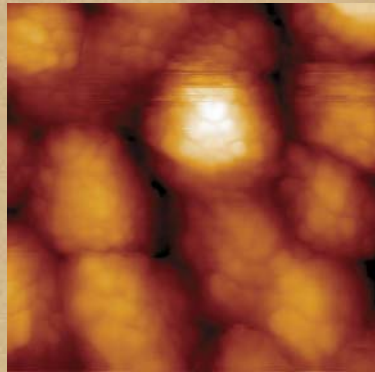
будет иметь размер, сравнимый с атомным. Чтобы получить компьютерное изображение исследуемой поверхности, обычно применяют электрическую схему с *обратной связью*, устроенной таким образом, что при сканировании зондом вдоль поверхности величина туннельного тока поддерживается постоянной. Это приводит к сохранению постоянного расстояния между острием зонда и образцом. В результате сканирование вдоль горизонтальной поверхности сопровождается вертикальными смещениями зонда при прохождении им выступающих поверхностных атомов, атомных ступеней, островков и других особенностей морфологии. Эти вертикальные смещения регистрируются и формируют изображение (карту высот) на экране монитора.



Схема зонной структуры кремния (в координатах энергия – волновой вектор). Стрелками показаны захват электрона из *зоны проводимости* (E_c) на уровень, созданный кристаллическим дефектом (E_d), и последующий оптический переход в *валентную зону* (E_v)



а 3 нм



б 5 нм

Эта похожая на кукурузу мозаика на самом деле представляет собой виды поверхностей полупроводника с изображением отдельных атомов, полученные на сканирующем туннельном микроскопе: а – чистая поверхность кремния с кристаллографической ориентацией (111); б – массив полусферических островков кремния на оксидированной поверхности.
Фото А. Шкляева

Метод основан на использовании *сканирующей туннельной микроскопии* (СТМ).

Научно-образовательный комплекс НГУ обладает новым сверхвысоковакуумным прибором фирмы *Omicron*, который позволяет получать данные о структуре и морфологии поверхности растущего слоя с пространственным разрешением на атомном уровне. На изображениях, получаемых с его помощью, хорошо различимы отдельные атомы, которые выглядят как круглые шарики.

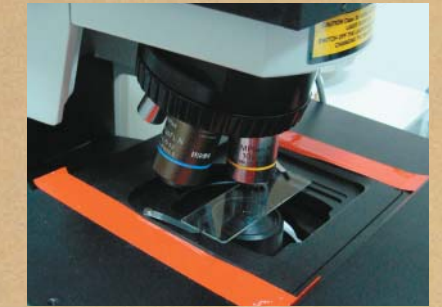
Вообще говоря, прибор СТМ можно использовать не только для диагностических целей, но и для выполнения технологических операций в условиях высокого вакуума. Для решения таких задач в вакуумную камеру прибора фирмы *Omicron* установлен источник атомов кремния для осаждения на поверхность образца и устройство для напуска кислорода. В ходе технологического эксперимента оказалось, что рост кремния на оксидированной поверхности кремния начинается

с зарождения полусферических островков, имеющих очень высокую плотность массива – около 10^{13} на квадратный сантиметр. При такой плотности островки могут достигать диаметра 3 нм, после чего происходит их *коалесценция*, т.е. срастание. При коалесценции островков возникают кристаллические дефекты определенного типа, которые создают глубокие уровни в запрещенной зоне и служат центрами излучения света с длиной волны 1,5–1,6 мкм.

Туннельный микроскоп позволяет контролировать и исследовать процессы зарождения, роста и коалесценции наноструктур кремния непосредственно в ростовой камере. На данной установке СТМ можно использовать образцы только относительно небольшого размера, что порой затрудняло исследование кремния другими методами. В таких случаях слои большой площади выращивались в другой ростовой камере.

Полученные слои кремния были с успехом применены для изготовления светодиодов, в которых

Спектр излучения светодиода, изготовленного на основе слоев кремния с массивами кристаллических дефектов (спектр снят при комнатной температуре)



Спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon) задействован не только в научном, но и в образовательном процессе: в этом году с его применением в НГУ подготовлено пять курсовых и три дипломных работы

электрическая энергия эффективно преобразуется в излучение в диапазоне 1,4–1,6 мкм. Подчеркнем особую привлекательность этих длин волн – сам кремний для них прозрачен.

Таким образом, предварительные результаты исследований показывают, что слои кремния с массивами дефектов перспективны для конструирования источников света в столь важной для приложений инфракрасной области спектра.

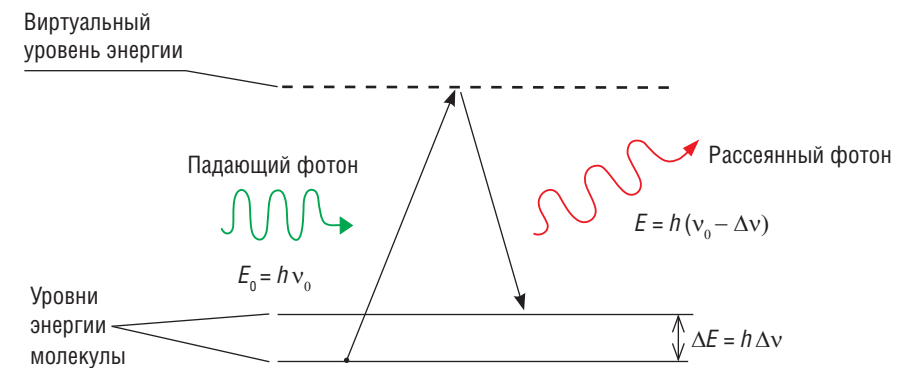
Вот такой рассеянный... фотон

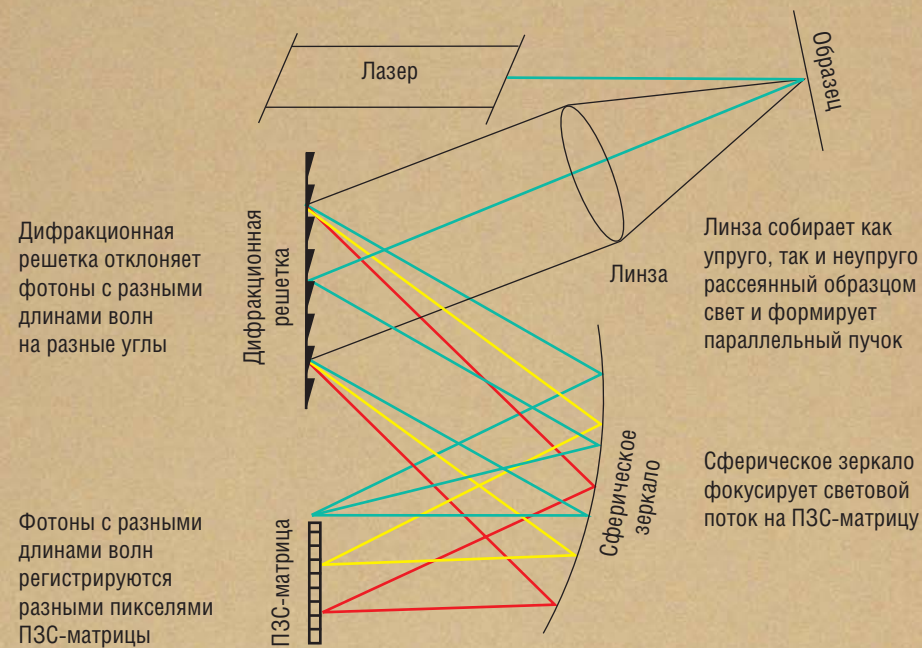
Среди уникального оборудования, которым оснащен Научно-образовательный комплекс НГУ «Наносистемы и современные материалы», имеется спектрометр комбинационного рассеяния света фирмы *Horiba Jobin Yvon*. Прибор имеет рекордные характеристики в сво-

ем классе; в России всего четыре подобных аппарата. Но прежде чем говорить о научных задачах, которые решаются в НОКе с помощью этого прибора, поясним некоторые физические принципы, заложенные в его устройство.

Эффект *комбинационного рассеяния света* (КРС) был открыт в 1928 г. независимо советскими физиками Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом и индийскими – Ч. Раманом и К. Кришнаном (в англоязычной литературе явление носит название эффекта Рамана). Комбинационное рассеяние – это неупругое рассеяние света в веществе, в результате которого частота

Комбинационное рассеяние света на молекуле. В качестве примера показан *стоксов процесс* – с уменьшением частоты (*антистоксов процесс* происходит с увеличением частоты)





Принципиальная схема спектрометра КРС. Рассеянный образцом лазерный свет в результате прохождения нескольких оптических элементов регистрируется ПЗС-матрицей. Обратите внимание, что прямое попадание лазерного излучения (зеленые лучи) на матрицу недопустимо, ведь оно на много порядков интенсивнее сигнала комбинационного рассеяния

фотона (квант электромагнитного поля) изменяется. Она становится равна либо разности, либо сумме частот изначального фотона и собственных колебаний в веществе (к примеру, колебаний атомов в молекуле). Как известно, энергия кванта пропорциональна частоте: $E = h\nu$, поэтому упомянутая закономерность изменения частоты есть прямое следствие закона сохранения энергии.

Первооткрыватели эффекта изучали рассеяние света на *фононах* (квант механических колебаний) в кристалле кварца (Ландсберг, Манделъштам) и на колебательных модах молекул воды (Раман, Кришнан). Что совершенно необходимо для исследования КРС – это источник света, оптическая система, способная разложить свет в спектр, и приемник. В качестве этих трех составляющих Раман и Кришнан использовали Солнце, стеклянные фильтры, человеческий глаз, а Ландсберг и Манделъштам – ртутную лампу, дифракционную решетку, фотобумагу.

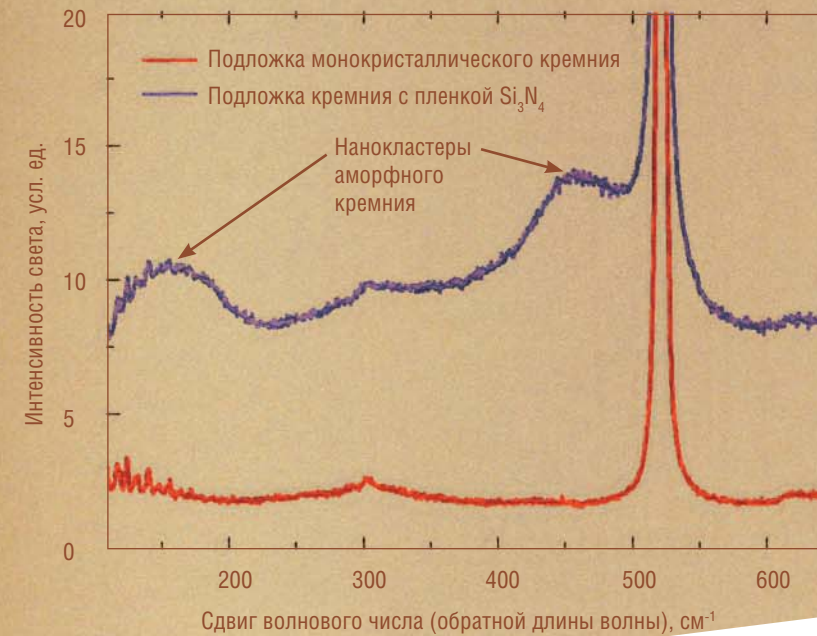
С появлением мощных монохроматических источников света (лазеры) и чувствительных светоприемников, способных зарегистрировать отдельные фотоны (фотоэлектронные умножители и матрицы ПЗС), а также в результате совершенствования оптических схем комбинационное рассеяние света превратилось из интересного физического эффекта в мощную методику исследования вещества. Поскольку спектр КРС отражает колебательный спектр вещества, из его анализа

можно извлечь информацию о химическом и фазовом составе образца, размерах кластеров, механических напряжениях и т. д.

Как устроен современный спектрометр КРС? Сердце спектрометра – монохроматор, оснащенный одной, двумя или тремя дифракционными решетками. Фотоны с разной частотой дифракционная решетка отклоняет на разные углы – и по этой причине они попадают в разные точки (пиксели) регистрирующей ПЗС-матрицы. Для улучшения разрешающей способности прибора и подавления нежелательного фона от мощной лазерной линии, которой возбуждается сам процесс комбинационного рассеяния, используют несколько дифракционных решеток. Спектром комбинационного рассеяния вещества, который в итоге измеряется, принято называть зависимость интенсивности света от разности частот рассеянного и падающего фотона. Таким образом, частота падающего фотона берется за нулевую точку отсчета.

В качестве наиболее яркого научного результата, полученного в НОКе за то сравнительно непродолжительное время, что эксплуатируется спектрометр КРС, отметим обнаружение *анизотропии дисперсии* (т.е. зависимости скорости от направления) *фонон-плазмонных мод* в легированных сверхрешетках.

Здесь необходимо пояснить, что плазмон – это квант коллективных колебаний свободных электронов в кристаллической решетке материала. Частота



Пример спектров комбинационного рассеяния света. Стрелками показан вклад в сигнал от нанокластеров аморфного кремния, обнаруженных в пленке Si_3N_4 . Исторически сложилось, что сдвиг частоты рассеянных фотонов приводят не в герцах, а в обратных сантиметрах: чтобы перевести в герцы, надо домножить на скорость света

этих колебаний сильно зависит от концентрации свободных зарядов. Если частота плазмона сравнима с частотой фонона (т.е. механических колебаний решетки, в узлах которой расположены ионы), они взаимодействуют между собой с образованием новой квазичастицы – фонон-плазмонного колебания.

Сверхрешетка – рукотворный нанообъект, который содержит периодические слои из двух материалов (например, арсенида галлия и арсенида алюминия). Обычно сверхрешетки изготавливаются с применением методов молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщины слоев контролируются с атомарной точностью. Лидером в некоторых разделах этой технологии является Институт физики полупроводников СО РАН.

Применение микроприставки, которой укомплектован спектрометр, дало возможность изучать фононы и фонон-плазмонные моды, распространяющиеся не только поперек слоев сверхрешетки, но и вдоль. Для этого излучение лазера было сфокусировано на «торец» сверхрешетки толщиной в доли микрона!

Еще одна актуальная работа – по пленкам с большой диэлектрической проницаемостью – ведется совместно с Институтом неорганической химии СО РАН. Высокая чувствительность прибора позволила обнаружить нанокластеры углерода в пленках, признанных одним из ключевых материалов наноэлектроники. А в пленках нитрида кремния, по стехиометрическому составу очень близких к Si_3N_4 , были обнаружены нанокластеры аморфного кремния.

Методика спектроскопии комбинационного рассеяния света помогает развивать не только науку, но

и технологию. Анализ спектров позволяет очень быстро определять фазовый состав пленок и нанокластеров кремния, не разрушая их. Например, в пленках, подвергнутых наносекундным и фемтосекундным лазерным обработкам, зарегистрирован эффект кристаллизации аморфных нанокластеров кремния. Это позволит продвинуть технологию низкотемпературной кристаллизации аморфных материалов. Заявка на получение патента уже отправлена.

Добавим в заключение, что НОК НСМ – открытая система, и тот же спектрометр комбинационного рассеяния, который был запущен в эксплуатацию в прошлом году, используется под научные задачи не только физиков, но и химиков, биологов и геологов. Участвует прибор и в образовательном процессе: в этом году с его применением в НГУ подготовлено пять курсовых работ, два бакалаврских диплома и магистерская диссертация.

Литература

Володин В.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – С. 483.
 Фабелинский И.Л. // УФН. – 2003. – Т. 173. – С. 1137.
 Шкляев А.А., Ичикава М. // УФН. – 2006. – Т. 176. – С. 913.
 Шкляев А.А., Ичикава М. // УФН. – 2008. – Т. 178. – С. 139.