

А. С. Долгов

**НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ**

2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського  
«Харківський авіаційний інститут»

А. С. Долгов

## **НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ**

Навчальний посібник

Харків «ХАІ» 2019

УДК 620.3  
Д64

Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук, проф. А. М. Кондратенко,  
канд. техн. наук, доц. О. М. Лістратенко

**Долгов, А. С.**

Д64 Наноструктурні покриття [Електронний ресурс]: навч. посіб. /  
А. С. Долгов. – Харків: Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харків.  
авіац. ін-т», 2019. – 78 с.

Викладено сучасні уявлення про фізику тонких утворень на поверхні й особливості їх застосування. Розглянуто різні види наноструктурних об'єктів, технології їх формування і відповідні методи вимірювань.

Для студентів вищих навчальних закладів технічного і фізико-технічного профілів навчання.

Іл. 5. Бібліогр.: 8 назв

**УДК 620.3**

© Долгов А. С., 2019

© Національний аерокосмічний  
університет ім. М. Є. Жуковського  
«Харківський авіаційний інститут», 2019



## ЗМІСТ

<b>1 ВВОДНІ ПОДАННЯ</b> .....	5
1.1 Наносистеми .....	5
1.2 Графіт .....	7
1.3 Алмаз .....	8
1.4 Одновимірний вуглець .....	9
1.5 Фулерени .....	10
1.6 Нанотрубки .....	12
1.7 Графени .....	15
<b>2 ТОНКА ПЛІВКА</b> .....	16
2.1 Квантові оцінки .....	17
2.2 Квантова яма .....	18
2.3 Електрони в ямі .....	21
2.4 Квантові точки .....	24
<b>3 МОНОШАР</b> .....	26
3.1 Динаміка моношару .....	27
3.2 Дуалізм у моношарі .....	29
3.3 Міграція зі взаємодією атомів .....	31
3.4 Несумірність .....	34
3.5 Сумірність .....	37
3.6 Електрони у моношарі .....	38
<b>4 ГРАФЕН</b> .....	41
4.1 Фізика графену .....	41
4.2 Електронні стани .....	43
4.3 Теплопровідність .....	44
4.4 Міграція .....	45

<b>5 БОМБАРДУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ АТОМНИМИ ЧАСТИНКАМИ</b> .....	47
5.1 Лобове зіткнення .....	48
5.2 Зіткнення загального вигляду .....	49
5.3 Розсіювання на поверхні .....	52
5.4 Кінематичні ефекти в акті осадження атомів .....	53
5.5 Роль мікроскопічного рельєфу в розпилянні атомів поверхневого шару .....	56
5.6 Зіткнення атомів з упорядкованою структурою .....	57
<b>6 ЕКСКЛЮЗИВНІ НАНОТЕХНОЛОПІ</b> .....	60
6.1 Відлущування .....	61
6.2 Графени .....	62
6.3 Нанотрубки .....	63
6.4 Гетеротрубки .....	64
6.5 Нанолітографія .....	66
6.6 Схема формування плівки .....	67
6.7 Нові матеріали .....	68
<b>7 ВИМІРЮВАННЯ</b> .....	70
7.1 Електронний мікроскоп .....	70
7.2 Тунельна мікроскопія .....	72
7.3 Атомно-силова мікроскопія .....	73
7.4 Спектроскопія .....	75
<b>БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК</b> .....	77

# 1 ВВОДНІ ПОДАННЯ

Категорія «нано» як перша частина складних слів набула поширення у відносно недавні часи. Проте ця категорія відома з незапам'ятних часів і означає просто число  $10^{-9}$ , яке використовували зазвичай як множник. Однак шалена популярність поняття і мода на все, що можна додати до цього – це ознаки новітнього часу. Розмовляють про наноструктури, наносистеми, наноматеріали, наночастинки, нанотехнології, навіть про нанодвигуни, нанороботи, нанопрепарати, харчові і нехарчові нанодобавки. Є потужні дослідні та напіввиробничі організації, орієнтовані на нанотехніку, наукові періодичні видання, зосереджені на цьому. Наприклад, Інститут металофізики в Києві видає журнал «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології», тобто тричі «нано». Інший приклад – тітонька, яка торгує редискою, теж щось белькоче про нанодобрива.

Реальний процес нанотехніки, пов'язаний з вражаючими успіхами в цій області, стимулюється ще більш масштабними очікуваннями і супроводжується білянауковим галасом, ажіотажем, легковажними обіцянками.

## 1.1 Наносистеми

Те, що в наш час реально входить в коло уявлень про нанотехніку, пов'язано з лінійними розмірами, тобто лінійний розмір  $10^{-9}$  м («нанометр») задає масштаб систем, які можна назвати наноб'єктами. Названа характеристика – це субатомний розмір, тобто розмір, що перевищує типові розміри атомів (найчастіше  $(2 \dots 3) \cdot 10^{-10}$  м), але який можна порівняти з ними. Таким чином, наноструктури – це об'єкти, де хоча б

один з розмірів можна порівняти з атомним розміром або, що оціночно те ж саме, з відстанню між атомами в кристалічній решітці. Сюди вводяться всілякі об'єкти, що містять розрахункову кількість атомів аж до десятків, може бути до сотень. Скажімо, пересічна молекула води – безсумнівний нанооб'єкт. Але вода – це занадто відомий матеріал, добре вивчений задовго до появи категорії "нанофізика". Тому новомодні терміни до молекул води не застосовують, а ось до деяких особливих видів молекул вуглецю – без тіні сумніву.

Найбільший інтерес як в пізнавальному, так і в прагматичному відношенні в наш час привертають об'єкти, які будучи наноструктурними є також макроскопічними. Іншими словами, ті утворення, де нанорозмірними є не всі лінійні характеристики, а хоча б одне є макроскопічним. Сюди належать ниткоподібні утворення товщиною в один або кілька атомів – умовно одновимірні і умовно двовимірні, що мають вигляд найтоншого плоского або вигнутого листа. В термінології, що встановилася, вони іменуються як структури зниженої розмірності: як би позбавлені одного або двох розмірів з наявних трьох. Категорії – одновимірність, двовимірність – для нашого тривимірного світу завжди містять умовність, однак вони загальноживані, оскільки підкреслюють відміну ряду нанооб'єктів від тих структур, де всі розміри свідомо макроскопічні. Ланцюг атомів вважається одновимірною структурою, а один атомний шар – двовимірною. Узагальненням цих понять є категорії «квазіодновимірні», «квазідвовимірні», в яких передбачено об'єднання декількох ланцюгів або їх ускладнення і те ж саме накладення або об'єднання декількох атомних шарів.



Неможливо вказати універсальні критерії щодо кількості атомів в мікроскопічному шарі атомів, які дозволили б визначити об'єкт як наноструктурний, або такий, що не належить до них. Нерідко наноструктурами називають різні плівки, товщина яких набагато менше деяких практично важливих розмірів, але може бути, що вони відповідають тисячам атомних шарів. Процеси в таких плівках, як правило, однак не всякі і не завжди, можуть бути описані в макроскопічних категоріях. Надалі увага приділятиметься об'єктам і структурам мінімальної товщини. На особливу увагу заслуговують структури, де «розмір», який визначає належність до наноструктури, відповідає одному атому. Терміни «розмір» у цьому випадку і «товщина» абсолютно умовні, тому і записані в лапках.

## **1.2 Графіт**

Відомо, що в становленні базових концепцій ядерної фізики особлива роль належить радію (точніше, ізотопу радій-226). На відміну від більш поширених матеріалів – урану, торію – він має високу активність, через що спостерігати ядерні перетворення при використанні радію набагато легше, чим при застосуванні урану. Радію дісталася роль першопрохідника ядерної фізики. Недарма комплекс спостережуваних ефектів «радіоактивність» успадкував назву цього елемента, незважаючи на те, що утилітарне значення радію в наш час є незрівнянним з масштабним застосуванням урану або плутонію.

Щось схоже склалося або, можливо, складається і в нанотехніці. Тут роль лідера, провісника, відіграє вуглець. Варто поглянути на нього уважніше. У підручниках,

монографіях, оглядах, написаних і чверть століття тому, і ціле століття, як даність, яка не залежить від бажань людей, вказується, що твердий вуглець існує в двох алотропічних модифікаціях: як надзвичайна рідкість – алмаз і як загальнодоступний – графіт (всі види вугілля – це забруднений графіт). З'ясовано, що кристалічна решітка графіту складається з відносно протяжних плоских гексагональних одноатомних шарів, що контактують один з одним. Відстані між атомами в шарі –  $1.42\text{Å}$  ( $\text{Å}$  – ангстрем, тобто  $10^{-10}$  м), а між шарами можуть дорівнювати  $3.35\text{Å}$  (відносно розміщення площин є варіантним). Зв'язки в шарі – ковалентні, тобто досить сильні, а між атомами, що належать до сусідніх шарів, – ван-дер-Вальсові, свідомо слабкі. Втім зіставлення двох наведених лінійних параметрів недвозначно вказує, де атоми зчеплені по-справжньому, а де – так собі, в разі потреби. Атомні шари досить легко ковзають один щодо одного, що й визначає повзучість графіту вздовж площин. Унаслідок того, що реальний матеріал, як природний, так і технологічний, це – хаотична сукупність гексагональних фрагментів, що розрізняються формою, розмірами і орієнтацією, графіт виявляє повзучість і взагалі низьку механічну міцність у всіх напрямках (ізотропний).

### **1.3 Алмаз**

Інша кристалічна форма – алмаз – характеризується виключно високою твердістю, аномально високим значенням коефіцієнта заломлення (передумова унікального блиску), величезною теплопровідністю. Кристалічні ґрати алмаза формуються двома вставленими одна в одну гранецентрованими кубічними підґратками. Координаційне

число (кількість атомів у найближчому сусідстві до кожного з атомів) – чотири. Відстань між атомами – близько 1.5Å. Кубічна сингонія, яка характеризує і алмаз, є найбільш поширеною формою кристалізації, але у варіанті алмазу зустрічається нечасто. За цією формою закріпилася назва «решітка алмазу». Втім так можуть кристалізуватися й інші елементи з четвертої групи Періодичної системи Д. І. Менделєєва – кремній, германій.

Крім загальновідомого використання в ювелірній справі, алмази мають і чисто технічне застосування в тих випадках, коли потрібні виняткова твердість і (або) зносостійкість (опір стиранню). Алмазну крихту наносять на різальні кромки на поверхні підшипників, розрахованих на багаторічну експлуатацію без змащування та ін. Великі надії пов'язують зі штучним формуванням алмазоподібних структур.

Структура алмазу – це досконала конструкція, що й визначає його непіддатливість зовнішнім впливам (твердість), але динамічний вплив значної інтенсивності (удар) може призвести до незворотного порушення розподілу зв'язків в кристалі, що виявляється як крихке руйнування.

Варто звернути увагу, що в межах графітових площин атоми розміщуються навіть більш щільно, ніж в алмазі. Це означає, що індивідуальні механічні характеристики графітових шарів (твердість – символ міцності) не поступаються аналогічним середнім характеристикам алмазу.

#### **1.4 Одновимірний вуглець**

Приблизно у середині минулого століття склалося уявлення про можливість існування ланцюгових, тобто одновимірних або майже (умовно, узагальнено) одновимірних

вуглецевих структур. Це – найбільш простий ланцюг з незмінними особливостями зчеплення вздовж нього або з чергуванням одинарних і потрійних зв'язків. Ця вуглецева модифікація погано вписується в сформоване уявлення кристалографії і розглядається як абсолютно особлива кристалічна структура, що отримала назву «карбін».

Поперечна стійкість одноатомного ланцюжка проблематична. Більш стійкими є утворення зі спареними або переплетеними ланцюжками. Є також ще більш товсті й складні конфігурації, що також входять у позначену категорію. Таким чином, карбін – це вуглецева структура, міцність на розтяг якої визначається жорсткими ковалентними зв'язками, вона не має, однак, скільки-небудь помітної опірності поперечним зсувам.

Якщо ж незначні поперечні зсуви усунути або звести до мінімуму, то утворюється високоміцний матеріал. Так формуються композиційні матеріали, в даному випадку вуглепласти. Пучки волокон з карбіну, ймовірно з іншими домішками створюють макроскопічні вуглецеві волокна, відстані між якими заповнюються іншими матеріалами, призначення яких – купювати поперечні зміщення волокон. Так створюють штучні конструкційні матеріали, міцність яких часто перевершує аналогічну характеристику кращих сортів сталі.

### **1.5 Фулерени**

У вісімдесятих роках минулого століття було помічено, що в продуктах горіння деяких матеріалів виникають вуглецеві комплекси, абсолютно несхожі на все те, що було відомо про особливості кристалізації вуглецю. З'явилися замкнуті вуглецеві конфігурації, що нагадували футуристичні проекти

деяких архітекторів. Дослідження визначали все нові атомні мікроконструкції кульового або овального вигляду. Стійкі утворення з декількох атомів це, як відомо зі шкільного курсу хімії, – молекули. Таким чином було встановлено існування великої кількості молекул вуглецю, які були названі «фулеренами» на ім'я архітектора-авангардиста Фуллера, фантазія якого народжувала різноманітні химерні конструкції. Атоми вуглецю розміщуються у вузлах майже правильних шестикутників і п'ятикутників, причому наявність одних та інших в певному співвідношенні диктується вимогами геометрії замкнутого утворення. Найбільш вивчений фулерен –  $C_{60}$  з 20 гексагонами і 12 пентагонами. Молекулярна маса цього утворення – 720. Розряджена сукупність фулеренів – це газ. При зниженні температури відбувається конденсація з виникненням рідкого і потім твердого кристалічного стану, який називається «фулерит». Примітною властивістю фулерита є знижена щільність, значно нижча, ніж у графіту, що є наслідком наявності пустот всередині фулеренів. Оскільки фулерен – це майже сфера, то характер його взаємодії з оточуючими фулеренами дуже слабо залежить від умов орієнтації. Тим самим формується здатність фулеренів до обертання без руйнування цілісності всього матеріалу. Нижче певної температури обертання не існує. Деякі види фулеренів виявляють досить високу твердість. Непорушний, здавалося б, пріоритет алмазу вже зруйновано: знайдено більш тверді фулерити. Правда, технології виробництва ультратвердого фулериту потребують використання надвисоких тисків, що створює серйозні обмеження.

## 1.6 Нанотрубки

Як можна уявити виникнення фулерену? Нехай є фрагмент (шматок, частка) одноатомного шару з правильно зчепленими атомами. Існування таких утворень сумнівів не викликає – в графіті їх багато. Однак згадана «правильність» взаємодії з сусідами поширюється тільки на внутрішню область фрагмента, «крайні» атоми не мають повного набору сусідніх атомів, але у них є ненасичені зв'язки, які готові до з'єднання з якимись іншими атомами з «метою формування правильного розміщення» (тобто можливе об'єднання є енергетично вигідним). Значний вплив на фрагмент при горінні, вибуху, електричному пробії призводить до деформування окремих ізольованих шматків вуглецевої сітки, в результаті чого краї обриву, які протистоять один одному, можуть зблизитися, що і створює умови зчеплення «крайніх» атомів, тобто визначає тенденцію до утворення замкнутих структур. Якщо вихідний фрагмент мав випадковий або якийсь «неохайний» вигляд, то повне об'єднання «крайніх» атомів виявиться неможливим. Закони природи, тобто пріоритет станів з низькою енергією визначає тенденцію до скидання «неправильних» атомів, які «не вписуються» в тенденцію згладжування виникаючих нерівностей. Кореляція розміщення не тільки найближчих, а й більш віддалених сусідів відповідальна за форму замкнутого утворення. Рівноправність атомів (нагадаємо, що вони ідентичні) найкраще забезпечується в сферичній геометрії. Виникає сферичний фулерен, вже згадуваний вище.

Однак, якщо мова йде про замикання великих фрагментів, то кореляція в невеликому просторі може

виявитися недостатньою для формування найбільш правильних сферичних структур. Можуть виникати фулерени інших форм, які більш доречно називати «фулероподібними». З'ясувалося, що серед них є особливо помітними «трубки» (вуглецеві нанотрубки). Нанотрубка – це циліндричне утворення певного діаметра, що замикається в торцях напівсферичними (або овальними) атомними шарами – «полуфулеренами». Найменший діаметр трубок (відстань між центрами протилежних атомів) – близько 1 нм (це вже дійсно нанооб'єкт). Найбільший діаметр не пов'язано з природою виникнення утворення. Довжина трубки фізично не має обмежень. Існуючі технології забезпечують поздовжні розміри, що багаторазово або навіть багатопорядково перевершують діаметр аж до макроскопічних величин. Найчастіше, однак, мова йде про трубки довжиною до мікрометрів.

Додаткові геометричні особливості нанотрубки пов'язані з орієнтацією її осі щодо напрямків в правильній гексагональній сітці (набір гексагонів). У разі випадкового напрямку передбачуваної осі протилежні краї смуги випадкового розміру «зійдуться», тобто утворення трубки без розривів і спотворень буде неможливим.

Циліндричні трубки для напрямків, що з'єднують не дуже далекі вузли гексагональної сітки, достатньо просто «зшиваються». Для кожного з цих вибраних напрямків фіксується мінімальний можливий діаметр разом з також допустимими діаметрами, кратними мінімальному. Відхилення напрямку осі трубки від головних напрямків у гексагональній сітці називають хіральністю. Кількісно хіральність позначають двома числами, кожне з яких є цілочисловою проекцією

вектора осьового напрямку на напрямки в косокутній системі координат, пов'язаній з гексагональною сіткою (кут між осями дорівнює  $60^{\circ}$ ). Якщо рухатися по поверхні трубки вздовж напрямку сторін шестикутників, то в найпростішому випадку вийде окружність, в інших же випадках – гвинтові або зигзагоподібні криві.

Двобічна замкнутість нанотрубок – це ознака фізичної завершеності структури. В реальності вказана досконалість не обов'язково досягається, зустрічаються незакриті, закриті тільки з одного боку, «нещільно» закриті трубки. Більш того, практичне застосування трубок часто передбачає відкритість, як би подовжню проникність трубок. Втім обрізання трубок – це відносно проста нанопроцедура. Також зустрічаються або спеціально створюються трубки вигнуті, розгалужені, змінного діаметра та ін.

У трубках великих діаметрів фактор, що забезпечує правильну геометрію – кореляцію в розміщенні не тільки найближчих атомів, – практично зникає. Атоми гексагонального шару «не відчують» наявності і розміщення атомів на протилежному боці циліндричної поверхні. Тому поява таких ізольованих трубок є малоімовірною. Однак ситуація докорінно змінюється, якщо у кожній об'ємній трубці з'являється додатковий агент кореляції – трубка трохи меншого діаметра. Таким чином, існують фізичні передумови для формування трубок, що охоплюють більш тонкі. Тим самим можуть виникати і дійсно є багат шарові нанотрубки, які характеризуються підвищеною стійкістю до зовнішніх впливів.



## 1.7 Графени

Існування значних за розмірами фрагментів правильної гексагональної сітки не піддається сумніву вже ряд десятиліть. Це спостерігалось і при обговоренні природи графіту, і нанооб'єктів – фулеренів і вуглецевих трубок. Однак розглянутий одновимірний шар став самостійним об'єктом тільки тоді, коли його було виділено з навколишнього середовища і він отримав назву «графен». 2004 або 2005 року А. К. Гейм і К. С. Новосьолов відокремили одноатомний шар від масивного графіту, що і стало відкриттям графену.

Графен – це надзвичайно простий і в той же час бездоганно досконалий об'єкт. Його досконалість – це передумова реалізації унікальних характеристик щодо міцності, теплопровідності, провідності та ін. При цьому відносно невисокі рівні дефектності можуть призводити до непропорційно значних змін спостережуваних характеристик графену.

В останні роки термін «графен» все частіше вживається в множині – «графени», що свідчить про те, що в поле зору дослідників і практиків потрапляють об'єкти, які є подібними графену або спорідненими йому, але істотно відрізняються від вихідної категорії. Перш за все слід назвати двошаровий графен, поданий у вигляді двох графенових листів, які розташовані один від одного на відстані  $3.35\text{\AA}$  і повернені на  $60^\circ$ . Крім очевидного подвоєння ряду параметрів, названа структура містить якісно новий ефект тунельних переходів електронів між шарами, при цьому не виключено міжшарові переходи рухомих дефектів (домішок, вакансій та ін.) Можуть існувати також тришарові, чотиришарові графени.

Привертає увагу гідрований графен – «графан», де кількість обох компонентів є однаковою, причому атоми водню розміщуються з обох боків графенового листа в несуміжних вузлах. Тим самим разом з гексагональною вуглецевою решіткою формуються дві водневі тригональні сингонії, причому відстані між атомами в  $\sqrt{3}$  рази перевищують мінімальну відстань в графені. З'являються також повідомлення (припущення?) про одnobічне розміщення атомів водню; це позначено терміном «графон». Використовується і поняття «графин», що означає споріднену графену структуру з чергуванням форм зв'язків.

Аналогами графену є також структури з силіцію, фосфору, германію. Деякий подив тут викликає лише двовимірна модифікація фосфору, тобто елемента іншої електронної та кристалічної структур, ніж вуглець, кремній, германій. Фосфор також утворює гексагональну структуру, але не плоску, а з деяким хвилеподібним рельєфом, що, мабуть, знижує рухливість електронів, відкриваючи проте деякі додаткові можливості, не характерні для графена. Можна зазначити, що фосфор більше схожий на традиційні напівпровідники.

## **2 ТОНКА ПЛІВКА**

Поняття «плівка» широко застосовується, але навряд входить в число канонізованих категорій. Цей термін використовується в двох випадках: як шар, що приєднується до більш потужного об'єкта, або як шар, розміри якого значно поступаються лінійним параметрам інших об'єктів або процесів. Поверхнєве покриття – це, як правило, плівка і в той

же час структура, властивості якої практично не відрізняються від особливостей більш масштабних предметів або явищ. Констатуючи неможливість універсальної дефініції поняття, як визначальну ознаку приймаємо необхідність врахування обмеженості розмірів. Супутній прикметник «тонка» не змінює сенсу основного терміна і відіграє переважно психологічну роль.

## 2.1 Квантові оцінки

Найбільше значення для різних областей застосування нанofізики мають властивості електронної підсистеми. Тому далі мова піде саме про електрони. Найважливішою характеристикою мікрочастинки є довжина хвилі, відповідна хвильовому руху мікрооб'єктів. Згідно з правилом Луї де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p} \equiv \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}, \quad (2.1)$$

де  $h$  – постійна Планка;  $\varepsilon$  – енергія частинки,  $m$  – маса. Формула (2.1) є нерелятивістською, тобто має застосовуватися тільки в тих випадках, коли швидкості руху істотно поступаються швидкості світла. Енергії електронів у твердому тілі зазвичай не перевищують кілька електрон-вольтів. Приймаючи, що енергія становить не більше  $10^2$  еВ, і пам'ятаючи, що  $1 \text{ еВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Дж, а маса електрона –  $9.1 \cdot 10^{-31}$  кг, за шкільною формулою (теж нерелятивістською)

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$$

знаходимо, що швидкість має масштаб не вище  $10^7$  м/с. Це набагато менше швидкості світла ( $3 \cdot 10^8$  м/с). Звертаючи увагу

на те, що релятивістські ефекти оцінюються як  $(v/c)^2$ , а оцінка швидкості явно завищена, слід констатувати, що стосовно до електронних станів твердих тіл релятивістські розрахунки не потрібні. Це також виправдовує застосування класичної формули кінетичної енергії.

Оцінка довжини хвилі за формулою де Бройля у разі тієї ж енергії  $10^2$  еВ становить близько одного ангстрема. Це означає, що координати електронів можна визначати практично з тією ж похибкою, що і відстані між атомами в твердих тілах. Іншими словами, координатний опис переміщення електронів у межах кристалічної комірки не має сенсу. Так виходить і у разі енергії, що дорівнює  $10^2$  еВ. Актуальні масштаби енергій електронів у кристалічній решітці приблизно на два порядки нижче, що згідно з формулою (2.1) визначає довжину хвилі (ступінь квантової «розмазаності» електронів) приблизно до  $10 \text{ \AA}$ . Це в кілька разів перевищує характерні масштаби віддалень між атомами в твердих матеріалах.

Таким чином, адекватний опис електронів в твердих тілах має бути квантовим. А ось щодо атомів в твердому тілі при порівняних енергіях, то довжина хвиль внаслідок несумісного збільшення маси помітно поступається атомним розмірам, що й визначає допустимість чисто класичного опису, але теж з обережністю. У разі опису легких атомів при малих енергіях обійтися без використання квантової механіки неможливо.

## **2.2 Квантова яма**

Особливості електронної структури твердого зразка з плівкою на поверхні будемо трактувати на основі рівняння

Шредінгера – стрижневої концепції квантової механіки в її «хвильовому» варіанті. Незалежне від часу рівняння Шредінгера в загальному вигляді записуємо як

$$H\psi = \varepsilon\psi, \quad (2.2)$$

де  $H$  – символ оператора («гамільтоніан»);  $\psi$  – хвильова функція (центральна категорія хвильової механіки);  $\varepsilon$  – енергія стану об'єкта.

Вираз (2.2) описує широке коло об'єктів і ситуацій, що містять і макроскопічні варіанти, але кожному варіанту відповідає особлива форма гамільтоніана. У складних ситуаціях знаходження форми гамільтоніана стає самостійною задачею, яку не завжди можна розв'язати. Бажано спростити аналіз наскільки можливо, щоб забезпечити розв'язання квантової задачі загальнодоступними прийомами, виводячи на перший план якісно примітні наслідки наявності плівки на поверхні.

Будемо цікавитися поведінкою одного електрона (одна часткова задача), вважаючи, що закономірності станів одного електрона поширюються на весь електронний ансамбль. Вважаємо об'єкт вивчення одновимірним, що з урахуванням умов аналізу є непоганим припущенням: єдина координата нормальна до поверхні масивного зразка і прилеглої плівки, а поперечні розміри дуже великі порівняно з товщиною плівки, так що фізика процесів майже не змінюється в поперечному напрямку.

Товщина плівки фіксована, а прилеглий масив настільки перевершує товщину плівки, що явища в ній і її оточенні не впливають на відносно віддалені від поверхні області масиву, так що віддалена зона не потребує розгляду.

Принципове значення полягає в тому, що плівка має склад, відмінний від складу масиву. Вирішальною є відмінність значень потенційної енергії в плівці і підкладці. Можливі неоднорідності потенціалів як в плівці, так і в підкладці не будемо розглядати. Кожній зі складових приписуємо фіксовані рівні потенційної енергії (наприклад, середнє значення для кожної зони).

Запишемо одновимірне одночасткове рівняння (2.2) у вигляді:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi, \quad (2.3)$$

де  $\hbar$  – приведена («перекреслена») постійна Планка,  $\hbar = h/2\pi$ ;  $m$  – маса електрона;  $U$  – потенційна енергія електрона, що згідно зі зробленим допущенням отримує два значення. Рівняння (2.3) для описання двох ділянок має різний вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - V\psi_1 = \varepsilon\psi_1, \quad 0 < x < a; \quad (2.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} = \varepsilon\psi_2, \quad x > a. \quad (2.5)$$

Плівка обмежена координатами 0 і  $a$ . Позаплівкова зона (підкладка) необмежена. Відлік енергії здійснюється від рівня потенційної енергії в матриці, тобто названа величина – потенційна енергія в плівці –  $V$ . У рівнянні (2.4) є допустимою відміна потенційної енергії залежно від її рівня в масиві в обидва боки. Однак варіант, коли плівка відповідає зниженню потенціалу, фізично є більш змістовним, так що далі розглядатимемо тільки такий випадок.

Таким чином, величина  $V > 0$  являє собою глибину поверхневої потенційної ями.

### 2.3 Електрони в ямі

Можливий вихід електронів з плівки в навколишній простір не розглядаємо, тобто зовнішню поверхню вважаємо непроникною (ефект подолання поверхневого бар'єра є малозначущим і тому при якісному аналізі станів всередині зразка його випускаємо). Зазначена умова буде виконана, якщо на зовнішній поверхні хвильова функція обертається в нуль, тобто електрони як би «цураються» поверхневого бар'єра, уникають до нього наближатися. Таким чином,

$$\psi_1(0) = 0. \quad (2.6)$$

Рівняння (2.4), (2.5) справедливі для різних значень енергії  $\varepsilon$ . Якщо  $\varepsilon > 0$ , то рівнянню (2.5) задовольняють осцилюючі функції, що поширюються на всю другу зону. Це відповідало б квантовому поданню частки, що рухається або до поверхні, або від неї, що цілком адекватно відображає картину набігання хвилі на поверхню з плівкою і відбиття від неї. Фізична ситуація цілком реалістична, але не будемо її розглядати більш детально через те, що для ефектів набігання хвилі на поверхню і відбиття від неї наявність або відсутність плівки не є визначальною обставиною. Отже,  $\varepsilon < 0$ . При цьому рівнянню (2.4) задовольняють синуси і косинуси, а рівнянню (2.5) – експоненти: зростаюча при  $x \rightarrow \infty$  і спадна. Внаслідок виразу (2.6) для першої зони потрібно зберегти тільки синусоїдальну складову, а для другої – тільки загасаючу в міру віддалення від поверхні експоненту (необмежене зростання при  $x \rightarrow \infty$  виключає можливість нормування  $\psi$  та й просто суперечить здоровому глузду).

Вводячи позначення

$$\alpha_1^2 = \frac{2m(V - |\varepsilon|)}{\hbar^2}, \quad \alpha_2^2 = \frac{2m|\varepsilon|}{\hbar^2} \text{ записуємо}$$

$$\psi_1 = A_1 \sin(\alpha_1 x), \quad x < a;$$

$$\psi_2 = A_2 e^{-\alpha_2 x}, \quad x > a.$$

Передбачаємо, що  $|\varepsilon| < V$ . Невиконання цієї вимоги робить неможливим забезпечення повного набору граничних умов та й виглядає абсурдно (стан нижче дна ями).

Необхідно досягти безперервності хвильової функції і її першої похідної в першій точці, де ці вимоги не забезпечуються безперервністю функцій в зонах, тобто при  $x = a$ :

$$A_1 \sin(\alpha_1 a) = A_2 e^{-\alpha_2 a};$$

$$A_1 \alpha_1 \cos(\alpha_1 a) = -A_2 \alpha_2 e^{-\alpha_2 a}.$$

Умова сумісності записаних рівностей, тобто вимога несуперечності всіх побудов така:

$$\operatorname{tg} \left( \sqrt{\frac{2m(V - |\varepsilon|)}{\hbar^2}} a \right) = -\sqrt{\frac{V - |\varepsilon|}{|\varepsilon|}}. \quad (2.7)$$

Співвідношення (2.7) є трансцендентним рівнянням, яке визначає значення, що допускаються вимогами квантової механіки. Відшукування значень коренів рівняння (2.7) потребує виконання численних процедур, але виявлення принципових особливостей загальної картини обчислень не передбачає.

Якщо

$$\sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2}} a < \frac{\pi}{2}, \quad (2.8)$$

то вираз зліва від знака рівності (2.7) більше нуля і рівність не може бути виконано. Це означає, що ніякі електронні стани з



енергіями нижче рівнів в масиві не виникають. Наявність плівки (відповідного приповерхневого спотворення потенційної енергії) не змінює систематику квантових станів, що не виключає, звичайно, деяких слабких (практично навряд чи можна побачити) зсувів зонних значень енергій. Можна зазначити, що занадто дрібна або/та недостатньо широка плівкова потенційна яма «не вміщає» електрон.

Якщо ж величина  $\sqrt{2mV}/\hbar a$  існує в зоні  $\pi/2 \dots \pi$ , то тангенс рівняння (2.7) є від'ємним і виконання вимоги стає можливим. Оскільки вираз, що знаходиться праворуч від знака рівності, при варіюванні  $|\varepsilon|$  проходить через весь діапазон від'ємних чисел, то перетин з «тангенсоїдою» стає неминучим. Визначається рівень енергії електрона, значення якого узгоджується із законами природи, виявленими квантовою механікою.

Можна перекоонатися, що перший і єдиний в дрібній ямі рівень енергії приблизно такий:

$$|\varepsilon| \approx \frac{2ma^2}{\hbar^2} V_1^2,$$

де  $V_1$  – перевищення значення  $V$ , що відповідає межі діапазону, заданого умовою (2.8). Подальше поглиблення або (і) розширення потенційної ями створює можливості переходу аргументу тангенса (2.7) на нові ділянки від'ємної функції. При цьому з'являються нові корені рівняння (2.7). Таким чином, наявність плівки, що знижує потенціал, приводить до появи певної кількості електронних станів, які не мають аналога в масивному об'єкті. Хвильові функції таких станів локалізуються в межах плівки і її близькому оточенні, причому зниження

ймовірності виявлення цих електронів в міру віддалення від плівки відбувається тим крутіше, чим більше  $|\varepsilon|$ . Квантові стани, що локалізуються поблизу поверхні зразка, прийнято називати «тамовськими» на ім'я видатного радянського фізика Нобелівського лауреата Ігоря Євгеновича Тамма, що завбачив такий ефект.

Оцінкою кількості дозволених плівкових електронних станів є число ділянок від'ємності тангенса в діапазоні зміни аргументу, який задають значення  $V$  і  $a$ . Таким чином, названа кількість приблизно становить

$$\frac{\sqrt{2mVa}}{\pi\hbar},$$

причому кожний стан характеризується деяким номером в послідовному перерахуванні (квантові числа). Низькі рівні при чималих значеннях  $V$  згідно з рівнянням (2.7) відповідають аргументам, кратним  $\pi$ . Найнижчий рівень приблизно є таким:

$$|\varepsilon| \approx V - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

Записана величина при деякому перевизначенні точно фіксує енергію основного стану в нескінченно глибокій ямі.

Головна властивість електронної структури зразка з тонкою плівкою на поверхні – наявність обмеженого дискретного набору квантових станів, якісно відмінних від зонних станів масивних тіл. Кількість таких станів і їх розподіл – первинна інформація, яка може бути використана в діагностиці поверхонь.

## 2.4 Квантові точки

Якщо обмеженість розміру в одному напрямку (по нормалі до плівки) приводить до квантування станів і

дискретності рівнів, то немає сумнівів, що просторові обмеження і в інших напрямках спричинять додаткове квантування і новий набір квантових чисел. Наноструктурами такого типу є, зокрема, «квантові дроти», тобто досить тонкі, але протяжні утворення.

Ще одним об'єктом, властивості якого обумовлені просторовими обмеженнями є «квантові точки», які також називають «штучними атомами». «Квантова точка» – це всебічно обмежений об'єкт мікроскопічних розмірів. Слово «точка», яке присутнє в найменуванні, може бути не цілком вдало використано, оскільки точка в математичному значенні позбавлена протяжності. Квантова точка в кожному з напрямків може відповідати декільком шарам, можливо десяткам тисяч. При цьому, однак, розмір «точки» передбачається порівнянним з дебройлевською довжиною хвилі електронів.

Квантові точки за багатьма ознаками займають проміжну позицію між молекулами і твердим тілом. Як і в плівках, дротах, так і в квантових точках значення енергій станів і їх набір визначається розмірами. Варіація розмірів змінює співвідношення спектра з фермієвською енергією зразка, тобто впливає на ступінь заповненості електронних станів. Наприклад, може виявитися, що плівкові стани практично не беруть участі в перенесенні заряду або, навпаки, поверхнева провідність буде переважною. Досить імовірною є циклічна зміна важливих характеристик при зміні розмірів. Перехід електрона між рівнями «точки» пов'язано з випромінюванням світла. Зміна розмірів приводить до зміни частоти випромінювання, тобто «кольоровості» відповідної структури.

### 3 МОНОШАР

Йдеться про шари товщиною один атом. Ці шари називають також «моноатомною плівкою», що є граничною ситуацією для тонкої плівки, яка, однак, нерідко спостерігається в природних умовах і формується штучно. Існує велика кількість конкретних різноманітних реалізацій структури. Виникає необхідність цілеспрямованого пошуку інструментів створення, діагностики таких структур, а також управління ними, так само як і пошуку адекватних теоретичних концепцій. Моношар – це не цілком самостійна структура, мається на увазі наявність підкладки, особливості якої значно впливають на структуру і властивості шару. Наприклад, окисний шар на поверхні алюмінію, що захищає товщу матеріалу від руйнування, розглядається як поверхневий моношар, а графен, який є одноатомним, – як відокремлений об'єкт, структура і параметри якого визначаються властивостями вуглецю, але не підкладки, якої може і не бути.

Використовується також поняття «мономолекулярна плівка», відмінність якої від моноатомної полягає в наявності мікроскопічної локальної кореляції між атомами молекули в межах плівки. В окремих випадках, коли мова йде про високомолекулярні покриття, товщина плівки може досягати розмірів молекули – до сотень ангстремів.

Моношари виникають, коли енергія зв'язку між атомом шару і підкладкою переважає над зчепленням атомів, що утворюють шар в тих позиціях, які вони займають на підкладці. Власне, взаємодія атомів всередині сформованого шару може бути відштовхувальною.

### 3.1 Динаміка моношару

Виникнення і збереження стійкого мономолекулярного покриття не є безпроблемним. У результаті теплового руху (випаровування, абляції) атоми можуть покинути поверхню. І якщо для однорідного масиву руйнування єдиного шару не є невідчутним, то зникнення стороннього моноатомного покриття пов'язано з кардинальною зміною ряду характеристик поверхні, що, в свою чергу, може мати серйозні наслідки щодо працездатності або якості відповідного елемента пристрою.

На якісному рівні осадження моноатомного шару може бути наведено у вигляді

$$\frac{d\varphi}{dt} = g(1 - \varphi) - \alpha\varphi. \quad (3.1)$$

Тут  $\varphi$  – імовірність заповнення дозволеної позиції на поверхні підкладки ( $0 < \varphi < 1$ );  $g$  – зовнішній чинник, який характеризує надходження атомів можливого покриття в розрахунку на одну позицію (вузол) за одиницю часу;  $\alpha$  – ймовірність відриву атома з поверхні за ту ж одиницю часу.

Рівняння (3.1) не містить координатних залежностей, тобто передбачається однорідність в просторі або локальна відповідність всіх особливостей процесу. Множник  $(1 - \varphi)$  у рівнянні (3.1) визначає неможливість осадження атомів на зайняті позиції при ймовірнісному описі стану поверхні. Величина  $g$  – кількісна міра потоку на поверхню, що на якісному рівні опису може бути придатною для різних механізмів надходження на поверхню (штучного напilenня, осадження із сусіднього парогазового середовища, фільтрації з підкладки).

При відліку часу від початку процесу формування плівки з рівняння (3.1) одержуємо

$$\varphi = \frac{g}{g + \alpha} \left( 1 - e^{-(g+\alpha)t} \right). \quad (3.2)$$

Згідно з цією формулою щільність покриття неухильно зростає спочатку лінійно:

$$\varphi \approx gt,$$

а потім поступово уповільнюється зростання і наближається до асимптотичного рівня  $\frac{g}{(g + \alpha)}$ . Тривалість наближення до сталого режиму цілком залежить від величин параметрів об'єкта і в різних умовах може набувати не порівнянних один з одним значень.

Конкуренція альтернативних чинників (надходження і випарювання) формує реальний об'єкт – моноатомний шар – як в нестационарному, так і в сталому режимах. В останньому реалізується динамічно рівноважне нещільне покриття, яке при додержанні зовнішніх умов зберігається необмежено довго, задаючи тим самим властивості поверхні всього об'єкта. Якщо  $\alpha \rightarrow 0$  (це може відбуватися при зниженні температури), то  $\varphi$  перетворюється в одиницю, тобто формується максимально щільне для даної пари матеріалів одноатомне покриття. Це відбувається при будь-яких значеннях  $g$ , тобто і у разі відсутності цього чинника після етапу осадження. Існуючі стійкі моноатомні плівки з'явилися, можливо, в якійсь передісторії і не руйнуються внаслідок малості  $\alpha$  або аналогів цієї величини. Однак інтенсивний нагрів зруйнує таку плівку (якщо масив, що примикає, не буде зруйнованим раніше). Можливі

також деякі маніпуляції із «заморожуванням» нерівноважних плівок.

### 3.2 Дуалізм у моношарі

Виконання будови – це, зрозуміло, не завершена конструкція, а тільки попередня схема – початок обговорення. На деяких кроках, що свідчать про явну недосконалість її, слід зупинитися.

У рівнянні (3.1) передбачено незалежність подій на кожній з позицій можливого осадження атомів. Однак атоми плівки, що формується, взаємодіють. Якщо центри конденсації знаходяться на значних за атомними масштабами відстанях, то взаємодіями нехтуємо, що повертає нас до картини локальної незалежності. Якщо ж знехтувати взаємовпливом осаджених атомів не можна, то потрібні нові прийоми трактування того, що відбувається.

Осаджені атоми зчіплюються з певними вузлами на поверхні підкладки. Загальним правилом є те, що відстані між атомами в плівці відрізняються від оптимальних. При цьому може виникати як тяжіння, так і відштовхування між атомами плівки. Однак притягувальна взаємодія є чинником, що сприяє формуванню стійкого утворення на поверхні (правда, ускладнює одношаровість), що й визначає його певний пріоритет.

У цих умовах сусідство осаджених атомів є стримувальним чинником щодо випаровування з поверхонь. У ймовірнісному описі на рівні апроксимацій рівняння (3.1) може бути модифіковано так:

$$\frac{d\varphi}{dt} = g(1 - \varphi) - \alpha(1 - \varphi)\varphi . \quad (3.3)$$

Його відмінність від рівняння (3.1) полягає тільки в наявності множника  $(1-\varphi)$  в останньому доданку. Можна бачити, що у разі дуже розрідженої плівки, тобто, коли взаємовплив рідкісних адсорбованих атомів майже виключено, зростання середнього ступеня заповнення приводить до збільшення і ймовірність близького сусідства атомів, що перешкоджає можливому відриву, тобто знижує ймовірність відриву. У разі майже повного покриття, тобто, коли близьке сусідство атомів гарантовано, ймовірність випаровування зменшується до значень, якими нехтують.

У рівнянні (3.3) поділяють змінні, що приводить до такого результату:

$$\varphi = g \frac{e^{(g-\alpha)t} - 1}{ge^{(g-\alpha)t} - \alpha}. \quad (3.4)$$

У разі  $g > \alpha$  (досить інтенсивного надходження ззовні) ймовірність заповнення  $\varphi$  змінюється від нуля до одиниці, тобто до формування щільної плівки.

Якщо ж  $g < \alpha$  (відносно невисокі рівні потоку на поверхню), то зростання  $\varphi$  в часі обмежується рівнем  $\frac{g}{\alpha}$ . Таким чином, при недостатній інтенсивності зовнішнього впливу формуються тільки нещільні динамічно рівноважні покриття при як завгодно тривалому впливі. Зниження температури, тобто зменшення  $\alpha$ , приводить до формування більш щільних плівок, а при умові  $\alpha < g$  – до максимального рівня  $\varphi = 1$ .

Усування впливу (перетворення  $g$  в нуль) після досягнення максимальної щільності безпосередньо не



призводить до руйнування плівки, однак флуктуаційне скидання окремих атомів (деяке зниження  $\varphi$  порівняно з одиницею) полегшує умови усунення інших атомів і т.д. Це буде сприйматися як поступова деградація шару, спочатку повільна, а потім все прискорювана.

Бачимо, що варіювання значень  $g$  і  $\alpha$  (технологічно цілком доступні) надають значні можливості перебудов у шарі, що можуть привести до демонстраційного, діагностичного, технологічного застосування.

### 3.3 Міграція зі взаємодією атомів

Часткове заповнення позицій підкладки визначається як балансом надходження/усунення, так і фізичною обмеженістю матеріалу моношару.

В одновимірній моделі кінетику перерозподілу атомів у моношарі може бути подано рівняннями

$$\frac{d\varphi_l}{d\tau} = \varphi_{010}(n-1) + v\varphi_{110}(n-1) + \varphi_{010}(n+1) + v\varphi_{011}(n+1) - v\varphi_{110}(n) - v\varphi_{011}(n) - 2\varphi_{010}(n), \quad (3.5)$$

де  $\tau$  – безрозмірний час,  $n$  – номер вузла,  $\varphi$  – символ ймовірності конфігурації, позначеної індексом і центрованої на вузлі, зазначеному як аргумент,  $v$  – чинник взаємодії, тобто коефіцієнт підвищення або зниження ймовірності перескоку внаслідок присутності іншого атома в найближчому сусідстві. Якщо атоми відштовхуються, то  $v > 1$ , у разі притягнення одержуємо  $v < 1$ , а якщо  $v = 1$ , то це означає індиферентність сусідніх атомів. Немає підстав відрізняти коефіцієнт  $v$  від чинника Гіббса:

$$v \approx \exp\left(\frac{U}{K_s T}\right),$$

де  $U$  – енергія взаємодії сусідніх атомів.

Співвідношення (3.5) – це нескінченна система рівнянь, необмежена як за кількістю вузлів, так і за формами ймовірнісних категорій.

Знайдено деякі точні властивості сукупності рівнянь (3.5), але тут обмежимося деякими апроксимаціями, що дозволяють зробити змістовні спостереження.

Вважаючи, що

$$\varphi_{110}(n) \approx \varphi_1(n-1)\varphi_1(n)\varphi_0(n+1) \text{ і т.д.,}$$

причому  $\varphi_0 \equiv 1 - \varphi_1$ , зводимо сукупність рівнянь до форми, де присутні тільки одновузлові ймовірності. Континуальна апроксимація за вузловими координатами з точністю до квадратичних складових приводить до рівняння

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left( D \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right), \quad \varphi = \varphi(n); \quad (3.6)$$

$$D = 1 + (\nu - 1)(4\varphi - 3\varphi^2), \quad (3.7)$$

де  $n$  набуває значення безрозмірної координати;  $D$  – коефіцієнт дифузії у відповідному масштабі. Континуальна апроксимація передбачає повільну зміну шуканих величин зі зміною номера  $n$ . Це нежорстка умова, здійсненність якої в застосуванні до шару на макроскопічній поверхні сумнівів не викликає. Інша річ – апроксимація тривузлових імовірностей множенням трьох одновузлових. Існують граничні ситуації, де ця апроксимація є не тільки надійною, але й точною. Однак у загальному випадку масштаб похибок визначити апріорно неможливо. Через це пропоновану схему не може претендувати на кількісну достовірність у всіх випадках. Тому

будуть розглянуті тільки загальні закономірності й укрупнені тенденції.

Функція  $D = D(\varphi)$  (3.7) не є монотонною, набуваючи значення одиниці при  $\varphi \rightarrow 0$  (відсутність взаємовпливу через низьку щільність) і  $\nu$ , якщо  $\varphi \rightarrow 1$ . В останньому випадку кожен атом майже гарантовано має близьких сусідів, через це переміщення в структурі мають вакансійний характер (аналог діркової провідності).

Найбільш примітною властивістю виразу (3.7) є те, що при досить малих значеннях  $\nu$  величина  $D$  в області, віддаленій від країв діапазону  $0 \dots 1$ , набуває від'ємних значень. Це означає, що рух адсорбованих атомів в цих умовах відповідає не вирівнюванню щільності, що існує в нормальній дифузії, а навпаки, ущільнює обмежені згустки атомів шляхом збідніння ділянок, що примикають. Це є варіант висхідної дифузії.

Від'ємні значення  $D$  реалізуються при не дуже низькому рівні тяжіння між атомами (в рамках схеми, коли  $\nu < \frac{1}{4}$ ). Однак зміст виразу (3.7) є таким, що при зниженні температури величина  $\nu$  зменшується аж до скільки завгодно низьких значень. Тим самим виявляється, що сильне охолодження створює тенденцію до розчленування початкового розподілу на досить щільні ізольовані згустки навіть при дуже слабкому тяжінні атомів у сусідніх позиціях. (Треба, звичайно, мати на увазі, що спостереження цього ефекту може бути ускладненим через загальне зниження рухливості атомів при низьких температурах).

«Провисання»  $D(\varphi)$  в область від'ємних чисел визначає наявність двох значень  $\varphi_+$  і  $\varphi_-$ , коли  $D=0$ . Нижнє рівноважне значення  $\varphi_-$  – це точка біфуркації, оскільки на ділянках, де  $\varphi < \varphi_-$ , рівняння (3.6) визначає звичайне дифузійне вирівнювання, а перевищення  $\varphi$  над  $\varphi_-$  задає режим стиснення наявного розподілу аж до рівня  $\varphi_+$ .

Таким чином, за наявності тяжіння між атомами частково заповненого шару типова картина розподілу складається з ділянок зі щільністю покриттів близько  $\varphi_+$ , розділених зонами, де ступінь заповнення нижче  $\varphi_-$ .

### 3.4 Несумірність

Для щільних моноатомних плівок важливою обставиною є співвідношення оптимальних віддалень між атомами дотичних структур або, що те ж саме, між дозволеними позиціями на підкладці і кроком плівки. На основі цього розрізняють сумірні й несумірні решітки. Сумірні задовольняють умові

$$na = mb, \quad (3.8)$$

де  $a, b$  – міжатомні відстані підкладки і плівки;  $n, m$  – цілі числа. Правда, при високих індексах сумірності (наприклад  $n, m \geq 10$ ), сумірність набуває умовного характеру, і наслідки сумірності навряд чи будуть спостережувані.

Несумірні структури – це ті, які умові (3.8) не задовольняють. Сюди ж слід віднести й умовно сумірні з високими значеннями  $n, m$ . У цьому підрозділі йдеться про особливості взаємодії плівки з підкладкою, явно не пов'язаних з властивістю сумірності, тобто несумірними, або

високоіндексними сумірними. Для порівнянних структур з низькими індексами могли б знадобитися деякі зауваження.

Припустимо, що плівка формується осадженням ззовні. При цьому кожен атом з тих, що осаджуються, зв'язується з одним з атомів підкладки (для наочності вважаємо, що осаджені атоми позиціонують на нормалі до поверхні навпроти «свого» атома підкладки). Такий витончений механізм осадження приведе до того, що сформується шар, структурно ідентичний поверхневому шару підкладки. Виникне рівноважна, але внутрішньо напружена структура, розтягнута, якщо  $a > b$ , або стиснута в протилежному випадку. Зрозуміло, що такий стан є нестійким. При випадковому, навіть невеликому зміщенні хоча б одного з атомів (а таке обов'язково відбувається), рівновага порушується, виникають коливальні процеси, що охоплюють всю структуру, а атоми шукають більш підходящі, менш обмежені рівноважні позиції. Якщо рівноважні зрушення атомів плівки позначити як  $\delta_n$ ,  $n$  – номер позиції, і прийняти, що атом, від якого ведеться відлік позицій (умовно нульовий) зберігає своє становище (штучно симетризований розподіл), то рівноважний стан всієї структури визначається умовами рівноваги всіх атомів:

$$k_a \delta_1 - k_b [(a - \delta_1) - b] + k_b [(2a - \delta_2) - (a - \delta_1) - b] = 0; \quad (3.9)$$

$$k_a \delta_n - k_b [(na - \delta_n) - ((n-1)a - \delta_{n-1}) - b] + k_b [(n+1)a - \delta_{n+1} - (na - \delta_n) - b] = 0, (n < 0), \quad (3.10)$$

де  $k_a, k_b$  – константи взаємодії атома плівки з атомом підкладки і взаємодії атомів плівки. Взаємодії вважаються лінійними,  $a > b$ ; величини  $\delta_n$  поступаються значенням  $a, b$ .

Із виразу (3.9) можна визначити величину

$$\delta_2 = \left( 2 + \frac{k_a}{k_b} \right) \delta_1, \quad (3.11)$$

а рекурентні відповідності (3.10) можна переписати у вигляді

$$\delta_{n+1} = \left( 2 + \frac{k_a}{k_b} \right) \delta_n - \delta_{n-1}, \quad n > 2. \quad (3.12)$$

Якщо величина  $\delta_1 = 0$ , то в нуль обертаються і всі інші зсуви рівноважних позицій, тобто співвідношення (3.11, 3.12) охоплюють і вихідну ситуацію. За умови нехтування поперечною взаємодією атомів плівки ( $k_a \rightarrow 0$ )

$$\delta_n = n\delta_1. \quad (3.13)$$

При цьому відстань між сусідніми атомами становить  $a - \delta_1$ . Це означає збереження трансляційної інваріантності структури при деякій модифікації деформованості; в умовах  $\delta_1 > 0$ ,  $\delta_1 < (a - b)$  – ослаблення розтягнутості.

У загальному випадку, тобто, коли  $k_a \neq 0$ , збільшення  $\delta_n$  відбувається більш стрімко, ніж вказано у рівнянні (3.13). (При цьому, однак, варіант  $k_a/k_b > 1$  не обов'язково відповідає характеру передумов аналізу і тому його не будемо розглядати).

Неухильне зростання зрушень рівноважних позицій при збільшенні  $n$  неминуче призводить до того, що, починаючи з деякого індексу, рівноважні позиції досягають значень близько  $a/2$ , внаслідок чого співвідношення зазначеної позиції з умовно «своїм» атомом втрачає сенс. У разі наявності впливу з боку підкладки відбувається інверсія з кардинальною зміною масштабів і напрямків сил взаємодії атомів як з підстильним зразком, так і в межах шару. Фактично мова йде про

порушення цілісності поверхневого моноатомного утворення з появою розрізнених фрагментів.

Зазначені обставини існують при довільних значеннях  $\delta_1$ , проте, при малих деформаційних зрушеннях зона «правильної» зміни зрушень охоплює значні ділянки (в межах, коли  $\delta_1 \rightarrow 0$ , до нескінченності, а при підвищених значеннях  $\delta_1$  такі області можуть поширюватися лише на кілька вузлів).

Загальний висновок полягає в тому, що несумірність решіток плівки і підкладки призводить до порушення цілісності моноатомного поверхневого покриття з появою плям на двовимірній поверхні. Їх розміри можуть, звичайно, відрізнитися. Величини плям визначаються енергетикою утворень, що містять як статичну, так і динамічну складові.

### 3.5 Сумірність

Найбільш проста форма сумірності двох структур  $a = 2b$ , тобто варіант, коли відстань між атомами в підкладці вдвічі перевищує крок решітки в моношарі. Розміщення моношару щодо підкладки в цих умовах узгоджується з симетрією матриці і не пов'язане з появою мікронапруг. Особливість ситуації полягає в наявності декількох варіантів «правильних» розміщень. В одновимірній моделі їх два, а в реалістичній двовимірній є і додаткові можливості. Два варіанти одновимірного позиціонування показано на рисунку 2.1.

Варіант а містить дві фізично неідентичних решітки, а у варіанті б фізичне розрізнення підрешіток фіксується тільки відносно детальних ефектів.

Наявність двох підрешіток навіть для одновимірних коливань як поперечних, так і поздовжніх визначає виникнення

двох частот зон – оптичної та акустичної. У випадку б зона частот одна.

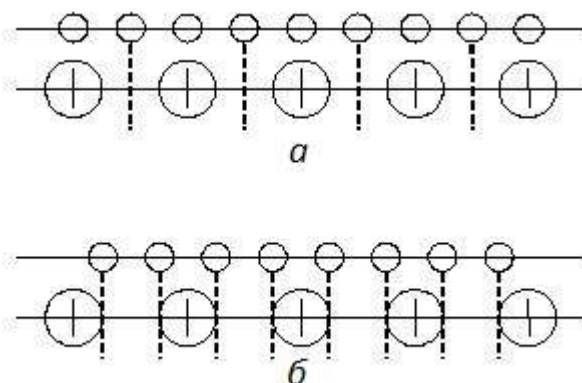


Рисунок 3.1

Розміщення атомів (рисунок 2.1, а, б) переходить один в один у результаті мікроскопічного зсуву шару, безпосереднє спостереження за яким передбачає використання досить тонкої техніки, однак макроскопічні наслідки такого переходу можна фіксувати і застосовувати.

Варіювання температури змінює картину заповнення коливальних станів відповідно до бозевської статистики. Загальна енергія коливального збудження у варіантах а і б змінюється по-різному. Тому енергетична перевага одного з варіантів в якомусь діапазоні необов'язково буде зберігатися і в інших температурних інтервалах. Це є передумовою перебудови поверхневого розподілу при зміні температури і означає, що поверхневий шар може зазнавати фазових переходів, можливо, як першого, так і другого роду.

### 3.6 Електрони у моношарі

Для трактування електронних станів в моношарі можна скористатися дискретною апроксимацією рівняння Шредінгера. У твердому тілі присутній природний параметр дискретизації – крок решітки. Якщо прийняти такий крок просторового



розбиття структури, то замість безперервної залежності  $\psi = \psi(\vec{r})$  з'являється дискретний набір величин, що характеризує стан на відповідних вузлах. Такий підхід виключає з розгляду особливості рельєфу хвильової функції в межах міжатомного видалення, які самі по собі малоцікаві, але, зрозуміло, не гарантує кількісну спроможність апроксимації. Замість фундаментальних величин у рівнянні Шредінгера необхідно вводити емпірично підібрані числові параметри. Проте найбільш якісні особливості системи знаходяться і на символічному рівні.

Для двовимірної однорідної щільної плівки слід записати

$$-\frac{\varepsilon_0}{4}(\psi_{m-1,n} + \psi_{m,n-1} - 4\psi_{m,n} + \psi_{m+1,n} + \psi_{m,n+1}) = \varepsilon\psi_{m,n}, \quad (3.14)$$

де  $\psi_{m,n}$  – ефективне значення хвильової функції на вузлах (при відповідному нормуванні);  $\varepsilon_0$  – константа, що задає масштаб перекриття станів у сусідніх вузлах; передбачена ізотропність структури – квадратна решітка. Характер апроксимації є тотожним так званому «наближенню сильного зв'язку». За відсутності дефектів і спотворень структури форма (3.14) поширюється на необмеженої кількості вузлів.

Необмеженій (нескінченній) системі рівнянь (3.14) задовольняють вирази, що мають вигляд плоских хвиль:

$$\psi_{m,n} = Ae^{i(mS_x + nS_y)}, \quad (3.15)$$

де безрозмірні хвильові параметри  $S_x, S_y$  можуть мати будь-які дійсні значення, але через періодичність виразу (3.15) можуть бути обмежені діапазоном  $-\pi \dots \pi$ . Підстановка виразів (3.15) в рівняння (3.14) приводить до умов формальної і фізичної адекватності (3.15):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{2} (2 - \cos S_x - \cos S_y), \quad (3.16)$$

що є дисперсним співвідношенням електронів у розглянутому двовимірному об'єкті.

Бачимо, що варіювання  $S_x, S_y$  визначає зміну енергії в межах  $0 \dots 2\varepsilon_0$ . Поза цим діапазоном дозволених правилами квантової механіки (тобто законами природи) електронних станів немає.

Таким чином, поряд з електронними зонами підкладки існують чисто плівкові зони. Звичайно загальне число електронів у масиві є незрівнянно великим порівняно з кількістю плівкових електронів. Однак внаслідок наявності двох самостійних зонних структур в певних ситуаціях саме стани в моношарі виходять на перший план: щодо провідності в оптичних проявах, в емісійних характеристиках та ін.

Легко переконатися, що для станів поблизу дна зони ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) залежність  $\varepsilon$  від  $S_x, S_y$  є квадратичною. Записавши цю залежність у вигляді енергії вільного руху квантової частинки

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 S^2}{2ma^2} = \frac{p^2}{2m} = m \frac{v^2}{2}; \quad p = \frac{\hbar S}{a}, \quad v = \frac{\hbar S}{ma},$$

встановимо зв'язок ефективної маси з шириною зони  $m_{\text{ef}} = \hbar^2 / \varepsilon_0 a^2$ .

Балансна відповідність

$$2\nu(S) \pi S_0^2 = N_0, \quad (3.17)$$

де  $\nu(S) = \frac{N}{2\pi^2}$  – щільність станів у двовимірному об'єкті,  $N$  – загальне число вузлів,  $N_0$  – загальна кількість електронів, дозволяє знайти  $S_0$  – граничне значення модуля хвильового

вектора, що обмежує зону (коло) заповнених станів у  $\vec{S}$ -просторі, і на основі виразу (3.16) також дозволяє визначити фермієву енергію. (Додатковий множник 2 в співвідношенні (3.17) означає, що кожному значенню  $S_x, S_y$  відповідають два електронних стани, що розрізняються орієнтацією спіну).

Ймовірна відміна рівня Фермі в моношарі від цієї ж величини в масиві, що суперечить змісту названої категорії, усувається відповідним зсувом потенціалу (контактний стрибок потенціалу в специфічних умовах).

## 4 ГРАФЕН

### 4.1 Фізика графену

Графен більш ніж, що інше можна віднести до двовимірного кристала. На відміну від ряду інших моноатомних утворень вільний графен має макроскопічні розміри. Є свідчення про наявність цього утворення в глибинах космосу. Графен виявляє ряд особливостей, яких немає або які в вивчених структурах виглядають інакше. Внаслідок цього графен є об'єктом загостреного інтересу в наукових і близьких до них колах. Спроби його застосування були не стільки великими, скільки різноманітними, однак області застосування ще не сформувалися. Незважаючи на те, що після відкриття графену (2005 рік) пройшло вже чимало часу, але поки що існують лише надії на вражаючі практичні результати, пов'язані з його застосуванням. Однак, слід вважати, що головні технічні досягнення, пов'язані з графеном, ще попереду.

Однією з цілей аналізу твердотільних об'єктів, і не тільки їх, є одержання дисперсійної формули для всіх наявних груп

частинок, перш за все, звичайно, електронів. Дисперсійне співвідношення безпосередньо використовується в розрахунках і прогнозах найважливіших спостережуваних характеристик макрооб'єктів.

На рисунку 2.2 щодо одного гексагону показано форму індексації вузлів кристала, яка використовується в наведених нижче рівняннях.

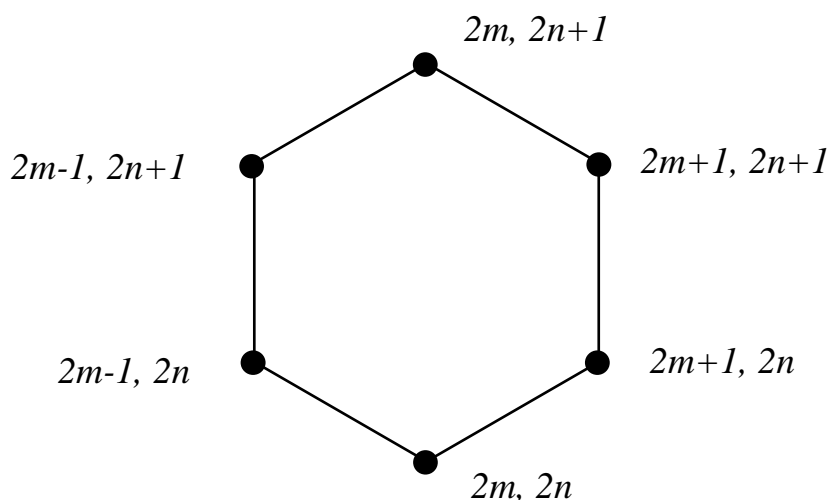


Рисунок 4.1

Рівняння Шредінгера в дискретній апроксимації (наближення сильного зв'язку) подається сукупністю різницевого співвідношень для амплітуд імовірностей всіх вузлів:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 (\psi_{2m-1,2n} + \psi_{2m+1,2n} + \psi_{2m,2n-1}) - \varepsilon_1 \psi_{2m,2n} &= \varepsilon \psi_{2m,2n}; \\ \varepsilon_0 (\psi_{2m,2n} + \psi_{2m+2,2n} + \psi_{2m+1,2n+1}) - \varepsilon_1 \psi_{2m+1,2n} &= \varepsilon \psi_{2m+1,2n}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Помноживши перше рівняння (4.1) на  $\exp[i(2mS_x + 2nS_y)]$ , друге – на  $\exp[i((2m+1)S_x + 2nS_y)]$  і т.д. і підсумувавши рівняння, для функцій

$$G_l = \sum_{m,n} \left\{ \psi_{2m+1,2n+1} e^{i[(2m+1)S_x + (2n+1)S_y]} + \psi_{2m,2n} e^{i(2mS_x + 2nS_y)} \right\};$$

$$G_2 = \sum_{m,n} \left\{ \psi_{2m+1,2n} e^{i[(2m+1)S_x + 2nS_y]} + \psi_{2m,2n+1} e^{i(2mS_x + (2n+1)S_y)} \right\},$$

отримаємо два співвідношення:

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_1)G_1 + 2\varepsilon_0 \cos(S_x)G_2 + \varepsilon_0 e^{iS_y} G_2 &= 0; \\ (\varepsilon - \varepsilon_1)G_2 + 2\varepsilon_0 \cos(S_x)G_1 + \varepsilon_0 e^{-iS_y} G_1 &= 0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Співвідношення (4.2) – математичний еквівалент нескінченної сукупності рівнянь (4.1).

Вимога обернення в нуль визначника, складеного з множників перед функціями, приводить до виразу

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \pm \varepsilon_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 S_x + 4 \cos S_x \cos S_y}, \quad (4.3)$$

що є дисперсійним співвідношенням електронів в графені. При належному варіюванні рівня відліку енергії і масштабу перекриття станів електронів, що знаходяться в однакових станах сусідніх атомів, правило (4.3) можна відносити до всіляких станів електронів в графені.

## 4.2 Електронні стани

Два знака перед коренем рівняння (4.3) мають виділити дві версії, що не суперечать передумовам аналізу і формальним процедурам. Стосовно високих непустих енергетичних зон варіант «плюс» слід вважати як зону провідності, а «мінус» – як валентну (діркову зону). Ці зони зникаються. Такий об'єкт називають безщільним напівпровідником (ширина забороненої зони «щільності» дорівнює нулю). Можна також віднести графен до напівметалу.

Відсутність потенційного бар'єра між зонами обумовлює унікальну рухливість електронів графену і тим самим ефективність процесів, пов'язаних з рухом електронів, –

провідності, теплопровідності. Висока провідність графену обмежується наявністю дефектів.

Однією з показових точок в квадраті змін  $S_x, S_y$  є позиція  $\left(\frac{\pi}{3}, \pi\right)$ . Тут відхилення енергії від  $\varepsilon_1$  дорівнює нулю (межа зон). Відхилення  $S_y$  на величину  $\delta$ , а саме:

$$S_y = \pi - \delta$$

відповідно до рівняння (4.3) дозволяє одержати

$$\varepsilon - \varepsilon_1 \approx \varepsilon_0 \delta.$$

Найбільш показовим є те, що форма залежності  $\varepsilon = \varepsilon(S_y)$  на межі зон (біля дна зони провідності) лінійна. Це зовсім не те, що вийшло при розгляді простої квадратної решітки (див. розділ 3). За квадратичним законом дисперсії визначено схожість (майже тотожність) з основних співвідношень класичними виразами для енергії, що і дозволяє ввести категорію «ефективна маса». Тут подібності немає і будь-який аналог маси не виникає. Доводиться стверджувати, що поблизу межі зон електрони поведуться як безмасові частки, що схожі на фотони або нейтрино. На відміну від останніх електрони мають заряд. Висока рухливість безмасових частинок є неминучою. Дивуватися, мабуть, тут слід тому, що ці частинки не досягають релятивістських швидкостей.

### 4.3 Теплопровідність

Атоми вуглецю пов'язані досить жорсткою міжатомною взаємодією. Відстань між атомами графену менше, ніж в

алмазі. Це визначає підвищену швидкість поширення сигналів у структурі. Оціночно

$$v \approx \left( \frac{K}{m} \right)^{1/2} a.$$

Чинник  $v$  впливає на швидкість перенесення енергії. Тому можна очікувати високу теплопровідність структури. Однак дійсність перевершує сподівання: теплопровідність виявляється аномально високою, що, втім, слід констатувати і щодо алмазу. Природа ефекту – в жорсткому і строго впорядкованому розміщенні атомів у названих структурах.

Експериментальні дані,  $Bm / m \cdot K$ , є приблизно такими:

скловата – 0,04;

вода – 0,6;

скло – 1;

сталь – 150;

мідь – 400;

алмаз – 1000 ... 3000;

графен – 5000.

Виявляється також істотна взаємодія потоків світла з решітками графена. Проходження світла через один шар приводить до зміни інтенсивності, що надійно реєструється фотометрами. Більш того, досвідчені спостерігачі здатні неозброєним оком розрізняти одношарові і двошарові графенові покриття.

#### 4.4 Міграція

У графені, як правило, є дефекти: структурні спотворення, домішкові атоми та ін. Рівень дефектності і вид

дефектів обумовлюють довжину вільного пробігу носіїв заряду, що впливає на протікання струму і поширення тепла, а роль цих чинників відповідно до наявної експериментальної інформації є особливо значущою. Відносно невисокі кількості домішок кардинально змінюють спостережувані характеристики. Ця обставина потребує уваги до рівнів домішкового забруднення і розподілу домішок, що в свою чергу приводить до необхідності вивчення закономірностей міграції домішок в структурі.

Існують три варіанти позиціонування домішкових атомів, які узгоджуються з симетрією графену. Це є розміщення у вузлах (*Top*), у центрі гексагону (*Hollow*) і між двома сусідніми атомами (*Bridge*). Координаційні числа (кількість найближчих сусідів), характер взаємодії з атомами структури і загальна кількість дозволених позицій в цих варіантах різняться, що впливає і на картину міграції, і на її наслідки.

Відповідно до центрального (*Hollow*) позиціонування рівняння кінетики є такими:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_{mn}}{dt} = & \varphi_{m-2,n} + \varphi_{m+2,n} + \varphi_{m-1,n-1} + \varphi_{m-1,n+1} + \\ & + \varphi_{m+1,n-1} + \varphi_{m+1,n+1} - 6\varphi_{mn}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Можлива континуальна апроксимація рівнянь (4.4) приводить до параболічного рівняння другого порядку канонічного вигляду. Аналіз визначає нормальне дифузійне розповсюдження згустків і вирівнювання розподілу. Однак дифузійні параметри виявляються більшими, ніж в порівнянній квадратній решітці.



Заслужує на увагу також варіант дифузії пар пов'язаних атомів (молекули). З'ясовується, що об'єднання атомів різко знижує їх загальну рухливість порівняно з індивідуальною рухливістю ізольованих атомів. Ці обставини в різних ситуаціях можуть спостерігатися і як зниження темпу поширення частинок (субдифузія), і як різке прискорення (супердифузія). Зчленування двох графенових листів (двошаровий графен) призводить до ускладнення дифузії, пов'язаної з переплигуванням між шарами, і формування деяких комбінованих станів.

## **5 БОМБАРДУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ АТОМНИМИ ЧАСТИНКАМИ**

Заявлений процес – це невід'ємна складова характерних варіантів формування, експлуатації та руйнування поверхневих покриттів. При цьому термін «бомбардування» зовсім не обов'язково має відповідати масштабному агресивному впливу. У загальному випадку – це не більше ніж фіксація ситуації: атоми, молекули, іони, компоненти плазми, що наближаються до поверхні твердого матеріалу ззовні. Це може бути особливістю непереборного стану (наприклад, зіткнення складових розрідженої атмосфери з космічним апаратом), штучно організованим процесом як інструментом формування характеристик поверхні, результатом збігу різних обставин. Налітання на поверхню супроводжується (або може супроводжуватися) розсіюванням падаючих частинок, відбиттям їх від поверхні, передачею енергії поверхневому шару, осадженням на поверхню, проникненням у прилеглі до поверхні шари, вибиванням атомів з поверхні («розпиленням»). Як правило, відбувається накладення

різноманітних, часто альтернативних ефектів. Названі процеси впливу варіюються в широкому діапазоні за видами агентів впливу, енергією бомбардування, станом поверхні, формами поєднання неідентичних складових процесу.

Результатом впливу є формування структури поверхні, її властивостей, оборотних і необоротних змін. У цьому розділі розглянуто деякі найбільш помітні прояви корпускулярного впливу на поверхню разом з початковим аналізом фізичної суті того, що відбувається. Як правило, це стосується тільки окремих ефектів, які поряд з іншими є наявними в різних процесах і станах.

### 5.1 Лобове зіткнення

Налітаючий атом безпосередньо взаємодіє з якимось атомом поверхні. Якщо уявити атоми кульками («модель твердих куль») і прийняти, що напрямок руху налітаючого атома збігається з орієнтацією осі, проведеної через центри атомів, то зіткнення буде максимально жорстким. Це – «лобовий» удар. Ця ситуація передбачає, що активна роль належить атому, який надходить ззовні. Природно прийняти, що до зіткнення швидкість атома-мішені була знехтувана. Тому умови збереження енергії та імпульсу є такими:

$$p_1 = p'_1 + p'_2;$$
$$\frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{(p'_1)^2}{2m_1} + \frac{(p'_2)^2}{2m_2}. \quad (5.1)$$

Тут  $p$  – імпульси частинок;  $m$  – маси; штрихи означають належність величин до станів після зіткнення, імпульси

записані як скаляри згідно зі специфікою умов (лобове зіткнення).

З рівнянь (5.1) неважко одержати характеристики частинок після акту зіткнення:

$$\begin{aligned}
 p'_1 &= \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} p_1; & p'_2 &= \frac{2m_2}{m_1 + m_2} p_1; \\
 \varepsilon'_1 &= \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \varepsilon_1; & \varepsilon'_2 &= \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \varepsilon_1.
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

Зі співвідношень (5.2) випливає, що в разі  $m_1 > m_2$ , тобто відносно важкому атомі-снаряді, атом, що падає, після зіткнення зберігає напрямок руху. У протилежній ситуації  $m_1 < m_2$  (при відносно легкому бомбардувальному атомі) значення  $p'_1$  є від'ємним. Таким чином, падаючий атом відбивається від атома-партнера за зіткненням і, отже, від поверхні. У разі однакових мас  $p'_1 = 0$ , таким чином, падаючий атом як би зупиняється, передаючи всю енергію атому-мішені. Велика відмінність мас визначає відносно невисокий рівень передачі енергії.

## 5.2 Зіткнення загального вигляду

Лобове зіткнення демонструє границі зміни характеристик партнерів. У загальному випадку промінь, спрямований через центр першого атома в напрямку його руху, проходить на певній відстані від центра другого атома. Цей зсув називають параметром зіткнення. В рамках моделі твердих куль зіткнення відбувається, якщо названа величина не перевищує суму радіусів обох частинок  $(R_1 + R_2)$ . Взаємодія атомів є радіальною. В модельних уявленнях це

означає, що кулі гладкі і в момент їх зіткнення другий атом отримує поштовх у напрямку прямої, проведеної через центри і точку дотику. Тим самим складова початкового імпульсу в зазначеному напрямку визначає передачу енергії імпульсу згідно з рівнянням (5.2), а тангенціальна складова імпульсу (в дотичній площині) залишається незмінною. Досить прості геометричні відповідності приводять до таких результатів:

$$p'_{1a} = \gamma p_1 \cos \theta; \quad p_{1t} = p_1 \sin \theta;$$

$$p'_2 = (1 - \gamma) p_1 \cos \theta; \quad \varepsilon_2 = (1 - \gamma^2) \varepsilon_1 \cos^2 \theta,$$

де додаткові індекси  $a, t$  означають аксіальну і тангенціальну складові імпульсу,  $\theta$  – кут ініціювання, тобто кут між напрямком другого атома і вихідним напрямком першого

$$\gamma \equiv \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}.$$

Кут відхилення  $\varphi$  бомбардувального атома від свого напрямку до зіткнення визначається виразом

$$\cos \varphi = \frac{\gamma \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}{\sqrt{\gamma^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}}. \quad (5.3)$$

Зі співвідношення (5.3) випливає, що частинки однакових мас розлітаються під прямим кутом, що важкий атом-снаряд після зіткнення зберігає орієнтацію в напрямку поверхні і тому зазнає нових зіткнень з тим же або іншими атомами підкладки, причому рух легкого атома після зіткнення допускає будь-які кути відхилення ( $0 \dots \pi$ ).

Розкид можливостей визначається варіюванням параметра удару  $\rho$ . Якщо не розглядати напівфантастичні можливості мікроскопічного фокусування падаючих частинок,

то слід прийняти, що ймовірність попадання падаючої частинки на якусь ділянку на поверхні задається розмірами (площею) цієї ділянки і нічим більше.

Якщо  $f(\rho)$  – функція розподілу параметрів зіткнення, то

$$f(\rho)d\rho = \frac{2\pi\rho d\rho}{\pi R^2} = 2\frac{\rho}{R^2}d\rho; \quad R \equiv R_1 + R_2.$$

Виходячи з необхідної балансної відповідності

$$f(\rho)d\rho = f(\theta)d\theta,$$

з урахуванням однозначної відповідності

$$\rho = R \sin \theta$$

легко знайти функцію розподілу кутів відхилення  $\theta$ . Аналогічно функція розподілу передач енергії

$$f(\varepsilon_2) = f(\theta) \left| \frac{d\varepsilon_2}{d\theta} \right|^{-1}.$$

Залежність  $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\theta)$  відповідно до співвідношення (5.3) така:

$$f(\varepsilon_2) = \frac{1}{(1-\gamma^2)\varepsilon_1}; \quad 0 < \varepsilon_2 < (1-\gamma^2)\varepsilon_1. \quad (5.4)$$

Вираз (5.4) визначає рівнорозподіл енергій в межах фіксованого для даного виду зіткнень діапазону. Зрозуміло, що ця однорідність є присутньою і в розподілі енергій первинного атома. Ця особливість передачі енергії показана тут на основі моделі твердих куль, але, як з'ясується, поширюється на всі варіанти пружних зіткнень різних частинок.

### 5.3 Розсіювання на поверхні

Одним із можливих результатів зіткнення атома з поверхнею є відбиток від поверхні. Це може відбуватися як і внаслідок особливостей парної взаємодії, що розглянуто вище, так і внаслідок квантових ефектів. Імовірність відбитка підвищена для досить легких і повільних атомів як через механіку парної взаємодії, так і у зв'язку з поступовою втратою ознак парності через квантові обмеження. Важливою обставиною щодо механізму взаємодії атомів з поверхнею є недосконалість поверхневої структури. Одним з варіантів поверхневих спотворень є мікро- і мезоскопічні геометричні неоднорідності: борозенки, вм'ятини. Зіткнення атома, що прилетів, з атомом на схилі борозенки може відбуватися по-різному, але, поза сумнівом, що індикатриса розсіювання від атомів, що створюють борозенку, центрується за нормаллю до поверхні геометричного дефекту (ознаки дзеркальності). Деякі експерименти демонструють дзеркальність у буквальному сенсі. В цих умовах (а втім, і при дифузному відбитку, хоча і в меншій мірі) значна, можливо, переважна частина атомів після першого зіткнення потрапить на протилежний укіс борозенки, що зумовлює, принаймні, ще одне зіткнення. У разі вузьких і глибоких борозенок кількість зіткнень з протилежними поверхнями досягає значень, коли є можливим виліт атома з борозенки і, отже, евакуація з поверхні. Вузькі борозенки відіграють роль пасток для атомів, що прилетіли, і поступово самознищуються (заповнюються, зарощуються). Це сприймається як полірування поверхні.

Реалізація декількох зіткнень приводить до збільшення передачі енергії поверхні над рівнями, що задаються

закономірностями парного зіткнення. «Ступінь охолодження» потоку відбитих атомів несе інформацію про рівень геометричних мікростворень на поверхні.

Досить повільне формування багат шарової плівки приводить до поступового нарощування шарів за схемою «розгорненої ковдри». Ясно, що атоми, які знову надходять, найбільш охоче займають позиції, що відповідають «правильному» розміщенню в сусідстві з ідентичними атомами. Тим самим пріоритет адсорбції нових атомів отримують ділянки вже сформованого розміщення. Так розширюється будь-який шар. Якщо на ньому виникають зерна кристалізації, то навколо них починає складатися і розширюватися новий шар і т. д. Так формується терасна структура поверхонь – досить поширений варіант поверхневих геометричних неоднорідностей. Набори терас можуть створювати мезоскопічні геометричні неоднорідності (борозенки, кратери, терасові схили і т. д.).

Наявність великих терас при відносно невисоких сходинках (до одиничної товщини) істотно знижує ймовірність неповернення атомів з борозенки і, навпаки, високі міжтерасні обриви є передумовою до захоплення падаючих атомів геометричними утвореннями на макроповерхні.

Спрямовані потоки атомів на поверхню в напрямках, далеких від нормального, підвищують імовірність їх неповернення аж до значень, близьких одиниці.

#### **5.4 Кінематичні ефекти в акті осадження атома**

У зіткненні досить повільних атомів з поверхневим моношаром особливості розміщення атомів набувають

вирішального значення, відтісняючи на другий план усереднені характеристики поверхні.

Нехай легкий атом наближається до поверхні, що є шаром важких атомів, по нормалі до осі, яка з'єднує центри атомів. Будемо використовувати категорії моделі твердих куль, вважаючи, що радіус бомбардувальних атомів  $R_2$  набагато більше радіуса  $R_1$ , а співвідношення їх мас є пропорційним  $\square (R_1/R_2)^3$ , що визначає несумісність мас.

Таким чином, при акті зіткнення з поверхнею мішені передається настільки мала порція енергії, що рух атома після одного або кількох зіткнень на фоні швидких переміщень снаряда є нецікавим. Ситуація близька до граничної: точковий об'єкт дзеркально відбивається від нерухомих сферичних об'єктів.

У плоскій геометрії процес зіткнення атомів реалізується в трьох варіантах. При відносно невеликих параметрах удару (близько  $0,6R$ ) відбувається просте відбиття від поверхні при першому зіткненні. Область параметрів  $\rho > R$  відповідає безперешкодному подоланню шару (вікно прозорості). Проміжна зона відповідає кільком зіткненням, кількість яких зростає при зближенні мас атомів, починаючи з двох і формально аж до як завгодно великих значень. При цьому результатом багаторазових зіткнень може бути як подолання шару, так і повернення атомів в зону перед бар'єром. Це можна кваліфікувати як кінематичне замикання.

Слід звернути увагу на те, що поступове збільшення товщини плівки приводить до осадження одиночних атомів –



центрів майбутньої кристалізації на відносно гладких поверхнях з атомів, які вже правильно розмістилися. Виникає картина розміщення, зображена на рисунку 5.1.

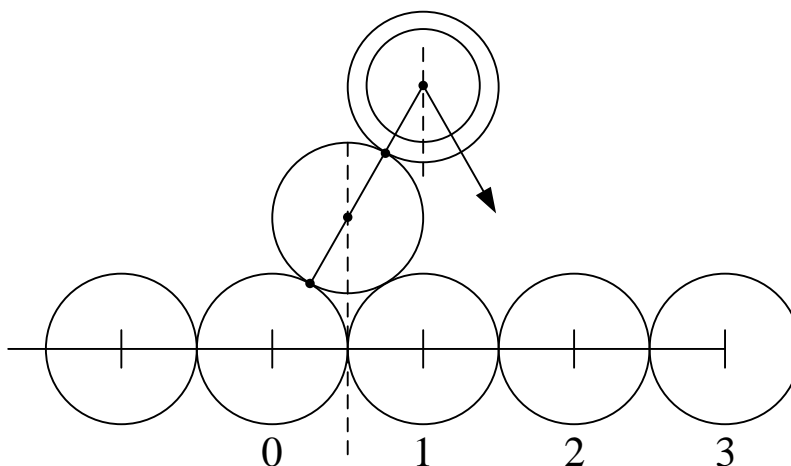


Рисунок 5.1

Бомбардувальний атом показано в момент контакту з осілим одиночним атомом. Після зіткнення первинний атом рухається в напрямку атома 2 (першого затіненого), передаючи йому ще одну порцію енергії. Тут ймовірні зіткнення, близькі до лобових (повної передачі енергії). Якщо ж зіткнення не лобове, то відбуваються чергові зіткнення з атомом 1 або 3. Таким чином, енергія первинного атома знижується орієнтовно на порядок, що є сприятливою обставиною щодо «прилипання» до поверхні, тобто елементарного акту осадження. Таким чином, випадкові атоми на краях сходинок відіграють роль каталізаторів осадження інших атомів, що надходять. Такий ефект є чисто кінематичним, існуючим разом з іншими чинниками, що сприяють розвитку кристалізації навколо зародків цього процесу.

## 5.5 Роль мікроскопічного рельєфу в розпилянні атомів поверхневого шару

Розпиляння може бути дуже шкідливим чинником, що обмежує працездатність пристроїв, які працюють в умовах пучкового або плазмового впливу. Ефект розпиляння може бути також елементом технології елементів мікроелектроніки і нанотехніки (іонне фрезерування та ін.) Тут звернемо увагу на особливості виходу атомів з поверхні щодо властивостей об'єкта розпиляння, конкретніше, залежно від нанорельєфу в найближчому оточенні атома, який може вилетіти з поверхні в навколишній простір.

Імовірність розпиляння залежить від зв'язку (міри зв'язаності) об'єкта як з атомами сформованого шару, так і атомами в «своєму» шарі. Зв'язаність атомів, що знаходяться у зчепленні з сусідами в кристалічній решітці, безсумнівно вище, ніж у тих, число сусідів яких менше. При цьому відмінність умов збільшується у міру зменшення числа зв'язків (сусідів у шарі).

Для простої кубічної решітки в разі «правильної» орієнтації поверхні щодо напрямків у решітці (індекс Міллера становить 100), слід записати:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dt} = & -a_4\varphi^5 - 4a_3\varphi^4(1-\varphi) - 6a_2\varphi^3(1-\varphi)^2 - \\ & -4a_1\varphi^2(1-\varphi)^3 - \varphi(1-\varphi)^4, \end{aligned} \quad (5.5)$$

де  $\varphi$  – ймовірність заповнення вузла; величини  $t$ ,  $a_i$  – безрозмірні.

Складові (5.5) охоплюють набір можливостей, що задаються варіантами розміщення атомів навколо якогось

одного. Оскільки величини  $a_k$  у випарному механізмі слід подавати у вигляді чинника Гіббса

$$a_p = \alpha^P, \quad \alpha = \exp\left(-\frac{V}{K_{BT}}\right),$$

де  $V$  – енергія взаємодії атома з одним сусідом, то рівняння (5.5) можна переписати у вигляді

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\varphi[\alpha\varphi + (1-\varphi)]^4. \quad (5.6)$$

Рівняння (5.6) припускає пряме інтегрування. У разі кінетичного розпилення використовувані множники залежать не тільки від температури. Проте очікується ієрархія характеристик

$$a_4 < a_3 < a_2 < a_1 < 1,$$

де, ймовірно, можуть бути використані й сильні нерівності.

Загальна картина зміни  $\varphi$  визначається послідовним переходом переважної ролі від одних доданків до інших. Тим самим термін наявності атома на поверхні, а саме наявність шару, розпадається на відповідні етапи, тривалість яких скорочується. Таким чином, відносно повільне збідніння шару в результаті втрати окремих атомів заміняється все більш стрімким, що і завершується повним його спустошенням.

Отже, найбільш стійким є варіант повного заповнення. Випадкове або не випадкове збідніння шару веде, можливо, до катастрофічного руйнування.

### **5.6 Зіткнення атомів з упорядкованою структурою**

Закономірності парної взаємодії атомів не залежать від наявності та особливостей оточення пари. Однак наявність інших атомів може призводити до обмежень тих чи інших

варіантів взаємодії. Близькі атоми як би частково затінюють атом-мішень, через що розподіл основних характеристик може змінитися. Прикладом може бути «косе бомбардування», наочне подання якого показано на рисунку 5.2.

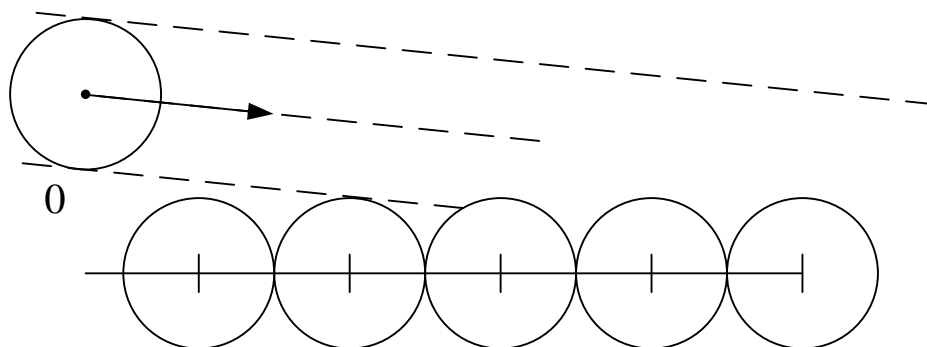


Рисунок 5.2

Ясно, що атом, позначений цифрою «0», може взаємодіяти з мішенню тільки при великих значеннях прицільного параметра. Лобові й близькі до цього зіткнення неможливі. Зовсім іншим буде діапазон параметрів удару та передачі енергії.

При застосуванні до структур з жорсткою локалізацією близько розташованих атомів спотворення розподілу параметрів удару набуває характеру незворотної властивості.

Знову звернімося до двовимірної гексагональної структури (графену та ін.).

Якщо позначити радіус атома структури як  $R_2$ , радіус атома, що бомбардує, – як  $R_1$ , причому

$$R_2 = \frac{1}{2}a; \quad R_1 < R_2,$$

то в найпростішій ситуації фронтального бомбардування зіткнення з атомом в межах зображеного сектора є можливим, якщо тільки проекція центра кулі-снаряда на графеновий лист потрапляє в межі заштрихованої області трикутника,

показаного на рисунку 5.3 (дванадцята частина елементарного гексагону).

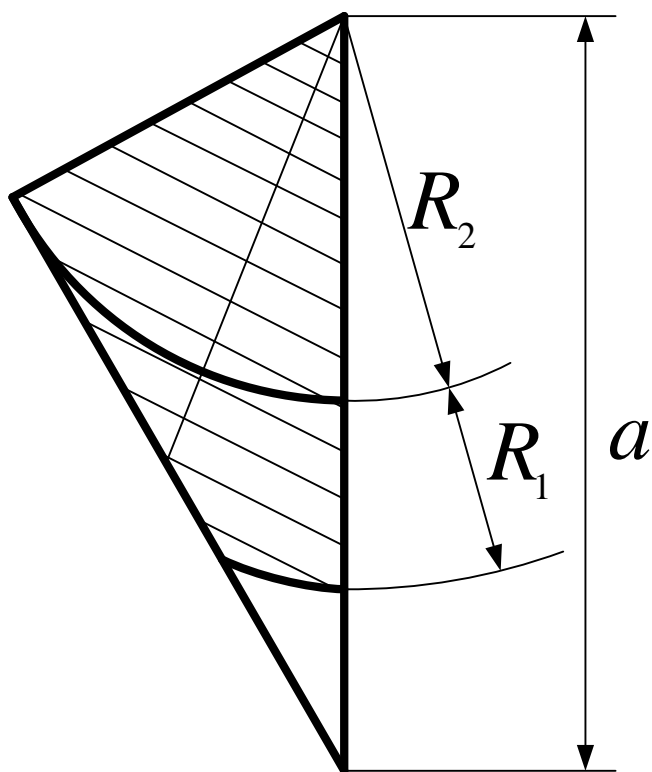


Рисунок 5.3

Відношення площі заштрихованої зони ( $S$ ) до площі трикутника  $S_0$  визначає ймовірність зіткнення, а величина

$$W_0 = \frac{S_0 - S}{S} -$$

це ймовірність вільного (в рамках моделі) проходження крізь графен. Ясно, що в разі  $R_1 > R_2$  ця величина дорівнює нулю.

Прицільний параметр  $\rho < R_2$  подається так само, як і у випадку зіткнення ізольованих атомів, а діапазон підвищених прицільних відстаней  $R_2 \leq \rho \leq R_2 + R_1$  є істотно обмеженим. Внаслідок цього вклад відносно високих передач енергії перевершує відповідну величину стосовно вільних зіткнень. Це

означає, що середня передача енергії в зіткненні з графеном вище, ніж при зіткненні з вільним атомом вуглецю. Розрахунок, оснований на геометрії (див. рисунок 5.3) і правилах (див. підрозд. 5.3), свідчить про те, що в разі рівності мас атомів-партнерів середня енергія падаючої частинки після зіткнення становить  $1/4$  вихідної енергії. Нагадаємо, що такий же варіант для вільних зіткнень приводить до вдвічі більш високого значення (половини початкової енергії). Слід також зауважити, що у впорядкованій мішені за першим зіткненням часто надходить друге, також цілком передбачуване, і може бути третє, четверте, що ще істотніше збільшує відбір енергії аж до захоплення атома, що прилетів, структурою.

## **6 ЕКСКЛЮЗИВНІ НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

Технології нанесення покриттів як відносно товстих, майже макроскопічних, так і дуже тонких – аж до моноатомних, ґрунтуються на фізичних механізмах і технічних методах, які були наведені раніше. Ряд технологічних прийомів з цього арсеналу давно вже став невід'ємним елементом масового виробництва.

Однак технології, що потрібні стосовно до нанооб'єктів – особливо тонких шарів, найдрібніших кластерів – як правило, потребують модифікації і вдосконалення традиційних методів. Крім того, виникають і реалізуються методики, які орієнтовані саме на нанооб'єкти, застосування яких до більш масштабних об'єктів або неможливо, або недоцільно з тих чи інших причин. Деякі з таких методів розглянемо далі.

## 6.1 Відлущування

Цей термін охоплює прийоми, за допомогою яких і було відкрито графен, точніше, було продемонстровано існування цієї структури. Метод (якщо це можна назвати методом) настільки простий, що його ідея цілком могла прийти в голову обізнаному старшокласнику. Не дивно, що результати, отримані таким способом першовідкривачами, нобелівськими лауреатами А. К. Геймом і К. С. Новоселовим, викликали острах у редакції Nature, журналу, що претендує на охоплення всього природознавства і в якому було дійсно опубліковано ряд робіт епохального характеру. Робота була двічі відхилена редакцією, але потім все-таки надрукована і отримала шквал відгуків і коментарів.

Крім більш-менш респектабельного терміна «відлущування» застосовують також більш прямолінійне найменування – скотч-технологія. Мається на увазі той самий скотч, яким обтягують тюки і баули в аеропортах і заклеюють роти в кримінальних серіалах.

За допомогою липкої стрічки неважко віддерти від графітової поверхні деяку кількість матеріалу. Якщо до зачорненої поверхні прикласти шматок скотча, то частина вуглецю перейде на нього. При неодноразових таких спробах можна домогтися того, що на поверхні залишиться шар вуглецю нанорозмірної товщини. Слід звернути увагу, що при контакті зі свіжим зразком з підвищеною ймовірністю від поверхні відділяються слабо закріплені атоми, що порушують кристалічний порядок. Тим самим знімання шарів відлущуванням веде до деякої селекції матеріалу, що залишається переважно сформованим, досить міцним шаром,

що передує виявленню графену. Можливий і зовні альтернативний, але фактично споріднений ефект полягає в тому, що скотч захопить окремі атоми, які належать до зформованого моноатомного шару, і зі значною ймовірністю розрив шару не відбудеться і всі одноатомні фрагменти будуть переміщені як одне ціле. Для успішності такої технології потрібні заздалегідь підготовлені зразки графіту з максимально строгою орієнтацією шарів.

Важко прогнозувати, якого значення метод відлущування набуде в подальшому, проте за деякими свідченнями в наш час такі прийоми дозволяють сформувати найбільш чисті й протяжні листи графену.

## 6.2 Графени

Один з варіантів отримання графену в промислових масштабах пов'язано з розкладанням карбїду кремнію. Поверхневий нагрів монокристала *SiC* приводить до випаровування більш леткого кремнію з формуванням на поверхні графенової сітки.

Ще одна відносно проста можливість отримання графену пов'язана з досить традиційним процесом осадження з газової фази. Осадження на холодну поверхню з хмари вуглецевої пари може формувати шар графену на поверхні. Таким способом отримують графенові плівки розмірами до квадратних метрів.

Як названі, так і інші способи одержання графену потребують запобігання або хоча б урахування додаткових каналів реакції, а саме: появи неоднорідності за товщиною, аморфізації, появи дефектів, близького контакту з матеріалом підкладки, утворення нових хімічних сполук. Втім, практично



кожну із зазначених можливостей можна розглядати і як додатковий ресурс нанотехнологій і осмислено використовувати.

Гідрований графен – графан – можна отримати при пропусканні струму через водяну плазму, що контактує з вільним або невольним графеном.

### **6.3 Нанотрубки**

Нанотрубки можна створювати випарним методом. Технологія містить випарювання графіту або іншого вуглецевомісткого матеріалу, що може забезпечуватися лазерним або дуговим нагріванням з подальшим винесенням випареного матеріалу із зони випарювання в зону конденсації (холодний електрод) потоком інертного газу (аргону). На холодному електроді вуглець повертається в тверду фазу з утворенням властивих йому упорядкованих об'єктів. Процес веде до утворення трубок за наявності в парах (в графіті) деякої кількості матеріалів, що відіграють роль каталізаторів процесу. В наш час як каталізатори застосовують зазвичай кобальт, нікель, залізо. Механізм каталітичної дії залишається в області припущень. Доводиться думати, що атом кобальту оббігає незавершений зріз трубки, сприяючи приєднанню нових атомів вуглецю. Така поведінка атома здається майже неосмисленою, але без каталізатора трубки не з'являються, а його наявність у дозованих кількостях приводить до виникнення дивних порожнистих утворень – трубок, довжина яких в сотні або тисячі разів перевищує діаметр (1 ... 10 нм).

В існуючих технологіях виникають, як правило, трубки різної довжини і діаметра, а також багат шарові трубки. Управління процесом досягається емпіричним підбором

головних параметрів: температури, тиску, складу вихідного матеріалу, матеріалів і форм електродів та ін. Селекція трубок за розмірами, структурою – це велика самостійна область розробок.

#### **6.4 Гетеротрубки**

Гетеротрубка – це двошарова нанотрубка, де два шари являють собою матеріали з різними властивостями (наприклад, один – це напівпровідник з електронною провідністю, а інший – з дірковою).

Припустимо, що двошарова плівка вирощується на підкладці. Завдяки ефекту епітаксії (розміщенню атомів у плівці відповідно структурі підкладки) на поверхні формується двошарова плівка з відстанями між атомами, які збігаються з параметрами масивної матриці. У загальному випадку власні міжатомні відстані в матеріалах шару відрізняються від того, що задає підкладка. Нехай матеріали підібрано так, що зовнішній шар є розтягнутим, а підстилковий – стиснутим. Таким чином, поверхнева двофазна плівка виявляється напруженою. Якщо ж відокремити плівку від підкладки, то це вже буде самостійною задачею, яку вирішують, наприклад, введенням відокремлюючого «жертвовного» шару, вразливого відносно форм впливу, до яких матеріали плівки стійкі, а різноспрямовані напруги в шарах плівки будуть приводити до її деформації. Верхній шар буде стискатися, а нижній – розширюватися. При збереженні цілісності утворень це відповідає згортанню (скочуванню) плівки з імовірним замиканням вигнутого утворення з появою трубок або споріднених наноструктур.

Елементарні геометричні відповідності визначають правило

$$d = \frac{\Delta d}{\Delta a} a,$$

де  $d$  – діаметр рівноважної трубки;  $\Delta d$  – різниця діаметрів двох шарів, що утворюють трубку (відстань між двома шарами);  $\Delta a$  – відмінність рівноважних відстаней між атомами двох шарів;  $a$  – ефективний крок решітки.

Бачимо, що при фіксованих параметрах шарів діаметр трубки, що утворюється, є однозначно визначеним. Таким чином, викладений метод дозволяє створювати трубки заданих діаметрів. Слід зазначити, що малі відмінності періодів решітки двох підструктур є передумовою до утворення трубок досить великого діаметра, а при значній мінливості періодів виникають трубки мінімальних діаметрів (варіант, коли  $\Delta a \geq \Delta d$ , не відповідає логіці міркувань).

Якщо розмір ділянки поверхневої плівки, що відшаровується, перевищує розрахункову величину, то з утворенням (замиканням) трубки статична рівновага реалізується тільки для частини вихідної плівки. Подальший розвиток процесу буде відповідати появі додаткових ділянок згортання або/та продовження скочування виниклої трубки (строго або не цілком замкнутої) з утворенням багат шарових спіралеподібних трубок.

Слід зауважити, що викладені механізми ґрунтуються на тенденціях до самоорганізації, присутньої в ряді процесів у природі. Такі механізми кваліфікуються як «botton-up».

## 6.5 Нанолітографія

Термін «літографія» виник у 18-му столітті в художній творчості (графіці), а сам метод полягає в тому, що на поверхні (спочатку на камені) наноситься бажане зображення. Оброблення його кислотою одночасно знімає фарбу на зафарбованих ділянках і очищає незафарбовані шари. В подальшому на зволожену поверхню наноситься фарба, яка прилипає тільки на необроблених ділянках поверхні, в точності повторюючи вихідний рисунок. Підготовлена таким чином поверхня далі використовується як друкарська форма.

Розглянемо реалізацію методу літографії стосовно технології «top-down». Інструмент впливу (потік рентгенівського випромінювання, електронні та іонні пучки) після належної колімації пропускається через «маску», тобто певний шар речовини з вирізаними в ньому фігурами бажаного вигляду. Дія потоку на оброблювану поверхню приводить до зміни адсорбційних характеристик на поверхні відповідно до особливостей маски. Подальший контакт матеріалу покриття з поверхнею внаслідок створеної неоднорідності адгезії відтворює осадження матеріалу відповідно до рельєфу маски. На поверхні виникають ділянки різних рівнів осадження нанесеного матеріалу: обмежені острівці, області, вільні від покриття; зони поступової зміни ступеня покриття.

Ясно, що варіювання видів і характеристик інструментів впливу, особливостей використовуваних матеріалів, форм масок визначає широкі можливості змінення форм покриття. Виникають певні умови, коли використання літографії є доцільним. Обмеженням щодо мінімізації розмірів деталей бажаного рельєфу є рентгенівська і електронна дифракції на

малих отворах маски. Найбільш чіткі й детальні рельєфи можуть бути отримані з використанням іонної літографії, оскільки квантові спотворення в цьому випадку мінімальні. Можуть існувати відтворення деталей розмірами до 1 нм. Цього може бути досить для формування квантових точок, квантових ліній, квантових дротів.

### **6.6 Схема формування плівки**

Осадження атомів на підкладку пов'язане з рядом важливих обставин. Самий ранній етап поєднано з випадковим осадженням окремих атомів в особливо привабливих позиціях, що обумовлено зазвичай дефектами структури. Інші атоми, які опинилися на чистій поверхні, можуть випаровуватися, але, як правило після декількох перескоків на поверхні. В цьому русі вони можуть зблизитися з іншими вже осадженими атомами, що відповідає закріпленню їх зв'язаності і утворенню дрібних одношарових, а далі і дво-, тришарових острівців. Спостережувана зміна поверхні полягає в зростанні острівців за рахунок надходження атомів ззовні і особливо одиночних атомів із сусідніх областей. Це етап нуклеації – появи ядер, зародків. При досягненні певної висоти подальше збільшення висоти згустку стає енергетично не вигідним. Острівці продовжують зростати, але переважно вшир. Коли такий процес приводить до зближення острівців, то енергетична перевага розміщення атомів поблизу «свого» острівця втрачається. Посиллюються переходи між острівцями і нівелювання проміжних ділянок, що спостерігається як злиття острівців з утворенням великих кластерів, що покривають, можливо, всю поверхню.

Подальше збільшення товщини плівки на різних ділянках поверхні відбувається приблизно однаково, але з флуктуаційними і локальними варіаціями товщини шару в різних місцях.

## **6.7 Нові матеріали**

Природа унікальних характеристик вуглецевих матеріалів – алмазу, графену, карбіну, фулеренів, трубок – і неуглецевих полягає в тому, що тут реалізуються тільки енергетично особливо вигідні конфігурації, які виявляються максимально жорсткими для даного виду атомів ковалентними зв'язками. Графіт теж складено з жорстких фрагментів, але вони розділені широкими за атомними масштабами проміжками, що й зумовлює можливість зсувів фрагментів відносно один одного. Якби плоскі графенові конфігурації поширювалися на макроскопічні зразки, то це був би гранично анізотропний матеріал: наприклад, висока теплопровідність в одному напрямку і властивість теплоізоляції в іншому, унікальна твердість і міцність при мікроскопічному впливі у виділених напрямках і надзвичайна податливість в іншому напрямку і при деяких неоднорідних впливах та ін.

Однак графіт складено з мікрооб'ємів різних розмірів і випадкової орієнтації, тому він виявляє себе як м'який матеріал без ознак анізотропії.

Вікове прагнення людства до створення особливо міцних і стійких до різних агресивних дій матеріалів реалізується на шляху використання жорстких міжатомних зв'язків при придушенні або купіюванні слабких. Графен – еталонний зразок в цьому відношенні. Однак графен – це лише один атомний шар. Якщо переваги графену, алмазу та інших

ідеальних наноструктур вдасться поширити хоча б в неповному обсязі, то отримаємо унікально тверді й міцні матеріали, що ймовірно буде поєднано з набором інших, теж дивовижних властивостей. Дослідження і розроблення іноді є надзвичайно тонкими і складними, проте вони спрямовані (один з найважливіших напрямків) на відшукування можливостей використання тільки сильних зв'язків. Тут можна застосовувати і роздерті фрагменти графену, і покручені фулерени і високе легування, що перекриває повзучість. Успіхи на шляху створення таких матеріалів очікуються при екстремальних впливах: високих температурах, величезних тисках, а також поєднанні ряду чинників.

При пошуках реалізації інших (не тільки механічних, а й немеханічних) бажаних характеристик, пов'язаних, зокрема, з електромагнітними і оптичними властивостями матеріалу, навпаки, не передбачають екстремальних впливів. Потрібні і, звичайно, будуть потрібні в ще більшій мірі зусилля щодо створення і використання досконалих структур із чітко дозованою дефектністю спеціальних видів при поєднанні елементів, що розрізняються, або альтернативних за властивостями.

Наноструктури – це й область вивчення, розвитку нових технологій і застосування їх з практично неозорими перспективами і звичайно з чималими труднощами. Схоже, що акценти уваги світового науково-технічного співтовариства будуть поступово зміщуватися (а може це вже відбувається) до біологічних структур або аналогів живої матерії.

## **7 ВИМІРЮВАННЯ**

Як на етапі нанесення покриття, так при фініш-контролі слід фіксувати різні параметри об'єкта. Особливе місце у їх переліку займає апіорно чи не найпростіша і наочна величина – товщина шару. Така ситуація існує за наявності щонайменше двох обставин. По-перше, товщина шару на поверхні визначає об'єктну значущість поверхневих шарів: провідність, кількість поверхневих енергетичних зон, ефективність захисту від дії зовнішніх чинників, оптичні характеристики та ін. По-друге, сам сенс категорії «покриття» визначає відносну малість розмірів шарів на поверхні. Епітет «тонка» свідчить про особливу малість обговорюваної характеристики, не кажучи вже про категорії буквального сенсу - наноплівка, моношар. Таким чином, з одного боку, вимірювання товщини об'єкта – це за своєю суттю необхідна процедура, без якої поверхневий шар втрачає статусну належність. З іншого боку, вимірювання товщини – одна з найбільш складних діагностичних операцій, для яких традиційні засоби визначення розмірів недостатні, якщо взагалі застосовні.

Далі піде мова переважно про визначення лінійних характеристик нанообласті.

### **7.1 Електронний мікроскоп**

В електронному мікроскопі вільні електрони створюються спеціальним пристроєм – джерелом, прискорюються прикладеними полями до енергій  $10 \dots 10^5$  еВ і спрямовуються на досліджуваний об'єкт при забезпеченні необхідного фокусування електричними і магнітними полями. Далі електрони потрапляють на поверхню, покриту спеціальними складами (не виключається фотоплівка та інші вдосконалені



варіанти). Електрони, енергії яких менше  $10^2$  еВ, не проникають в матеріал глибше одного-двох шарів і, як правило, відбиваються від поверхні. Засвічування екрана відповідає дифракційній картині розсіювання електронів на атомах поверхні і тим самим містить інформацію про розміщення і розміри атомів. Такий метод є найбільш ефективним, коли довжина хвилі електронів

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

порівняна з характерними атомними розмірами. Прийнятний діапазон енергій –  $10 \dots 10^2$  еВ. При більш низьких енергіях (довжина хвилі значно перевищує атомний розмір) дифракційна картинка «розмазується», а при більш високих енергіях акти розсіювання відбуваються в декількох шарах і погано подаються закономірностями дифракції. Втім пристрої дифракційної діагностики не обов'язково кваліфікуються як електронний мікроскоп.

Електронний мікроскоп у більш вузькому розумінні називають також просвічувальним (ПЕМ). Як підказує назва, в зазначеному пристрої електрони пронизують (як би просвічують) шар речовини і їх потрапляння на екран відтворює картину розподілу атомів у шарі. Досліджувані значення енергій становлять приблизно  $10 \dots 100$  кеВ (ширше –  $10 \dots 10^3$  кеВ). Збільшення енергії забезпечує можливість аналізу більш товстих шарів і знижує роль дифракційних проявів (дифракція в цьому випадку є шкідливим явищем, що призводить до зниження чіткості результуючої картини). Шкала збільшень в ПЕМ досягає значень  $10^6$ . При цьому зображення атомів виглядає як плями розміром менше міліметра, що втім

цілком достатньо для візуального сприйняття загальної картини.

Деяким удосконаленням ПЕМ є растровий електронний мікроскоп, в якому падаючий пучок фокусується практично в точку на поверхні досліджуваного об'єкта, причому сама мішень (або також пучок) переміщається в нормальній площині. Тим самим забезпечується послідовний «перегляд» (сканування) всіх ділянок об'єкта при високому контрасті зображення.

Розподіл потоків електронів є чутливим до дрібномасштабних вібрацій і поштовхів, а також до випадкових електричних і магнітних полів. Робота з електронним мікроскопом передбачає високу технічну культуру.

В ідейному відношенні від ПЕМ мало відрізняється іонний мікроскоп, в якому для просвічування використовують прискорені іони. Головна його особливість у тому, що квантові дисперсійні ефекти тут помітно знижені, що підвищує діапазон можливостей, тобто формує більш чітке і контрастне зображення. Недоліки полягають в тому, що важкі іони – це безсумнівно більш грубий інструмент. Спостерігається значне дефектоутворення в шарі, що опромінюється, розпилення обох поверхонь, ерозія екрана та ін.

Метод просвічувальної мікроскопії передбачає вивчення тільки вільних шарів, причому в вакуумному режимі. Ця обставина обмежує або ускладнює використання методу.

## **7.2 Тунельна мікроскопія**

Це метод вивчення рельєфу поверхневого шару. Конкретна реалізація допускає варіанти. Принципова ж сутність полягає в наступному. Металева поверхня зразка є

одним електродом, а роль іншого електрода відіграє вістря – голка, яка в прецизійному переміщенні може наближатися до атома поверхні на відстань аж до атомних розмірів. Голка теж переміщається в паралельній площині в широких межах. До електродів підводиться напруга порядку 1 В. Якщо відстань між електродами становить орієнтовно 1 нм і менше, то між електродами виникає струм близько  $1 \dots 10^{-9}$  А, причому рівень струму залежить від відстані між електродами. Зазначені струмові рівні надійно фіксуються сучасними приладами. Це означає, що відстеження струмового рівня при переміщенні голки над поверхнею (скануванні) визначає рельєф поверхні. Інструментарій методу містить додаткові елементи, але фізичну сутність методу це не змінює. Обмеження методу полягають в тому, що він є придатним тільки для матеріалів з високою провідністю і також в тому, що варіації роботи виходу електронів, неминучі для розупорядкованої поверхні, досить відчутно змінюють струм крім вкладу зміни тунельного проміжку.

### **7.3 Атомно-силова мікроскопія**

Цей метод дозволяє отримати інформацію про мезоскопічні рельєфи поверхні, аналогічну тій, що одержують при застосуванні тунельного методу. Однак на відміну від останнього цей метод є придатним для вивчення зразків будь-яких рівнів провідності, причому не тільки у вакуумі, а й в інших середовищах, навіть агресивних.

Обов'язковим елементом атомно-силової мікроскопії є мікросонд (кантилевер), на кінці якого знаходиться вістря з радіусом заокруглення в нанометровому діапазоні.

Зонд закріплюється в трикоординатному маніпуляторі. При зближенні кантилевера з деяким елементом на поверхні виникає силова взаємодія об'єктів, що протистоять. Оскільки згадана сила залежить від характеру розміщення атомів поблизу кантилевера і властивостей атомів, то діаграма зміни цієї величини при скануванні поверхні є інформацією про топографію поверхні.

З міркувань зручності спостережень шляхом створення зворотного зв'язку забезпечується незмінність силового впливу на рівні  $10^{-8}$  Н, а фіксуються зсуви мікросонда тим або іншим способом (наприклад, як потенціали п'єзоелементів).

#### **7.4 Спектроскопія**

Оптична спектроскопія не є способом фіксації лінійних розмірів, проте дозволяє робити висновки про стехіометричні співвідношення в матеріалі, що зазнає впливу. Тому разом з іншими засобами діагностики спектроскопія може бути частиною інструментарію щодо вимірювання товщини покриттів, визначення варіацій рельєфу поверхонь, топографії структурних неоднорідностей.

Здійснення спектральних досліджень передбачає наявність двох складових: збудження атомів досліджуваного зразка і реєстрації випромінювання. Найбільш простий спосіб збудження – мікроскопічне нагрівання – може не задовольняти вимоги селективної діагностики дрібномасштабних елементів структури. Більш детальна інформація може бути отримана при зосередженому лазерному впливі, при бомбардуванні поверхонь електронами та іонами. Спеціальний вибір енергії і регулювання інтенсивності впливу дають можливість обмежити область збудження необхідними обсягами в межах

шару, включаючи одноатомний, і тим самим усунути фонові перешкоди, пов'язані з наявністю підкладки. В цьому разі вивчення вільних плівок, тобто позбавлених контакту з чужорідним матеріалом, є переважним.

Сканувальний оптичний вплив має додаткову перевагу, пов'язану з можливостями вибіркового збудження атомів.

Випромінювання збуджених атомів реєструється універсальними спектральними приладами, де є необхідною ідентифікація реєстрованих ліній спектра і бажана фотометрична фіксація рівнів світіння. Зіставлення інтенсивностей ліній, що належать різним атомам, при врахуванні стандартизованих сил осциляторів для відповідної температури дає можливість визначити стехіометричний розподіл і може також сприяти знаходженню лінійних параметрів.

Метод спектроскопії застосовують також і до неоптичних способів розрізнення складових структур. Зокрема, широко використовують метод, оснований на розходженні особливостей руху атомів різних мас у магнітному полі (мас-спектрометрія). Однак цей метод на відміну від оптичних засобів не можна вважати неруйнівним. Всі атоми, що підлягають селекції, мають бути переведені в газову фазу, іонізовані і після прискорення спрямовані в зону впливу магнітного поля. У магнітному полі заряджені частинки рухаються по криволінійних траєкторіях. У разі, коли вихідна орієнтація руху нормальна до силових ліній поля, траєкторією руху є коло, радіус якого (ларморовський радіус)

$$R = \frac{mV}{eB},$$

де  $V$  – швидкість,  $B$  – магнітна індукція, заряд вважається одиничним. Бачимо, що при рівності швидкостей і збігу напрямків при вході в магнітне поле на певному віддаленні від точки інжектування, наприклад, в площині відповідної інверсії напрямку, частинки розподіляються за масами. Локальна реєстрація інтенсивності потоку є інформацією про масовий розподіл. Деяке ускладнення полягає в тому, що частинки різних мас, прискорені в електричному полі, мають однакові енергії, але не швидкості, що створює елементи невизначеності в трактуванні даних експерименту. Вихід зі скрути забезпечується модифікацією шкали мас в площині відповідного колектора. Технічна реалізація мас-спектрографів може відповідати фіксованому радіусу. Масова селекція здійснюється варіюванням прискорювальної напруги або магнітного поля.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Мир, 1978. – 789 с.

Зенгуил, К. Физика поверхности / К. Зенгуил. – М.: Мир, 1990. – 536 с.

Кукушкин, С. А. Процессы конденсации тонких плёнок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 169, № 10. – С. 1093 – 1116.

Долгов, А. С. Физика твердого тела: учеб. пособие / А. С. Долгов. – Харьков: ХАИ, 2004. – 658 с.

Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам: сб. статей / под ред. П. П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2005. – 589 с.

Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.

Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / под ред. С. В. Калюжного. – М.: Физматлит, 2010. – 528 с.

Гейм, А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену / А. К. Гейм // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 12. – С. 1284 – 1298.

Навчальне видання

**Долгов Анатолій Сергійович**

## **НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ**

Редактор В. М. Коваль

Зв. план, 2019

Підписано до видання 18.12.2019

Ум. друк. арк. 4,2. Обл.-вид. арк. 4,75. Електронний ресурс

---

Видавець і виготовлювач

Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського

«Харківський авіаційний інститут»

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

[http:// www.khai.edu](http://www.khai.edu)

Видавничий центр «ХАІ»

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

[izdat@khai.edu](mailto:izdat@khai.edu)

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів  
видавничої продукції сер. ДК № 391 від 30.03.2001