

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ РАЗМЕРОВ

**С. А. КОНОНОВ*, С. Ю. ЗОЛОТАРЕВСКИЙ*, В. Г. ЛЫСЕНКО*,
В. Л. ЛЯСКОВСКИЙ****

**Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы,
Москва, Россия, e-mail: s.zolotarevskiy@vniims.ru*

***Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических
измерений, Москва, Россия*

Рассмотрены основные физические эффекты, присущие поверхностному слою измеряемого объекта, оказывающие влияние на формирование неопределенности измерений параметров рельефа и текстуры поверхности в нанометровом диапазоне размеров. Показано, что квантовый размерный эффект характерен для малых кластеров 0,5 – 2,0 нм и связан с дискретностью энергетического спектра электронов в кристалле, возникающей, когда характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции.

Ключевые слова: *характеризация текстуры поверхности, шероховатость, статистическая обработка.*

The main physical effects inherent in the surface layer of measured object influencing the formation of the measurements of surface texture and topography uncertainty in nanometer size range are considered.

It is shown that the quantum size effect is typical for small clusters (0,5 – 2,0 nm) and is coupled with the discreteness of energy spectrum of electrons in crystal incipient when the system characteristic become comparable with the scale of coherence of electron wave function.

Key words: *characterization of surface texture, roughness, statistical processing.*

Рассмотрим основные физические эффекты, присущие поверхностному слою измеряемого объекта, в различных частях нанометрового диапазона размеров [1, 2].

Диапазон 0,01 – 1,00 нм. Наблюдаются тепловые колебания атомов, причем амплитуда колебаний не превышает десятой доли периода решетки и эффективно межатомное взаимодействие с переменной знака

сил взаимодействия от отталкивания до притяжения. На расстояниях, соизмеримых с длиной волны электрона (порядка 1 нм), существенны эффекты туннелирования электронов и их интерференции при отражении от препятствий. В настоящее время для систем с числом атомов 10^3 и больше используется аппарат классической механики [1]. Такой выбор обусловлен незначительностью длины волны де Бройля атома по сравнению с характерным межатомным расстоянием.

Диапазон 1 – 10 нм. Состояния на поверхности и в объеме отличаются из-за процессов, происходящих между объемом и поверхностью и наблюдаемых непосредственно на поверхности. В связи с неоднородностью в виде границ раздела различных материалов образца и окружающего пространства, на границе раздела практически постоянно происходят с различной скоростью разнообразные физико-химические процессы. В результате чего верхний слой образца имеет характеристики, отличные от характеристик материала в его объеме [2].

Толщина поверхности может составлять либо несколько монослоев (если речь идет о межатомных расстояниях), либо тысячи монослоев и более (если – об электрофизических характеристиках). Следовательно, поверхность обладает различной «толщиной» для определенных свойств поверхности в зависимости от того, какие из них рассматриваются в каждом конкретном случае.

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемом фазы. Адсорбция может наблюдаться в многокомпонентных системах, и при перераспределении в поверхностный слой уходит тот компонент, который сильнее понижает поверхностное натяжение. В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия и не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата. Она может быть как монослойной (с образованием мономолекулярного слоя), так и полимолекулярной (многослойной). При адсорбции электролитов из их растворов обычно возникает двойной электрический слой. Если жидкий адсорбат смачивает пористый адсорбент, то в его порах может происходить капиллярная конденсация. При физической адсорбции адсорбируемые молекулы обычно обладают поверхностной подвижностью [3]. В условиях хемосорбции между атомами (молекулами) адсорбента и адсорбата образуется химическая связь.

Таким образом, хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем.

Ковровая диффузия была предложена для объяснения диффузии газа на металлах в [4]. Автор предположил, что первый слой газа является хемосорбированным и неподвижным, в то время как атомы последующих слоев являются физисорбированными и могут двигаться. Похожее поведение было обнаружено в большинстве систем металл-на-металле, когда атомы первого слоя металла являются сильно связанными и практически неподвижными. В этом случае поверхность «стремится быть покрытой» атомами адсорбата (механизм ковра), а следующий слой адсорбированных атомов, избыточных по отношению к первому слою, движется вдоль такого ковра, занимая чистую поверхность подложки. Этот процесс называют механизмом развертывающегося ковра. Необходимо отметить, что механизм диффузии взаимодействующих частиц на деле оказывается более сложным.

Диапазон 10 – 100 нм. В микрокристаллических системах наблюдаются изменения параметров кристаллической решетки, появление дополнительного вклада в низкотемпературную теплоемкость, уменьшение температуры Дебая, увеличение температурных коэффициентов линейного расширения, ускорение диффузии, изменение электронной структуры, вызывающее появление необычных оптических, электрических и магнитных свойств.

В нанокристаллических системах вблизи поверхности изменяются межплоскостные расстояния вследствие ассиметричного межатомного взаимодействия, уменьшается параметр кристаллической решетки и появляется его зависимость от размера частицы. Поверхностные силы проникают на 5 – 6 атомных плоскостей вглубь кристалла, что соответствует 1 – 3 нм. В радиус действия поверхностных сил оказывается вовлеченным практически весь объем наночастицы, и все атомы вещества можно рассматривать как поверхностные. При этом изменения структурных, термодинамических, электронных, магнитных, транспортных и других свойств нанокристаллов становятся весьма значительными. Так, коэффициент самодиффузии нанокристаллов меди при 271 К на 14 – 20 порядков выше, чем у обычной меди; температура плавления нанокристаллов олова понижается на 60°С, коэффициент диффузии растворенного водорода нанокристаллического палладия намного выше, чем у объемного образца. Каталитическая активность в реакциях мелких частиц существенно отличается от активности массивного металла и

достигает максимума для серебра при размере частиц 10 – 20 нм. Фотоэмиссионные спектры свидетельствуют, что уже при размерах около 2 нм частицы серебра не обладают характеристиками массивного металла.

Различают классические и квантовые размерные эффекты. Квантовый размерный эффект характерен для малых кластеров 0,5 – 2,0 нм и связан с дискретностью энергетического спектра электронов в кристалле, возникающей, когда характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции.

При размере 10 нм частица содержит 10^4 – 10^5 атомов, из которых 2 – 5% находятся на поверхности и вносят существенный вклад в физико-химические свойства. Вблизи поверхности межплоскостные расстояния в направлении, перпендикулярном к поверхности, меньше, чем в объеме кристалла, что связано с асимметричным действием сил межатомного взаимодействия на поверхностные атомы. По данным прецизионных электронно-микроскопических исследований область, в которой происходит заметное изменение параметра решетки, ограничивается 5 – 6 атомными плоскостями, т. е. имеет характерный размер 1 – 3 нм.

Формирование объектов из кластеров нанометровых размеров в ряде случаев используется для изготовления оптических элементов – квантовых точек, характеризующихся улучшенными оптическими свойствами.

Практически все способы напыления (за исключением эпитаксии) приводят к формированию зерен, размер которых в зависимости от режимов осаждения может составлять от единиц до десятков нанометров. Следует отметить, что кроме изменения формы поверхности в процессе измерений действуют и существенные силы поверхностного притяжения (например, между полупроводниковыми поверхностями MEMS и смазками или загрязнениями), возникающие вследствие ван-дер-ваальсовых, водородных и капиллярных сил. Водородные и межмолекулярные связи значительны только в областях очень близкого контакта. Капиллярные силы действуют активно во всех типичных измерениях.

Новая технологическая парадигма «снизу вверх», вытесняющая и дополняющая старую «сверху вниз» (т.е. от большой заготовки к готовому изделию путем отсечения лишнего материала), базируется на глубоких знаниях свойств каждого атома из периодической системы Менделеева и сил притяжения между ними на нанометровых расстоя-

ниях. В результате действия этих сил могут образовываться атомные конфигурации, стабильность которых определяется типом и прочностью внутренних связей, абсолютной температурой и характером окружения. Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются ее квантовые качества. Свойства наночастиц сильно изменяются по сравнению с макрочастицами того же вещества, как правило, уже при размерах 10 – 100 нм. Для различных характеристик (механических, электрических, магнитных, химических) этот критический размер может быть разным, как и характер их изменений (монотонный – немонотонный). Ввиду резкой зависимости свойств вещества от числа одинаковых атомов в кластере его иногда аллегорически называют даже третьей координатой Периодической системы элементов.

Среди причин размерных эффектов в наномасштабных объектах есть как вполне очевидные, так и заслуживающие дополнительных комментариев. Например, ясно, что доля a атомов, находящихся в тонком приповерхностном слое (около 1 нм), растет с уменьшением размера частицы вещества [2]. Также известно, что поверхностные атомы обладают свойствами, отличающимися от «объемных», поскольку они связаны с соседями по-иному, нежели в объеме. В результате на поверхности может произойти атомная реконструкция и возникнет другой порядок расположения атомов. Для атомов, оказавшихся на краях моноатомных террас, уступов и впадин на них, где координационные числа значительно ниже, чем в объеме, возникают совершенно особые условия. Взаимодействие электронов со свободной поверхностью порождает специфические приповерхностные состояния (уровни Тамма). Все это вместе взятое заставляет рассматривать приповерхностный слой как некое новое состояние вещества. Заметим также, что поверхность служит стоком (причем почти бесконечной емкости) для большинства дефектов кристаллической структуры благодаря действию сил изображения и других причин. Силы изображения убывают по мере удаления от поверхности, но если размер частички достаточно мал, они могут «вытолкнуть» из объема на поверхность большинство дефектов и сделать его более совершенным в структурном и химическом отношениях.

При рассмотрении любого процесса переноса (протекания электрического тока, теплопроводности, пластической деформации и т.п.) носителям приписывается некоторая эффективная длина свободного пробега R_f . При $R \gg R_f$ рассеяние (или захват и гибель) носителей происходит в объеме и слабо зависит от геометрии объекта. При $R < R_f$

ситуация радикально меняется и все характеристики переноса начинают сильно зависеть от размеров образца.

К примерам специфического поведения вещества наноразмерном уровне можно отнести осциллирующий характер изменения свойств, а также рост характеристик с насыщением или максимумом.

Наконец, если объект имеет атомарный масштаб в одном, двух или трех направлениях, то его свойства могут резко отличаться от объемных для того же материала из-за квантовых закономерностей поведения. Например, когда хотя бы один из размеров объекта становится соизмеримым с длиной волны де Бройля для электронов, вдоль этого направления начинается размерное квантование.

Всего за несколько последних лет разработаны сотни наноструктурированных продуктов конструкционного и функционального назначения и реализованы десятки способов их получения и серийного производства [1, 3, 5]. Можно выделить несколько основных областей их применения: высокопрочные нанокристаллические и аморфные материалы; современные тонкопленочные и гетероструктурные компоненты микроэлектроники и оптроники; магнитомягкие и магнито-твердые материалы; нанопористые материалы для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, молекулярные фильтры и сепараторы); интегрированные микроэлектромеханические устройства; негорючие нанокомпозиты на полимерной основе; топливные элементы; электрические аккумуляторы и другие преобразователи энергии; биосовместимые ткани для трансплантации; лекарственные препараты.

Наиболее крупнотоннажным (после строительного) является производство высокопрочных конструкционных материалов, главным образом, металлов и сплавов [1]. Потребность в них и материалоемкость изделий зависят от механических свойств: упругости, пластичности, прочности, вязкости и др. Известно, что прочность материалов определяется химическим составом и реальной атомарной структурой, т.е. наличием или отсутствием определенной кристаллической решетки и всем спектром ее несовершенств. Высоких прочностных показателей можно добиваться двумя прямо противоположными способами: снижая концентрацию дефектов структуры (в пределе – приближаясь к идеальному монокристаллическому состоянию) или, наоборот, увеличивая ее вплоть до создания мелкодисперсного нанокристаллического или аморфного состояния. Оба пути широко используют в современном физическом материаловедении и производстве [1].

И, наконец, в диапазоне размеров от долей микрон до сотен миллиметров основным фактором, определяющим характеристики поверхности, является толщина нарушенного обработкой или износом слоя.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 16.552.11.7056) с применением оборудования Центра коллективного пользования ВНИИОФИ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Метрологическое** обеспечение нанотехнологий и продукции нанотехнологии: Учеб. пособие / Под ред. В. Н. Крутикова. М.: Логос, 2011.
2. **Rae A. I. M.** Quantum mechanics. U.K.: Chapman&Hall, 2007.
3. **Dotson C.** Fundamentals of dimensional metrology. N.Y.: Delmar Learning, 2006.
4. **Gomer R.** Diffusion of adsorbates on metal surfaces // Rep. Progr. Phys. 1990. V. 53. P. 917–1002.
5. **Кононов С. А., Голубев С. С., Лысенко В. Г.** Исследование измерительных и калибровочных возможностей средств измерений нанометрового диапазона // Законодательная и прикладная метрология. 2008. № 3. стр. 19–26.

Дата принятия 11.06.2013 г.