

Нестационарный термозондовый метод для контроля атомно-молекулярного дизайна и структур наноархитектоники

А. И. Горелик

ООО «НТ-МДТ» г. Зеленоград
gor70@mail.ru

Д. А. Козодаев

ООО «НТ-МДТ» г. Зеленоград
kozodaev@ntmdt.nl

В. А. Мошников

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
vamoshnikov@mail.ru

Аннотация. На современном этапе развития науки и техники происходит процесс перехода от нанотехнологий к наноархитектонике, то есть к системам, в которых граничат два или более нанообъектов. Основными методами анализа атомно-молекулярного дизайна и наноархитектоники являются методы сканирующей зондовой микроскопии [1–4]. Авторы считают, что нельзя противопоставлять методы СЗМ другим способам получения информации о свойствах материала в локальных областях. К наиболее важным дополнительным методам относятся метод внутреннего трения, метод импеданса, электронно-зондовые методы, термозондовый метод и другие. Данная публикация посвящена термозондовому методу.

Ключевые слова: нанотехнологии, наноархитектоника, сканирующая зондовая микроскопия

I. ВВЕДЕНИЕ

Термозондовый метод как мощный аналитический инструмент исследования микровключений возник в 1946 году, когда член-корреспондент АН СССР Г.В. Акимов совместил металлографический анализ с термозондом, используя микротвердомер Берковича ПМТ-3 и заменив алмазную головку индентора на термозонд. Это позволило эффективно исследовать образование непроводящих микровключений в металлических материалах.

Однако вопрос правомерности получения данных о термо-ЭДС для полупроводников зондовым методом долго был дискуссионным. В [2, 3] было показано, что деформационное воздействие термозонда на классические полупроводники может приводить к образованию р-п-перехода, из-за чего при повышении температуры и разделении носителей заряда термо-ЭДС может не только изменяться, но и менять знак.

Дальнейшее развитие термозондового метода для исследования однородности легированных полупроводниковых материалов с помощью движущегося зонда проведена в работах [4–6]. В [7] впервые было показано, что с помощью термозонда можно оценивать концентрации собственных электрически активных дефектов в нелегированных полупроводниках внутри узкой области гомогенности.

Метод нашел широкое применение. При этом теоретической основой оценки количества вакансий подрешетки металла и неметалла и междоузельных атомов является связь концентрации носителей заряда и значения коэффициента ТЭДС с таким параметром, как

интеграл Ферми. Для простейшей зонной структуры легко найти зависимость термо-ЭДС как функции $F(\mu, p)$

Однако задача количественного анализа требует более точных данных о зонной структуре, а также о законе распределения температуры вглубь образца и зависимости температуры зонда от положения термодара. Эта задача была решена в [8, 9] и подробно рассмотрена [10].

II. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Расчет основан на зависимостях, связывающих положение уровня Ферми со значениями параметров полупроводниковых материалов. При произвольном вырождении электронного газа уравнения для концентрации носителей заряда и коэффициента термо-ЭДС таковы:

$$n = N_c F_{1/2}(\mu_n^*), p = N_v F_{1/2}(\mu_p^*),$$

$$\alpha_n = \frac{-k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\mu_n^*)}{F_r(\mu_n^*)} - \mu_n^* \right],$$

$$\alpha_p = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\mu_p^*)}{F_r(\mu_p^*)} - \mu_p^* \right],$$

где $F_m(\mu_i^*)$ – интеграл Ферми:

$$F_m(\mu_i^*) = \int_0^\infty \{t^m / [1 + \exp(t - \mu_i^*)]\} dt,$$

где μ_i^* – приведенный уровень Ферми:

$\mu_i^* = \mu_i/kT$, где k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; r – фактор рассеяния; N_c и N_v – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне.

Совместное решение этих уравнений позволяет определить зависимость $\alpha = f(p, n)$. Произведенные расчеты для РbТе и Рb_{0,88}Sn_{0,12}Те привели к значениям собственной концентрации носителей заряда n_i , равным $9 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно, что удовлетворительно согласуется с литературными данными.

Для более точных расчетов использовали приближение Кейна. При этом уравнение дисперсии имеет вид [11]:

$$E = \frac{E_g}{2} \left[\left(1 + \frac{2\hbar^2 k^2}{m_n E_g} \right)^{1/2} - 1 \right],$$

а выражение для эффективной массы:

$$m(E) = m_n \left(1 + \frac{2E}{E_g} \right).$$

Для времени релаксации выражение приобретает вид:

$$\tau(E) = \tau_{0r}(T) \left(\frac{E}{kT}\right)^{r-0,5} \frac{\left[1 + \frac{E}{E_g}\right]^{r-0,5}}{1 + \frac{2E}{E_g}},$$

где r – фактор рассеяния.

Выражение для коэффициента термо-ЭДС задается в виде:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{I_{r+1,2}^1}{I_{r+1,2}^0} - \mu^* \right],$$

где

$$I_{n,k}^m(\mu^*, \beta) = \int_0^\infty \left[-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \frac{\varepsilon^m (\varepsilon + \beta \varepsilon^2)^n}{(1 + 2\beta \varepsilon)^k} \partial \varepsilon$$

представляет собой двухпараметрический интеграл Ферми, где $\varepsilon = E/kT$, а $f_0(\varepsilon, \mu^*) = [1 + e^{(\varepsilon - \mu^*)}]^{-1}$.

При $\mu^* < -5$, то есть в невырожденном случае выражение упрощается:

$$I_{n,k}^m(\mu^*, \beta) \cong e^{\mu^*} \Gamma(n + m + 1) \frac{(1 + \mu^* \beta + m\beta)^n}{(1 + 2\mu^* \beta + 2m\beta)^k}.$$

В случае сильного вырождения, когда $\mu^* > 10$, интеграл Ферми имеет вид:

$$I_{n,k}^m(\mu^*, \beta) \sim \frac{\mu^{n+m}(1 + n\beta)}{(1 + 2\mu\beta)^k} \times \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{16} \left[\frac{(n+m)(n+m-1)}{\mu^2} + \frac{2n(n+m)\beta}{\mu(1+\mu\beta)} - \frac{4k(n+m)\beta}{\mu(1+2\mu\beta)} + \frac{n(n-1)\beta^2}{(1+\mu\beta)^2} - \frac{4nk\beta^2}{(1+2\mu\beta)(1+\mu\beta)} + \frac{4k(k+1)\beta^2}{(1+2\mu\beta)^2} \right] \right\}.$$

Выражения для концентрации носителей заряда и подвижности имеют вид:

$$n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2} I_{3/2,0}^0}{3\hbar^2 \pi^3},$$

$$\mu = \frac{e\tau_{0r}(T) I_{r+1,2}^0(\mu^*, \beta)}{m_n I_{3/2,0}^0(\mu^*, \beta)}.$$

Чтобы повысить количественное согласие, особенно в области высоких значений концентрации p -типа, следует учесть Σ -экстремум валентной зоны.

При расчете за основу брались зонные параметры для $PbTe$. Значения состава x , температуры T и фактора рассеяния r известны заранее.

Для вычисления E_g в эВ для конкретного состава x твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и температуры T используется выражение:

$$E_g = 0,19 - 0,543x + [4,5 \cdot 10^{-4} T_2 / (T + 50)].$$

Термозондовый метод имеет большие перспективы для развития современного материаловедения. В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» создана специальная R@D магистерская программа, в которой особое внимание уделяется изучению неклассических механизмов роста наночастиц. Рассматриваются такие явления, как самосборка и самоорганизация, изучается роль в этих процессах различных сил взаимодействия на молекулярном и супрамолекулярном уровне. Излагаются основы модулярного принципа строения наноструктур и принципа структурной иерархической архитектоники. Лекционный материал иллюстрируется примерами биомиметических аналогов и искусственного синтеза с использованием приемов ориентированного сращивания (oriented attachment) и создания мезокристаллических нано- и микрообъектов. Все эти процессы на интерфейсах нанообъектов могут сопровождаться перераспределением зарядов. Поэтому использование термозондовых методик актуально и обеспечит получение новых знаний об особенностях образования и эволюции таких иерархических структур, включая несоизмеримые фазы, квазикристаллы, клатратные соединения, дендримеры, мегамеры, нанокластерные полиоксометаллаты, новые каркасные материалы (MOF, COF, POP, HOF), максены и др.

В настоящее время наиболее активно исследуются вопросы управляемого изменения концентрации собственных электрически активных дефектов на интерфейсах, особенно вакансий кислорода, в поверхностных слоях газочувствительных металлооксидных сенсоров, наноматериалов со структурным фазовым переходом, в структурах наноархитектоники с модульным дизайном, в мультиферроиках и электроадгезионных структурах.

В группе компаний «НТ-МДТ» разработки оборудования и материаловедческие результаты регулярно апробируются на конференциях. Способ создания на интерфейсе проводящего слоя закреплен патентом на новый тип проводящего зонда. [12]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Козодаев Д.А., Налимова С.С., Мошников В.А. Методы нанодиагностики, дополняющие результаты атомно-силовой микроскопии // От нанотехнологии к наноархитектонике: сборник научных трудов. Уфа, 2024. С. 91-167.
- [2] Акимов Г.В. Метод микротермоЭДС. // ДАН СССР. 1946. Т. 51, № 3. С. 205-208.
- [3] Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- [4] Кокошкин В.А. Исследование однородности высоколегированных полупроводников с помощью нагретого зонда-термопары // Зав. лаборатория. 1965. Т. 31, № 4. С. 461-462.
- [5] Кокошкин В.А. Исследование распределения примесей в полупроводниках с помощью непрерывно движущегося термозонда // Зав. лаборатория. 1968. Т. 34, № 11, С. 1341-1342.
- [6] Игнатьев О.М. Метод измерения микротермоэлектродвижущей силы сплавов // Зав. лаборатория. 1968. Т. 34, № 6. С. 695-696.
- [7] Мошников В.А., Милославов С.Л. Исследование неоднородностей твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ нестационарным термозондовым методом / Получение и свойства полупроводниковых соединений А2В6 и А4В6 и твердых растворов на их основе. М.: МИСИС, 1977.
- [8] Горелик А.И., Межва М., Мошников В.А. Количественный термозондовый анализ твердых растворов теллурида свинца – теллурида олова // Изв. СПбГЭТУ. 1994. Вып. 471. С.27-36.

- [9] Горелик А.И. Исследование неоднородностей в ограненных монокристаллах халькогенидов свинца-олова: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ "ЛЭТИ". СПб., 1998.
- [10] Мошников В.А. Локальные энергетические воздействия в исследовании и получении твердых растворов: Автореф. дисс.... д-ра. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ "ЛЭТИ". СПб., 1997.
- [11] Yusheung H., Grassie A.D.C. The electronic band structure of Pb_{1-x}Sn_xTe alloys. //In: Cubic and rhombohedrol phase at 4,2 K // J.Phys.F: Met. Phys. 1985. V.15. № 5. P.317-326.
- [12] Патент РФ № 2825297 С1 / Козодаев Д.А., Яковлева А.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Мошников В.А., Корепанов О.А. Способ изготовления проводящего покрытия на поверхности зонда для атомно-силовой микроскопии: заявл. 13.11.2023; опубл. 23.08.2024.