

На правах рукописи

Хрипунов Юрий Вадимович

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВИСМУТА**

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Курск-2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Орловский государственный университет» на кафедре теоретической физики и математического моделирования

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры ТФиММ ОГУ (г. Орел)
Марков Олег Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, руководитель
НОЦ - Наноэлектроника ЮЗГУ
(г. Курск)
Емельянов Виктор Михайлович

доктор физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета Госуниверситета-УНПК (г. Орел)
Матюхин Сергей Иванович

Ведущая организация

ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ», г. Белгород)

Защита состоится « 1 » марта 2012 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет».

Автореферат разослан «___» января 2012 г.

Учёный секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д 212.105.04



Рослякова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Развитие современного приборостроения требует создания новых полупроводниковых материалов, имеющих специальные свойства. А тенденции уменьшения размеров рабочих элементов электроники заставляют исследователей переходить на уровень наноразмеров. На наноуровне определяющими факторами свойств материалов служат квантово-размерные эффекты и состояние поверхности. Поверхность является одним из основных дефектов трехмерной структуры кристаллов. Отличительной чертой поверхности является ее гетерогенность, что обусловлено рядом взаимосвязанных факторов: геометрическая и структурная неоднородность, химическая неоднородность, неоднородность электронных свойств. Поверхность реального кристалла неоднородна, она содержит дефекты кристаллической решетки: вакансии, террасы, ступеньки, места выхода дислокаций и другие дефекты кристаллической решетки, обладающие различной реакционной способностью и различными физическими свойствами. На современном этапе развития нанотехнологической отрасли для создания полупроводниковых и функциональных материалов (с квазикристаллической, субмолекулярной, нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структурой) широко используются процессы, протекающие на поверхности твердых тел. При введении поверхности в атмосферу химически активных сред (жидкие, газовые), адсорбционные и каталитические процессы изменяют ее конфигурацию на наноуровне, в связи с чем появляется возможность наблюдения новых эффектов. Взаимное влияние газовой и кристаллической подсистем может приводить к синергетическим эффектам, в частности, формированию различных наноструктурных образований (нанокластеров), обладающих особыми свойствами. Изучение поверхности представляет как теоретический, так и прикладной интерес, поэтому важно контролировать изменение ее структуры и исследовать влияние внешних факторов на конфигурацию и состояние.

На современном этапе развития физики поверхности сочетание передовых методов анализа поверхности и моделирования наносистем, вакуумных технологий и быстродействующей компьютерной техники позволяет решать широкий круг проблем, связанных с исследованиями поверхности кристаллов и наноструктур.

Висмут и его сплавы относятся к классу полуметаллов и узкозонных полупроводников и обладают широким комплексом свойств. Высокая чувствительность зонных параметров висмута к внешним воздействиям: изменению температуры, давления, магнитного и электрического полей представляет большой практический интерес. Эти свойства висмута позволяют изготавливать из него болометры, тензометры, датчики Холла, Нернста, потока тепла, усилители звука, криостатированные фотоприемные устройства для космических аппаратов, применяемых во внеатмосферной астрономии и ИК-зондировании Земли и т.д. Особое значение имеет практическое применение висмута и при создании термоэлектрических преобразователей. При размерном квантовании наноразмерные структуры висмута могут переходить в полупроводниковое состояние, что может оказать существенное влияние при создании наноматериалов эффективных термоэлектриков.

Не смотря на огромное количество теоретических и экспериментальных исследований, посвященных висмуту, известно мало работ по изучению поверхности монокристаллов висмута на наноуровне и наноструктур.

Целью работы является получение наноразмерных структур на поверхности монокристалла висмута и исследование их геометрических и энергетических параметров.

Задачи исследования:

1. Исследование морфологии поверхности монокристалла висмута, формирующейся в процессе скалывания при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота.
2. Исследование влияния плазменной обработки водородом на наноструктуру поверхности скола монокристалла висмута.
3. Проведение квантово-химического моделирования нанокластеров висмута Bi_N (N – количество атомов) с целью прогнозирования свойств наноструктурированных образований на поверхности висмута.

Предмет и объект исследований Объектом исследований являются наноразмерные структуры на основе висмута. Предметом – морфология поверхности монокристаллов и нанокластерные системы висмута.

Научная новизна:

1. Установлено, что повышение температуры скалывания монокристаллов висмута по плоскости спайности приводит к образованию отщепленных микро-

и нанотеррас с углом наклона 2.7° к плоскости (111), обусловленное двойникованием в результате пластической деформации.

2. Выявлено, что влияние плазменной обработки водородом поверхности скола (111) монокристалла висмута в зависимости от времени приводит к селективному распылению поверхности с последующей самоорганизацией пирамидальных образований. Изучены характер и физические основы изменения морфологии поверхности скола монокристалла висмута при плазменной обработке водородом, предложена физическая модель определяющей роли дефектов кристаллической решетки в процессе формирования микро- и нановыступов в результате распыления приповерхностной области.

3. Проведено квантово-химическое моделирование методами Хартри-Фока (HF) и функционала плотности (DFT) физических свойств нанокластеров висмута в зависимости от количественного содержания атомов. Определены геометрия, межатомные расстояния, энергии диссоциации и ионизации, ширины запрещенных зон. Сделана оценка области перехода из полупроводникового состояния в полуметаллическое.

Практическая и теоретическая значимость С использованием набора экспериментальных методов и квантово-химического моделирования проведено комплексное исследование поверхности монокристаллов и наноструктур висмута. Показаны структурные особенности и целесообразность детального изучения поверхностной морфологии в процессе электроискровой резки, скалывания и технологической обработки кристаллов. Определена роль дефектов структуры поверхности скола в процессе водородно-плазменной модификации ее морфологии, с самоорганизацией наноразмерных кристаллических пирамидальных кластеров. Рассчитаны энергетические параметры нанокластеров висмута, указывающие на переход «полуметалл-полупроводник». Дана оценка количества атомов в кластере, при котором наступает бесщелевое состояние. Полученные данные могут быть полезны при создании веществ и материалов с прогнозируемыми свойствами.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Скалывание по плоскости совершенной спайности монокристалла висмута при комнатной температуре приводит к появлению отщепленных микро- и нанотеррас с углом наклона 2.7° к плоскости (111), что обусловлено

двойникованием в результате пластической деформации, исчезающим при скалывании после охлаждения в жидком азоте.

2. Обработка поверхности скола (111) монокристалла висмута холодной водородной плазмой вызывает самоорганизацию комплекса пирамидальных микро- и нановыступов, с угловыми параметрами характерными для кристаллической решетки висмута. Формирование системы микро- и нановыступов обусловлено террасированной и дислокационной морфологией исходной поверхности скола монокристалла висмута.

3. В результате квантово-химического моделирования определены геометрические параметры и энергетические характеристики нанокластеров висмута, зависящие от количества содержащихся в них атомов, увеличение которого до величины $\sim 10^3$ приводит к переходу из полупроводникового в полуметаллическое состояние.

Достоверность полученных результатов Достоверность результатов исследования определяется использованием качественных монокристаллов, системы основных современных экспериментальных взаимодополняющих методов исследования поверхности (СТМ, АСМ, ЭМ, МГ) и методов квантово-химического моделирования (HF, DFT), многократной повторяемостью результатов эксперимента. Полученные результаты допускают непротиворечивую теоретическую интерпретацию.

Апробация работы Изложенные в диссертации результаты докладывались на 15, 16, 17 Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-15, 16, 17» (Кемерово – Томск - 2009, Волгоград – 2010, Екатеринбург - 2011), 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» - «МИССФМ-2009» (Новосибирск - 2009), 52 и 53 научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Московская обл., г. Долгопрудный – 2009, 2010), Международных школах-семинарах молодых ученых России и Украины «Методы дискретных особенностей в задачах математической физики» (Орел – 2009, 2010), Всероссийской научно-практической конференции «Неравновесные процессы в природе» (Елец - 2009), Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (Оренбург. – 2010), X юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы,

нанотехнологии» (Ставрополь – 2010), 50 Международном симпозиуме «Актуальные проблемы прочности» (Белоруссия, Витебск - 2010), V (XXXVI) Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей» (Кемерово - 2010), 17 и 18 Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010, 2011» (Москва – 2010, 2011), XI Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС-11» (Екатеринбург - 2010), 13-й научной молодежной школе по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» (Санкт-Петербург - 2010), Международной конференции «Структурные основы модификации материалов» - «МНТ-XI» (Обнинск 2011), IX Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом» - «ВИТТ-2011» (Белоруссия, Минск, 2011), 2-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования». (Курск. – 2011), 51 Международной конференции Актуальные проблемы прочности (Харьков 2011), IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва - 2011), XLVII Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники (Москва - 2011), V школе-семинаре молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново. – 2011).

Личный вклад автора В диссертации изложены результаты, полученные как лично автором под научным руководством Маркова О.И., так и в сотрудничестве с Грибановым Е.Н. (квантово-химические расчеты), Коростелевым Д.А. (плазменная обработка), Корчагиным П.С. (металлографические исследования). Подготовка эксперимента, обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, построение зависимостей и физических моделей, СТМ-, ЭМ- и АСМ-исследования проводились соискателем самостоятельно. Научным руководителем Марковым О.И. была оказана помощь в планировании эксперимента и построении физических моделей. Монокристаллы висмута для эксперимента предоставлены Марковым О.И.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационное исследование соответствует п. 3. «Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах»; п. 4. «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления»; п. 5. «Электронные спектры полупроводниковых материалов и композиционных соединений на их основе»; п. 17. «Моделирование свойств и физических явлений в полупроводниках и структурах, технологических процессов и полупроводниковых приборов» паспорта специальности 01.04.10 — «Физика полупроводников».

Публикации По результатам исследований автором опубликовано 33 работы, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, 27 публикаций в научных изданиях, сборниках материалов и тезисов докладов на Международных, Всероссийских и региональных конференциях.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы и приложения. Материал изложен на 129 страницах, содержит 65 рисунков, 10 таблиц и 11 формул. Список литературы содержит 170 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность, сформулированы научная новизна, практическая значимость, цель и задачи диссертационного исследования, представлены положения, выносимые на защиту, результаты апробации и публикации по теме диссертации.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по теме диссертационного исследования. Описаны физические свойства висмута: кристаллическая структура, рост и методы выращивания монокристаллов висмута, модели зонной структуры. Приведены исследования различных типов дефектов, характерных для кристаллического висмута. Особое внимание уделено экспериментальным и теоретическим исследованиям поверхности и наноструктур висмута и описанию методов квантово-химического моделирования PM3, HF и DFT.

Вторая глава посвящена методам экспериментальных исследований и получения наноразмерных структур на основе висмута. Изложены основные

принципы СЗМ (СТМ и АСМ). Представлено описание СТМ- и АСМ-режимов и методика работы. Приведены параметры сканирования поверхности висмута и соответствие измеряемых параметров калибровочной мере. Изложены методы анализа и обработки полученных СЗМ-изображений, включающие в себя специальные фильтрационные процедуры и системы количественного описания. Описаны методы электронной микроскопии (ЭМ) и металлографии (МГ). Представлено описание экспериментальной установки, предназначенной для изучения взаимодействия активных газов с поверхностью твердого тела.

Монокристаллы выращены Марковым О.И. в лаборатории полуметаллов РГПУ им. А.И.Герцена методом горизонтальной зонной перекристаллизации. Химическая обработка осуществлялась травителем из водного раствора смеси азотной и уксусной кислот. Время травления подбиралось в соответствии с оптимально получаемым рельефом. Скалывание производилось при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота перпендикулярно тригональной оси стальным медицинским скальпелем. Плазменная обработка поверхности скола (111) монокристалла висмута осуществлялась на специальной вакуумной установке. Время обработки составляло 7, 30 и 60 минут.

В расчетах использовались кластеры висмута Bi_N , где N - количество атомов (Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162}). На первом этапе расчетов производилась оптимизация геометрии кластеров, т.е. поиск геометрии системы с минимальной энергией, для каждого кластера. С целью экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ. Расчеты характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри – Фока (HF), а также в рамках теории функционала плотности (DFT), с использованием гибридного функционала B3LYP с помощью комплекса квантово-химических программ Gaussian 2003. Все вычисления проводились в базисном наборе CEP-121G.

Третья глава посвящена исследованию морфологических особенностей поверхности монокристалла и самоорганизации наноразмерных структур висмута. Монокристаллы висмута являются довольно хрупким материалом, весьма склонным к дефектообразованию, поэтому особое внимание следует уделять контролю получаемой в результате технологических процессов поверхности. Для кристаллической структуры висмута вдоль тригональной оси

характерно чередование расстояний между слоями равных 1.88\AA и 2.07\AA . При скалывании кристалла перпендикулярно тригональной оси плоскость скола всегда проходит между более удаленными атомными слоями. При скалывании, производимом при комнатной температуре, образуется наибольшее количество террас (рис. 1 слева). Высота ступеней между террасами составляет от 15 до 70 нм, ширина террас меняется от 13 до 1300 нм. Наклон отщепленных террас принимает значения от 2.7° до 4.1° , что можно объяснить наличием трещин под ними, появившихся в момент скалывания кристалла. Угол, на который поворачивается тригональная плоскость двойника, составляет 2.34° . Наименьший угол 2.7° показывает, что террасы получаются путем пластической деформации, приводящей к двойникованию.

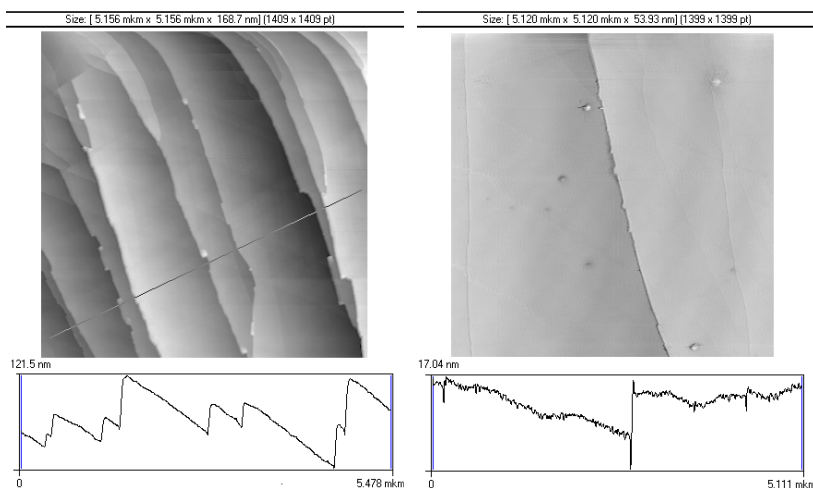


Рисунок 1 - АСМ-изображение скола монокристалла висмута, слева - полученного при комнатной температуре, справа - полученного при температуре жидкого азота и их поперечные сечения.

террас значительно меньше и ширина их соответственно увеличивается до 800 нм - 2.5 мкм. В тоже время высота ступеней между террасами существенно уменьшается до 1.5 – 15 нм. Наклон террас составляет менее 0.5° . И в том и другом случае границы террас не являются прямыми, это связано с тем, что они не следуют строго по одному атомному ряду, а постоянно происходят переходы трещины в другие ряды, что может быть связано с исходной дефектностью кристалла.

С помощью металлографических (МГ) исследований удалось установить плотность распределения дислокаций $<10^9 \text{ см}^{-2}$ и направления линий дислокаций. Для кристаллов висмута известны «наклонные» дислокации $[010]$, $[101]$, $[112]$. Исследования показали, что основное количество представлено

Шероховатость

поверхности террас, составила от 0.4 до 1.2 нм. Следует отметить, что величина 0.4 нм соответствует двухатомному слою висмута. На АСМ-кадре скола кристалла (рис. 1 справа), полученного при охлаждении образца в жидком азоте, количество

направлениями дислокаций [111]. Кроме направления [112] обнаружены дислокации [221].

Наименьшую дефектную структуру имеет поверхность скола монокристалла висмута, полученная при температуре кипения жидкого азота. После ее плазменной обработки водородом в течение 7, 30 и 60 минут происходит существенная модификация ее структуры: на поверхности формируются кластеры в форме одиночных и скоплений треугольных пирамид (рис. 2). Морфологический анализ соответствующих АСМ-изображений показал, что наибольшее количество сформированных, не искаженных пирамидальных структур получается при плазменной обработке в течение 60 минут (рис. 2). Происходит изменение средней и среднеквадратичной шероховатости. В остальном наблюдается повторяющаяся морфологическая картина для различных времен облучения. Плотность распределения объектов составляет $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Фрактальный анализ АСМ-изображений после обработки в течение 60 минут обнаружил присутствие четырех разнородных групп объектов. Объекты с размерами в интервале от 500 до 1300 нм представляют собой ступени, получаемые при скалывании кристалла с минимальной фрактальной размерностью 2.002219. Вторая группа объектов размером 200 – 450 нм представляет пирамидальные структуры с фрактальной размерностью 2.002226. Третья группа объектов в интервале размеров 85 – 200 нм пирамидальные кристаллические образования с фрактальной размерностью 2.017415. Четвертая группа – объекты, лежащие в интервале размеров от 3 до 84 нм. Это малые пирамидальные образования с фрактальной размерностью 2.032154. Фурье-анализ не выделил какого-либо порядка в расположении объектов на модифицированной поверхности. Средняя шероховатость составляет ~ 15 нм, среднеквадратичная ~ 20 нм.

Одиночные пирамиды (рис. 2) имеют длины сторон основания 150-200 нм и углы между ними 60° . Часто встречающиеся углы наклона грани у основания пирамиды 56° и у вершины 20° , позволяют заключить, что грани пирамид образованы плоскостями $\{100\}$ и $\{211\}$. Таким образом, образования имеют грани, отвечающие реальным граням форм роста кристалла висмута. Помимо пирамид видны треугольные ямки с четким ограничением дна и углом 60° между сторонами. Полученные данные позволяют предложить физическую модель

процесса формирования полученных кластерных систем. Энергия, выделяющаяся в результате образования молекулярного водорода, может привести к генерации фононов, возбуждению электронной подсистемы, активации атомов кристалла. Последнее приводит к деградации и распылению

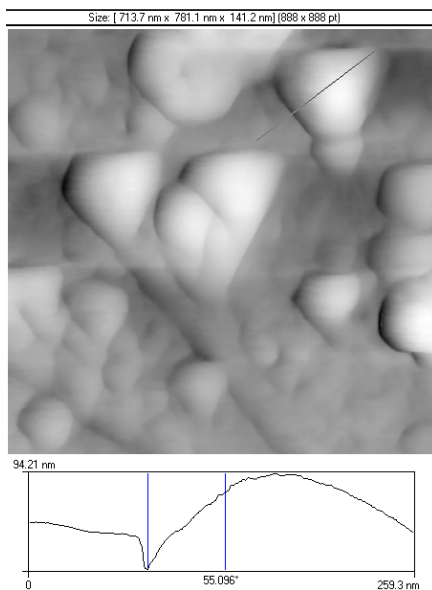


Рисунок 2 – АСМ - изображение поверхности скола после плазменной обработки водородом в течение 60 мин и профилограмма сечения пирамиды.

кристаллов. Формирование особенностей структуры поверхности при ионном травлении обусловлено колебаниями скорости распыления поверхности вследствие наличия на ней нерегулярностей и дефектов. Основными дефектами присущими поверхности скола монокристалла висмута являются нанотеррасы и дислокации. Поскольку плотность нановыступов составляет по порядку величины $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$, то можно предположить основную роль дислокаций и нанотеррас в формировании нановыступов при плазменной обработке. При этом происходит изменение среднеквадратичной высоты кластеров (рис. 3). Сначала происходит ее быстрый рост, затем, достигнув максимума, происходит медленный спад. Первоначальная бомбардировка

приводит к появлению в месте выхода дислокации ямки травления. По мере роста толщины распыляемого слоя в области между дислокациями на дне ямок появляются мигрирующие атомы висмута. В центре ямки будет происходить рост кластера, так как мигрирующие атомы висмута «прикрепляются» в местах, с повышенным содержанием «разорванных» (нескомпенсированных) связей.

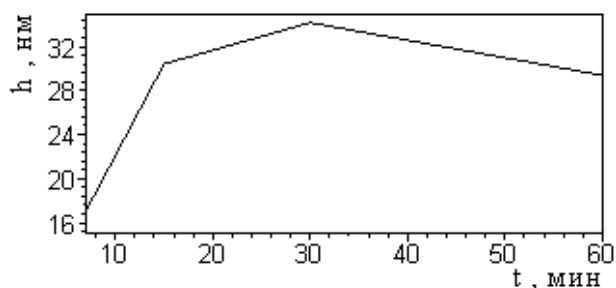


Рисунок 3 - Изменение среднеквадратичной высоты выступов с течением времени обработки атомарным водородом.

При продолжительной обработке водородом большие выступы растут за счет оттока атомов Bi от меньших по размерам образований путем поверхностной диффузии. В дальнейшем, по мере роста кластера усиливается его распыление, которое не компенсируется мигрирующими

атомами, что приводит к уменьшению среднеквадратичной высоты выступов h .

Четвертая глава посвящена результатам математического моделирования.

Из-за отсутствия возможности установить основные физические свойства полученных пирамидальных структур экспериментальными методами, с целью прогнозирования энергетических свойств кластерных систем висмута проводилось моделирование свободных кластеров. В расчетах использовались квантово-химические методы: независимых электронов, являющийся основой метода Хартри - Фока, и функционала плотности. Метод HF и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции (1)

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_j(r_i, s_i)], \quad (1)$$

где $\psi_j(r_i, s_i)$ рассматривается как матрица с элементами $\psi_j \equiv \psi_j(r_i, s_i)$ (детерминант Слейтера). Основная цель DFT состоит в том, что при описании электронной подсистемы многоэлектронную волновую функцию заменяют электронной плотностью (2). При этом выбирается конкретный вид функционала электронной плотности

$$E = E[\rho(r)], \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (2)$$

Расчеты проводились с использованием формул (1) и (2).

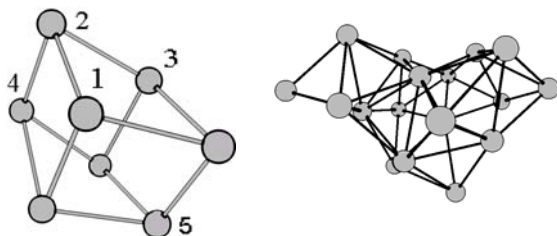


Рисунок 4 - Геометрия первых двух кластеров висмута, использованных в расчетах.

Геометрический вид двух первых из рассчитанных кластеров (Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162}) с наиболее энергетически выгодной структурой представлен на рисунке 4. Найденные геометрические параметры исходных кластеров (величины длин связей и валентных углов) хорошо

согласуются с известными экспериментальными данными. Так параметр θ (угол 123, рис. 4) для кластеров висмута рассчитанных квантово-химическими методами колеблется от $56,5^\circ$ до 61° , расстояния между атомами 4 и 5 $\sim 6,2 \text{ \AA}$.

Важной характеристикой, связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетическая щель (ΔE). Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере, полученные с помощью разных видов расчетов представлены на рисунке 5. Кривая 1, полученная полуэмпирическим методом с параметризацией и кривая 2, рассчитанная методом Хартри - Фока достаточно согласованно показывают,

что малые кластеры представляют собой изоляторы. Метод функционала плотности предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине

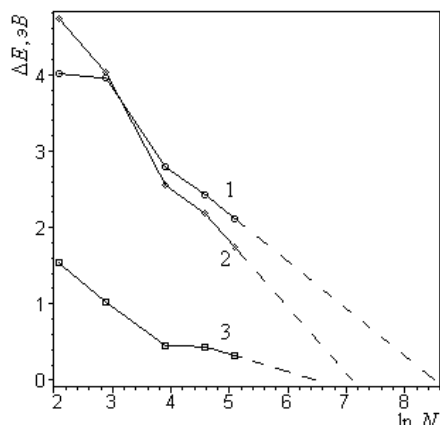


Рисунок 5 - Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере: 1-PM3, 2-RHF/CEP-121G, 3-DFT/B3LYP/CEP-121G.

ΔE можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри - Фока. Экстраполяция кривых в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в бесщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для кривой 1 (PM3) это $N=4980$, для кривой 2 (HF) - $N=1220$ и для кривой 3 (DFT) - $N=650$.

Дальнейшие исследования позволили установить энергию ионизации атомов для каждого кластера (рис. 6 слева). Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри - Фока резко уменьшается для малых кластеров $N < 50$, затем асимптотически стремится к постоянному значению. В случае металлических

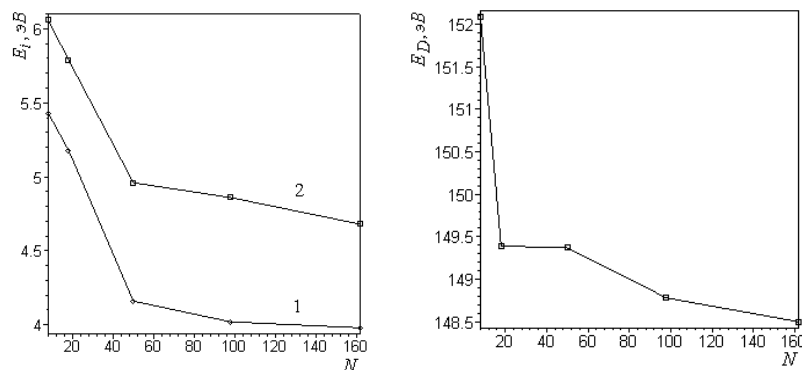


Рисунок 6 - Слева - Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере: 1-RHF/CEP-121G, 2-DFT/B3LYP CEP-121G. Справа - зависимость энергии диссоциации от числа атомов в кластере: DFT/B3LYP CEP-121G.

кластеров расчеты их основных характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании методов теории функционала плотности. Метод DFT дает следующий результат. Кривая 2 имеет аналогичное поведение, но

несколько бóльшие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7,3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута 4,4 эВ. Стабильность кластеров характеризуется энергией диссоциации. С помощью методов теории функционала электронной плотности получен следующий результат. Сначала наблюдается резкое падение энергии диссоциации от $N=8$ до $N=18$, затем при

$N=18-50$ понижение стабилизируется и далее следует медленное снижение (рис. 6 справа) в пределах ~ 1 эВ.

В заключении изложены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована структура поверхности монокристалла висмута, полученной при электроискровой резке и последующей механической и химической обработке. Получены топографии характерных участков, проанализированы особенности профилей рельефа по глубине, измерена шероховатость. По результатам исследований сделан вывод о целесообразности детального изучения поверхностной морфологии в процессе технологической обработки кристаллов.
2. Установлено, что скалывание монокристалла висмута при комнатной температуре ведет к высокой дефектности поверхности, связанной с пластической деформацией, приводящей к двойникованию. При этом высоты ступеней между террасами составляет от 15 до 70 нм, ширина террас меняется от 13 до 1300 нм. Снижение температуры скалывания до температуры кипения жидкого азота позволяет получить менее дефектный скол, на поверхности которого количество террас значительно сокращается, а ширина их соответственно увеличивается до 800 нм - 2.5 мкм. В тоже время высота ступеней между террасами существенно уменьшается до 1.5 - 15 нм.
3. Исследована морфология поверхности монокристаллов висмута, изучены характер и физические основы изменения морфологии поверхности скола монокристалла висмута при плазменной обработке водородом. При этом обнаружено: изменение морфологии поверхности; поверхность монокристалла висмута при плазменной обработке водородом распыляется неоднородно; установлено селективное распыление поверхности кристалла висмута; установлено, что процесс модификации поверхности зависит от длительности обработки; воздействие атмосферы водорода приводит к появлению на поверхности монокристалла висмута ансамбля нановыступов в форме многогранников (и их конгломератов) с треугольным основанием ограниченных кристаллографическими плоскостями.
4. Увеличение продолжительности плазменной обработки водородом привело к повышению количества пирамидальных образований с четко выделенными кристаллическими гранями. Углы наклона грани у основания пирамиды 56° и у вершины 20° позволяют заключить, что грани пирамид, образованы

плоскостями $\{100\}$ и $\{211\}$. Формирование самоорганизующейся системы нановыступов обусловлено террасированной и дислокационной морфологией исходной поверхности монокристалла висмута.

5. С помощью квантово-химического моделирования установлено, что нанокластеры висмута Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} находятся в полупроводниковом состоянии. Показаны закономерности изменения ширины запрещенной (ΔE) и разрешенной зон для каждого метода, на основе которых дана оценка количества атомов для нанокластера, равная по порядку величины 10^3 , при которой происходит переход «полуметалл-полупроводник». Полученные данные коррелируют с известными экспериментальными данными по исследованию тонких пленок висмута. Рассчитаны энергии ионизации и диссоциации для каждого кластера.

6. Полученные в результате самоорганизации наноразмерные структуры на поверхности монокристалла висмута находятся в полупроводниковом состоянии и поэтому могут представлять интерес с точки зрения технологии получения квантовых точек.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

статьи в рецензируемых научных журналах:

- 1 Марков, О.И. Контроль поверхности кристалла висмута после технологической обработки/ О.И.Марков, Ю.В.Хрипунов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2011. №8. С.56-59.
- 2 Грибанов, Е.Н. Когда висмут становится полуметаллом?/ Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Российские нанотехнологии. 2011. № 9-10. С.89-91.
- 3 Хрипунов, Ю.В. Исследование поверхности монокристалла висмута после обработки молекулярным и атомарным водородом/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков, Д.А. Коростелев // Учёные записки Орловского государственного университета. 2010. №2(36). С.64-70.
- 4 Марков, О.И. Некоторые аспекты металлографических исследований монокристаллов висмут-сурьма/ О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Учёные записки Орловского государственного университета. 2010. №4(38). С.27-32.
- 5 Корчагин, П.С. Автодеформационные дефекты монокристаллов висмут-сурьма/ П.С. Корчагин, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Учёные записки Орловского государственного университета. 2011. №3(41). С.61-66.
- 6 Корчагин, П.С. Исследование дефектов на поверхности монокристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма/ П.С. Корчагин, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Учёные записки Орловского государственного университета. 2011. №5(43). С.173-179.

Статьи в научных изданиях, в трудах Международных, Всероссийских и региональных конференций:

- 7 Хрипунов, Ю.В. Исследование поверхности монокристалла висмута сканирующим туннельным микроскопом/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков // Учёные записки Орловского государственного университета. 2009. №2(32). С.27-37.
- 8 Марков, О.И. Диагностика структуры поверхности, полученной при электроискровой резке монокристаллов висмута / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // МИССФМ: Тезисы докладов I Всероссийской научной конференции. Новосибирск. 2009. С. 275.
- 9 Хрипунов, Ю.В. Влияние выдержки в атмосфере водорода на поверхность монокристалла висмута/ Ю.В. Хрипунов // Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук: Труды 52-й научной конференции МФТИ. Часть 5. Том 1. Москва-Долгопрудный: МФТИ. 2009. С.79-82.
- 10 Хрипунов, Ю. В., Об особенностях структуры поверхности монокристалла висмута/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков // Альманах современной науки и образования. 2009. №12(31). Ч. 1. С.138-141.
- 11 Хрипунов, Ю.В. Реструктуризация поверхности среза кристалла висмута в атмосфере водорода/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков // Учёные записки Орловского государственного университета. 2009. №4(34). С.11-15.
- 12 Хрипунов Ю. В. Исследование воздействия газовой среды водорода на поверхность монокристалла висмута/ Ю. В. Хрипунов // Ломоносов: Материалы докладов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. М.: МГУ 2010.[эл. р.]
- 13 Марков, О.И. Разрушение монокристалла висмута посредством скола/ О.И.Марков, Ю.В. Хрипунов // Актуальные проблемы прочности: Материалы 50-го международного симпозиума. Витебск: УО «ВГТУ».2010. Ч.2, С.147-149.
- 14 Хрипунов, Ю.В. Исследование модификации структуры слоев поверхности монокристалла висмута / Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков // Прочность и разрушение материалов и конструкций: Материалы VI Международной конференции. Оренбург: ОГУ. 2010. С. 395–401.
- 15 Марков, О. И. Восстановительные процессы на поверхности монокристалла висмута в атмосфере водорода/ О.И.Марков, Ю.В.Хрипунов // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии: Материалы X юбилейной международной конференции. Ставрополь: СевКавГТУ. 2010. С.332-334.
- 16 Хрипунов, Ю.В. Исследование дислокационных структур поверхности кристаллов висмута/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков // Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук: Труды 53 научной конференции МФТИ.

Ч.5. М.:МФТИ. 2010. С.195-196.

17 Хрипунов, Ю.В. Моделирование нанокластеров висмута квантово-химическими методами/ Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков, Е.Н. Грибанов // НАНО-2011: Сб. материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам. М.: ИМЕТ РАН. 2011. С. 136.

18 Хрипунов, Ю.В. Формирование наноструктур висмута под действием плазмы водорода/ Ю.В. Хрипунов, Д.А. Коростелев // Ломоносов: Материалы докладов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.М.:МГУ. 2011.[эл.р.]

19 Марков, О. И. Исследование влияния плазмы водорода на поверхность монокристаллов висмута/ О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов, Д. А. Коростелев, Е. Н. Грибанов // Конференция по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники: Тезисы докладов XLVII Всероссийской конференции. М.: РУДН. 2011. С. 29-31.

20 Марков, О.И. АСМ исследование поверхности кристалла висмута после технологической обработки/ О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Инженерная физика. 2011. №5. С. 20-24.

21 Марков, О.И. Особенности структуры поверхности кристаллов висмута после химического травления / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов, Е.Н. Грибанов // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: Материалы международной конференции. Курск: ЮЗГУ. 2011. С.124–127.

22 Марков, О.И.Эффект самоорганизации структур при облучении атомарным водородом/ О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Структурные основы модификации материалов МНТ-XI: Тезисы докладов XI международной конференции. Обнинск. 2011. С. 59-64.

23 Марков, О.И. Определение направлений дислокаций в монокристаллах висмута по ямкам травления / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Актуальные проблемы прочности: Материалы 51 Международной конференции. Харьков. 2011. С. 351.

24 Марков, О.И.Явление самоорганизации структуры поверхности монокристалла висмута под действием атомарного водорода/ О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы международной конференции. Минск. 2011. С.59-62.

Хрипунов Ю. В.
Особенности формирования и физические свойства наноразмерных структур на основе
висмута:
автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Орел, 2012. – 18 с.

Подписано в печать 20.01.2012 г.
Формат 60x80 1/16
Печатается на ризографе. Бумага офсетная
Гарнитура Times. Объем 1 п.л. Тираж 120 экз.
Заказ № 75
Отпечатано с готового оригинал макета
на полиграфической базе редакционно-издательского отдела
ФГБОУ ВПО «ОГУ»
302026 г. Орел, ул. Комсомольская, 95
Тел. (486 2) 74-09-30