

Сравнительное изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии трехмерной решетки из нанокластеров теллура, полученной различными способами в опаловой матрице

© В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, Д.А. Курдюков, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1, 3PH, UK

(Поступила в Редакцию 9 июня 1997 г.)

Проведено электронно-микроскопическое изучение синтетических опалов, в регулярно расположенные пустоты которых введен теллур либо из расплава под давлением, либо из раствора. В первом случае выявлена трехмерная решетка из связанных друг с другом через мостики кластеров теллура. При переходе от одного к другому они сохраняют одну и ту же кристаллографическую ориентацию. Эти данные свидетельствуют о том, что при охлаждении объекта после введения теллура происходит его направленная кристаллизация, которая контролируется, возможно, каналами между кластерами. При втором способе введения теллура образуется неоднородная кластерная решетка: объемные кластеры вырастают не во всех пустотах. Поверхность большинства силикатных сфер покрыта тонким несплошным слоем теллура. Такая структура кластерной решетки обеспечивает нелинейную вольт-амперную характеристику объекта в целом. Продемонстрирована принципиальная возможность инженерии кластерных решеток, отличающихся структурными параметрами.

Создание наноструктур различного типа является одним из главных направлений технологии современной электроники. Наиболее распространенными являются наноструктуры в виде одномерных сверхрешеток, получаемых методами молекулярно-пучковой эпитаксии или металлоорганической технологии. Для прогресса электроники необходимы структуры с еще большей степенью интеграции элементов, что в принципе достигается уменьшением их размеров и использованием третьего измерения. Уже при субмикронных размерах элементов (кластеров) принципиально возможно получение структур с количеством приборов до 10^{14} в единице объема. Инженерии подобных структур с использованием матричного метода посвящен ряд работ [1–3]. В этом методе для получения трехмерных решеток из кластеров используется синтетический опал как диэлектрическая матрица с регулярной подрешеткой пустот и каналов.

Синтетические опалы, равно как и природные, состоят из плотно упакованных аморфных сфер SiO_2 , достаточно однородных по размерам (200–250 нм в диаметре). Чтобы получить трехмерную правильную решетку из нанокластеров, т. е. периодическую структуру, в которой можно было бы выделить элементарную ячейку с "квазиатомом" в виде кластера, необходимо, чтобы сферы SiO_2 в опале располагались упорядоченно с кубической или гексагональной плотной упаковкой. Тогда и пустоты между сферами будут иметь регулярное периодическое распределение, т. е. в опаловом "кристалле" имеется трехмерная подрешетка пустот. Поскольку размер сфер SiO_2 составляет доли микрона, то, как показывают геометрические рассуждения [2], пустоты (октаэдрические и тетраэдрические) будут иметь размеры (диаметры вписанных в них сфер) ~ 45 –55 и ~ 85 –105 нм соответственно (при упомянутых выше размерах сфер и их точечном контакте друг с другом). Они и будут опре-

делять максимальный размер "квазиатома" кластерной подрешетки при введении в пустоты опаловой матрицы различных материалов тем или иным способом. При идеальной форме сфер SiO_2 пустоты в опале соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми сторонами. Диаметр вписанного в него цилиндра составляет ~ 30 –40 нм. Такие каналы-капилляры обеспечивают последовательное заполнение всех пор веществом с образованием кластеров при помещении исходного опала в соответствующую среду. Очевидно, что только в "монокристаллических" опалах возможно получение высококачественных трехмерных кластерных структур.

В связи с изложенным принципиальный интерес представляет изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии структурного состояния материала в кластере, возможности кристаллизации вещества в микрообъеме, влияния каналов (микрокапилляров) между пустотами на кристаллографическую ориентацию данного кластера по отношению к соседним при его кристаллизации, а также характера заполнения пустот в зависимости от способа введения в них материала.

1. Методика эксперимента

В работе в качестве матрицы использовался синтетический опал, выращенный в ФТИ способом, близким к описанному в [4]. С учетом свойства опала давать дифракционное отражение видимого света был выбран образец, близкий к "монокристаллу", обладающий свойствами фотонного кристалла. Сама по себе периодическая система из силикатных сфер SiO_2 одинакового размера (~ 200 нм) представляет собой трехмерную систему "нанолинз" — фотонный кристалл, обладающий

фотонной запрещенной зоной за счет интерференционных эффектов [5]. В зависимости от области применения представляет интерес синтез на основе монокристаллического опала кластерных подрешеток, состоящих из отдельных, не связанных друг с другом элементов, или решеток другого типа из "квазиатомов", соединяющихся друг с другом через каналы. Необходимо уточнить, что понимается под "квазиатомом" в подрешетке, возникшей на месте упорядоченной системы окта- и тетраэдрических пустот. В кристаллографическом смысле — это структурная единица в узле кластерной решетки, в физическом — это структурный элемент в узле той же решетки, но представляющий собой систему с квантованной энергией, что определяется его размерами. Этой задачей и определяется поиск способа введения материала в пустоты опаловой матрицы. Для этого в одни кристаллы опала под давлением 3 kbar из расплава был введен теллур (температура плавления $\sim 450^\circ\text{C}$), в другие кристаллы теллур вводился химическим путем — из раствора. Сушка образца проводилась при температуре существенно ниже точки плавления теллура.

Степень заполнения пустот в обоих случаях контролировалась порометрическими измерениями опала до введения теллура и по плотности образца опал–теллур. Из этих данных следовало, что при первом способе введения наполнителя происходило почти 100% заполнение пор, при втором — частичное. Поскольку нас интересовало состояние теллура внутри пустот, приповерхностный слой образца, состоящий в основном из поликристаллического теллура, удалялся с помощью шлифовальной бумаги с размером зерна абразива $\sim 5\ \mu\text{m}$. Далее образец промывался в дистиллированной воде и высушивался фильтровальной бумагой. В отличие от [6], где образец для исследования приготавливался путем растирания кусочков матрицы с наполнителем до субмикронных порошинок, чтобы их можно было изучать в просвечивающем электронном микроскопе, в данной работе образец опала сошлифовывался на шлифовальной бумаге до толщины 80–100 μm , а затем утоншался ионами аргона ($V = 5\ \text{kV}$, $I = 10\ \mu\text{A}$) до появления в центре образца небольшого отверстия. Этот способ подготовки образцов был более щадящим, так как не приводил к введению искажений и поликристаллической фазы. Это позволяло надеяться на изучение исходной структуры опала с наполнителем, неподверженной деформации. Для исследования использовался электронный микроскоп EM 4000EX с ускоряющим напряжением 400 kV. Проведение эксперимента на высоковольтном микроскопе было связано с тем, что из-за сильного поглощения электронов теллуром ($Z = 52$) при стандартном напряжении 100 kV невозможно наблюдать внутреннюю структуру кластеров толщиной 100 nm. Для определения состава исходного опала и кластеров использовался электронный микроскоп EM 2010FX, снабженный приставкой EDX. Наклонное положение ее детектора по отношению к плоскости изучаемого объекта обеспечивало большую чувствительность. Минимальный размер пробы, с которой могла быть получена информация о составе, был 3–5 nm.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наблюдения исходного опала без наполнителя показали, что образец действительно представляет собой "монокристалл", состоящий из упорядоченно расположенных сфер почти одинакового размера (средний диаметр $\sim 230\ \text{nm}$). Для сфер такого размера параметр решетки опалового кристалла составляет $\sim 325\ \text{nm}$, что сравнимо с длиной волны видимого света. Это обстоятельство приводит к тому, что при падении на такие объекты излучения с длиной волны видимого света возникают такие же интерференционные эффекты, как и при взаимодействии жесткого излучения (рентгеновского или электронного) с обычными (атомными) кристаллами, т.е. справедливы соотношения Лауэ [7].

Энергодисперсионные (EDX) спектры силикатных сфер имели только две линии, отвечающие кремнию и кислороду. Это характеризует высокую чистоту технологии получения исходных опалов, согласно которой сферы должны иметь состав SiO_2 и аморфную структуру. Действительно, микродифракционная картина, полученная с таких сфер, имела одно довольно размытое гало. Сферы SiO_2 сами по себе в объеме содержат поры размером 3–12 nm. На электронно-микроскопическом

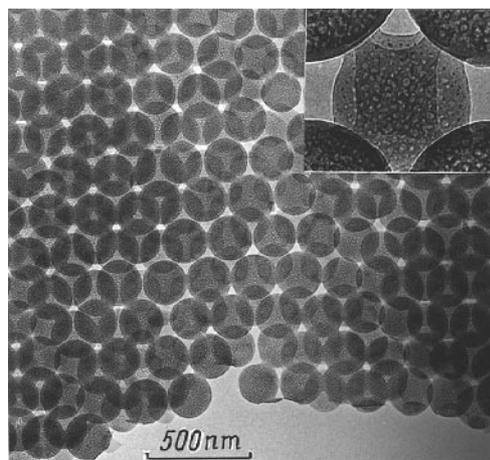


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры силикатной сферы SiO_2 -опала.

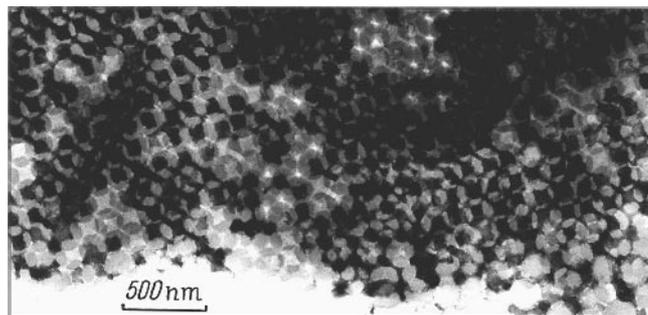


Рис. 2. Общий вид решетки из кластеров теллура в опале на электронно-микроскопическом изображении.

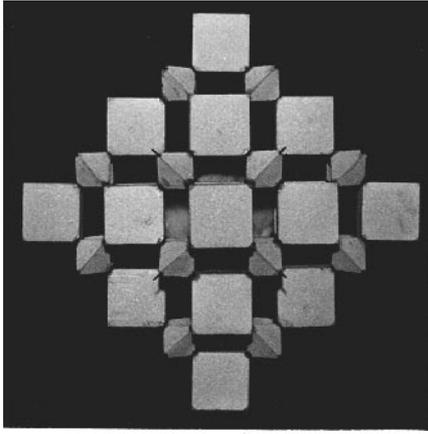


Рис. 3. (100)-проекция модели подрешетки пустот в опаловой матрице.

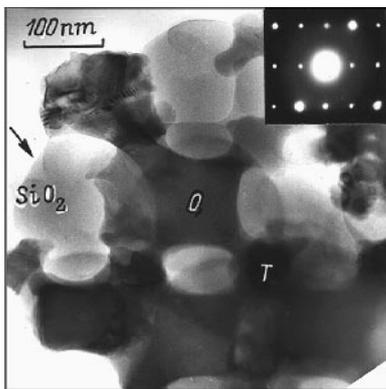


Рис. 4. Экспериментальное изображение (100)-проекции подрешетки теллуровых кластеров в опале.

изображении они имеют более светлый контраст по сравнению с остальной частью сферы (рис. 1). Размер пор уменьшается к периферии сферы. Наличие пор может свидетельствовать о том, что силикатные шары SiO_2 состоят из сфер второго уровня (более мелких). Это подтверждает для опалов фрактальную многоуровневую структуру аморфных силикатных сфер. Сравнительное изучение структуры кластерной решетки, образованной введением теллура из расплава под давлением, в зависимости от способа подготовки образца для микроскопических исследований показало, что ионное утоньшение образцов не приводило к какому-либо перераспределению наполнителя (теллура). В обоих случаях кластеры копировали пустоты и соединялись друг с другом "мостиками" через каналы. В случае ионного утоньшения образцы для электронно-микроскопического исследования имели достаточно большую площадь, прозрачную для электронов. Изучение таких образцов показало, что применяющаяся методика заполнения пустот приводит к образованию достаточно однородной объемной кластерной решетки. На рис. 2 приведено экспериментальное электронно-микроскопическое изображение такой кла-

стерной решетки. Для однозначной интерпретации таких изображений была построена модель кластерной решетки, которая, как указывалось выше, есть копия окта- и тетраэдрических пустот в кубической решетке опала. Для простоты в этой модели пустоты были аппроксимированы в виде кубиков и тетраэдров соответственно, причем их размеры соотносились примерно как 2:1. Поскольку кластерная решетка жестко связана с решеткой исходного опала, в первом приближении можно говорить о том, что они имеют одинаковую симметрию. Однако, строго говоря, кластерная подрешетка является более сложной по сравнению с решеткой матрицы, поскольку состоит из "квазиатомов" двух сортов — кластеров разных размеров и формы, тогда как опаловый кристалл состоит из "квазиатомов" одного сорта.

На рис. 3 приведена модель подрешетки пустот (кластерная решетка) для случая кубической плотной упаковки силикатных сфер в проекции (100). Для последней оба типа пустот и соответственно кластеров будут видны как квадраты разного размера, ориентированные сторонами параллельно друг другу. Если в реальном объекте с наполнителем реализуется предложенная модель, на электронно-микроскопических изображениях для проекции (100) опаловой матрицы должны наблюдаться кластеры теллура в виде упорядоченно расположенных квадратов, отличающихся по размерам примерно в 2 раза.

Из-за сильного различия в поглощении электронов элементами, входящими в исследуемый объект, кластеры теллура будут изображаться в виде темных квадратов на фоне сфер SiO_2 светлого контраста. На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение опала с теллуrom, введенным давлением из расплава. На нем характер расположения темных квадратов-кластеров соответствует проекции (100) модели кластерной решетки в опаловой матрице (рис. 3). Реальная форма кластеров с вогнутыми сторонами квадратов на изображении отличается от модельной, так как она обусловлена кривизной сферы SiO_2 , что в свою очередь свидетельствует о полном заполнении пустот теллуrom. На этом же

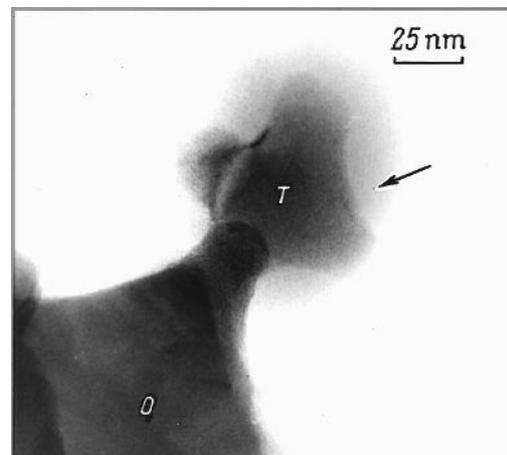


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение тетраэдрического "свободного" теллурового кластера.

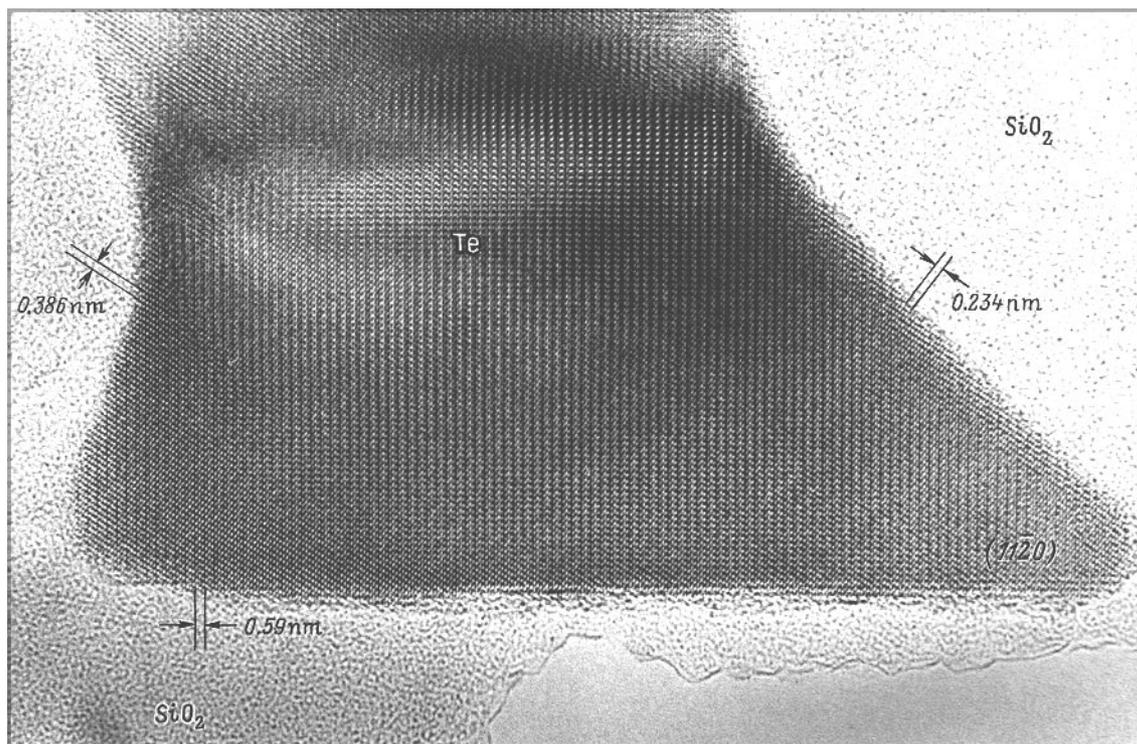


Рис. 6. Изображение атомных плоскостей теллурического кластера $(11\bar{2}0)$.

микроснимке видно, что кластеры соединяются "мостиками" такого же темного контраста. Такие изображения подтверждают, что, несмотря на очень малое сечение каналов, расплавленный теллур под влиянием давления заполняет все пустоты через лабиринт "капилляров", посредством которых пустоты матрицы сообщаются друг с другом. Следует заметить, что на модельном снимке кластерной решетки почти совсем отсутствуют "мостики", соединяющие кластеры обоих видов, хотя, согласно геометрическим рассуждениям, их долей в общем объеме кластерной решетки пренебрегать нельзя. Это демонстрирует рис. 5, на котором виден целый, не разрушенный подготовкой образца, тетраэдрический кластер с отходящими от него четырьмя "мостиками". Этот кластер "освободился" от окружающих его силикатных матричных сфер, и по этой причине хорошо видна его объемная форма, свидетельствующая о полном заполнении поры теллуrom. Реальная геометрия каналов зависит от характера контакта силикатных сфер друг с другом (точечный контакт или контакт с деформацией сфер).

Было проведено микродифракционное исследование наблюдаемой совокупности кластеров в опаловой матрице. Получены точечные электронограммы, которые расшифровываются на основе теллура со стандартными параметрами решетки ($a = 0.4457 \text{ nm}$, $b = 0.5929 \text{ nm}$) [7]. Точечные электронограммы были получены с различных участков кластерной решетки в пределах площади в несколько квадратных микрон. В качестве примера одна из таких электронограмм приведена на вставке к рис. 4. Причем для первого способа введения теллура они ха-

рактеризовались одной и той же кристаллографической зоной и одинаковой ориентацией по азимуту в плоскости зоны. Этот результат свидетельствует о том, что кластерная решетка возникает как единое целое, причем соседние кластеры имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию. Это позволяет предположить, что при охлаждении данной системы после введения теллура идет его направленная кристаллизация в пустотах, причем она захватывает последовательно одни кластеры за другими через узкие каналы. Однозначным подтверждением предложенного механизма затвердевания теллура в пустотах опала служат электронно-микроскопические изображения данного объекта, полученные в режиме высокого разрешения. Из них хорошо видно, что атомные плоскости теллура типа (0001) с $d = 0.5929 \text{ nm}$ в соседних кластерах параллельны этим плоскостям в "мостиках", т.е. сохраняется единая монокристалличность как в кластерах, так и в узких каналах (рис. 6).

Спектры EDX, полученные с частей различных кластеров, показали, что в них кроме теллура нет никаких других примесей.

Принципиально отличается от только что рассмотренной кластерной решетки, полученная введением теллура из раствора. На рис. 7 показан фрагмент структуры такого образца после семи циклов обработки. Прежде всего необходимо обратить внимание на отсутствие правильной и однородной кластерной решетки. О присутствии теллура в пустотах матрицы можно судить по его темному контрасту по сравнению с контрастом силикатных сфер и по микродифракционным картинкам,

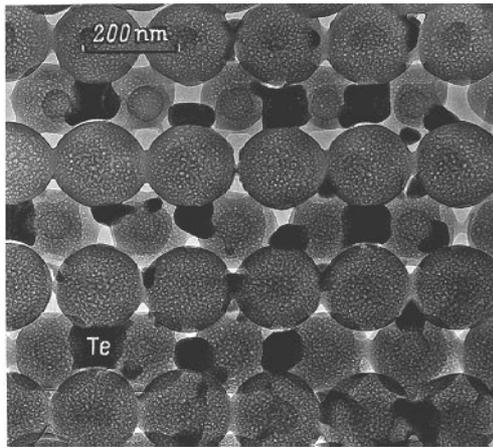


Рис. 7. Общий вид кластерной подрешетки в опале, образующейся при введении теллура из раствора.

полученным для отдельных кластеров. По характеру рис. 7 можно судить о нескольких стадиях заполнения пор теллуrom. На нем нет ни одного кластера, который бы в точности повторил форму пустоты. Кластеры принимают овальную форму, отделены друг от друга и не соединяются мостиками. При этом не наблюдается полного их контакта по всему периметру с поверхностью силикатных сфер. В некоторых порах отсутствуют объемные кластеры. В этих местах, по-видимому, после выпаривания раствора, вошедшего в поры, происходит осаждение теллура на поверхность силикатных сфер. На рис. 7 это проявляется в виде тонкого ободка темного контраста на поверхности сфер. Толщина этого слоя варьируется в пределах 2–6 нм. Это наблюдение позволяет рассмотреть следующий механизм роста кластеров в порах. На начальном этапе при выпаривании раствора теллура осаждается тонкой пленкой по поверхности силикатных сфер. Поскольку заполнение пор идет в несколько циклов, в последующие циклы после прогрева матрицы новая порция теллура будет кристаллизоваться на уже имеющемся слое. Поэтому объемный кластер и растет, "прилипавшись" к одной стороне поры. Как показали микродифракционные исследования и микроскопия высокого разрешения, кластеры состоят из теллура и имеют в основной массе монокристаллическую структуру. Однако микродифракционная картина, полученная для тонкого слоя на поверхности силикатных сфер, выявляет в основном его поликристаллическую структуру. Что же касается состава кластеров на микроуровне, то спектры EDX не выявили в них никаких других элементов, кроме теллура. Это свидетельствует о том, что температура прогрева образца после введения раствора в поры опала оказалась оптимальной, и другие компоненты улетучились и вышли через каналы из объема матрицы.

Поскольку теллура имеет сравнительно низкую упругость пара и температуру плавления, можно опасаться, что при ионном утоньшении образца в вакууме 10^{-4} мм Нг или при воздействии высокоэнергетических

электронов в микроскопе может происходить изменение состояния теллура в пустотах и каналах опаловой матрицы вплоть до его выхода из пор на поверхность исследуемого образца. В случае когда не весь объем пор занят наполнителем (при втором способе введения теллура), его перераспределение могло бы происходить между порами и каналами с преимущественным скоплением в определенных местах. Однако за время наблюдения объекта в микроскопе никаких его изменений отмечено не было. Только при локальной фокусировке электронного пучка на определенный участок образца путем изменения тока конденсорной линзы наблюдалось плавление и испарение теллура в порах с последующей его кристаллизацией на более холодных участках в виде монокристаллических "усов" (толщиной менее 10 нм), а также очень тонких гексагональных и треугольных пластинок.

Таким образом, сравнительное изучение кластерных решеток, полученных различными способами, показало их существенное различие. При первом способе введения теллура кластеры соединяются мостиками и образуют единую систему, причем в пределах больших площадей эта кластерная решетка является достаточно однородной, т. е. не наблюдается пустых, незаполненных пор. Кластеры имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию в пределах больших площадей. При втором способе введения теллура однородной кластерной решетки не образуется: объемные кластеры присутствуют только в части пустот и в редких случаях соединяются друг с другом. Не прослеживается непрерывность тонкого слоя теллура на поверхности силикатных сфер при переходе его из одной поры в другую через каналы между ними. Кластерная решетка в этом случае состоит из не связанных друг с другом элементов.

Существенное различие в структуре обоих типов кластерных решеток проявилось в характере их вольт-амперных характеристик (ВАХ). При первом способе получения кластерной решетки образец имел электрофизические параметры, близкие к параметрам массивного

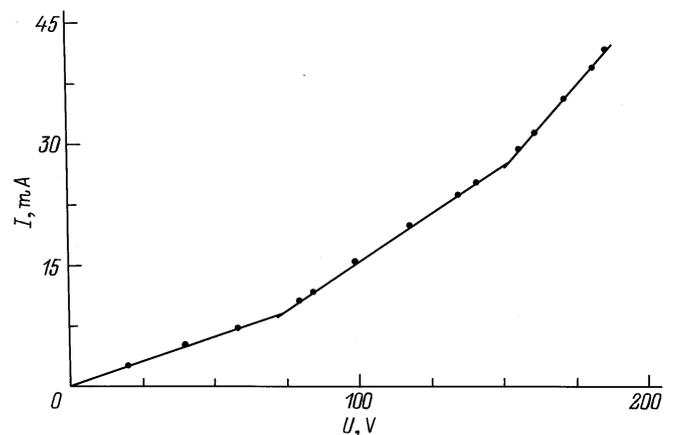


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика (после прогрева) опалового образца с теллуrom, введенным из расплава под давлением.

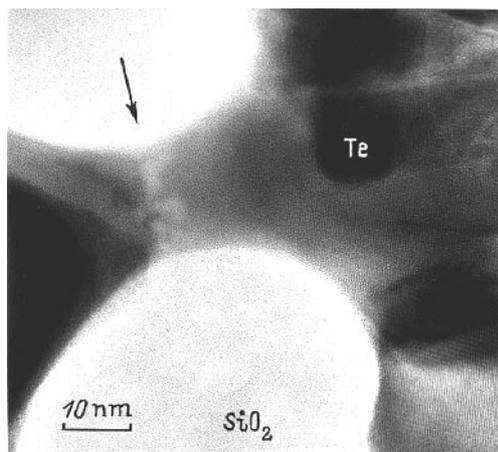


Рис. 9. Надрыв перемычки между кластерами в опале (без прогрева).

теллура при 300 К (с поправкой на коэффициент заполнения опала 25%). В электрических полях до нескольких сотен В/см ВАХ такого образца имела омический характер. Однако после прогрева образца при 200°C в течение 3–4 h сопротивление образца возрастало в 10^2 – 10^3 раз, а ВАХ приобретала вид серии прямолинейных участков с нарастающим наклоном (рис. 8). Измерения проводились на импульсах длительностью 100 ns. Подобное явление наблюдалось и на образцах с GaAs и HgSe и интерпретировалось как туннелирование между кластерами через диэлектрические сферы SiO_2 с участием фононов SiO_2 [3]. Из рис. 9 видно, что в области межкластерных каналов теллур не является сплошным даже в образце, не подверженном термообработке. Перемычка уже близка к надрыву, который, несомненно, может развиться в зазор при последующем нагреве.

Ранее нами были получены решетки кластеров теллура диаметром ~ 1 nm в цеолите X. ВАХ таких кристаллов имеют вид периодических по полю всплесков тока, т.е. кардинально отличаются от ВАХ решеток более крупных кластеров (рис. 8). В случае системы цеолита X–Te нелинейности обусловлены резонансными переходами между штарковскими уровнями с испусканием оптических фононов. В случае системы опал–теллур электроны туннелируют также с участием фононов, но уже через зазор, представляющий собой элемент наноструктуры, который может быть изучен, например, методом просвечивающей электронной микроскопии.

Как было показано, систему не связанных между собой кластеров удалось создать химическим способом введения теллура (рис. 7). Этой структуре соответствует появление сквозной проводимости ($R \sim 5 \text{ k}\Omega$). Мы полагаем, что это отвечает ситуации, когда хорошо сформированные кластеры теллура в пустотах достигли такой концентрации в образце, при которой стала возможной сквозная проводимость (превышен порог перколяции, концентрация более 0.2 от максимальной). В этом случае

проводимость также носит сильно нелинейный характер, поскольку кластеры теллура контактируют друг с другом через силикатные сферы SiO_2 .

Систему кластеров в опаловой матрице можно рассматривать как совокупность диодов Шоттки. Тогда наши данные для первого способа конструирования кластерной решетки демонстрируют принципиальную возможность получения среды нового типа, представляющей собой систему параллельно ориентированных диодов Шоттки.

На основании вышеизложенного можно заключить, что 1) при введении теллура в поры опала образуется трехмерная кластерная подрешетка, пространственное расположение кластеров является копией регулярно распределенных пустот в опаловой матрице; 2) при введении теллура из расплава под давлением он заполняет весь объем пустоты, в результате чего кластер принимает ее форму; 3) теллуrowые кластеры имеют монокристаллическую структуру, причем при первом способе введения теллура соседние кластеры сохраняют одну и ту же кристаллографическую ориентацию, что достигается за счет направленной кристаллизации через каналы между аморфными сферами SiO_2 ; 4) кластерная решетка имеет кубическую сингонию, но отличается по набору элементов симметрии от кубической матрицы — опала; 5) показана принципиальная возможность получения трехмерной решетки из параллельно ориентированных по отношению друг к другу наноэлементов теллура в опаловой матрице.

Данная работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-16948-а) и грантом Королевского общества Великобритании.

Список литературы

- [1] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 3, 111 (1993).
- [2] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5, 826 (1995).
- [3] В.Н. Богомолов, С.А. Китиров, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, Д.В. Смирнов. Письма в ЖЭТФ **61**, 9, 738 (1995).
- [4] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [5] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. Письма в ЖЭТФ **63**, 7, 496 (1996).
- [6] V.N. Bogomolov, J.L. Hutchison, G.N. Mosina, L.M. Sorokin. Abstracts of invited lectures and contributed papers. Nanostructures: Physics and Technology. Int. Symposium. St.Petersburg, Russia (24–28 June 1996). Publish. St. P. INP RAS (1996). 125 с.
- [7] А. Гинье. Рентгенография кристаллов / Пер. под ред. акад. Н.В. Белова. Изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). С. 584.