كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : علم النانو

المحاضرة : الرابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلوما

2026

١٠

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

4-5 تقنيات توصيف تراكيب نانومترية Techniques for Characterization of Nanostructures:

إنَّ وجود تقنيات ملائمة ومناسبة لتوصيف التراكيب النانوية يسمح بتحديد **شكل التراكيب النانوية ووسطائها الهندسية، وتوزع التركيب الكيميائي ومجالات الإجهاد فيها**، الخ؛ فمعرفة كل هذه الأشياء يمكِّننا من التنبؤ بالخصائص الإلكترونية والبصرية التي سيكون لها دور مهم في التطبيقات. يمكن الإجابة على التساؤلات ذات الصلة بالوسطاء الهندسية للتراكيب النانوية وأشكالها عبر استعمال مجهر القوة الذرية AFM أو مجهر النفق الماسح STM.

- يضمن لنا كلٍ من مجهر القوة الذرية **AFM** ومجهر النفاذ الإلكتروني **TEM** وسائل مفيدة للغاية لتحري التراكيب المخفية.
- ويمكن **لانعراج الأشعة السينية** X-Rays وبعض طرائق **التألق الضوئي (الفوتوني)** *Photoluminescence* أن تُستخدم أيضاً لتعيين أبعاد وشكل التراكيب النانوية، ولكن، بشكل عام، مجاهر AFM، و STM، و TEM تمتلك **مقدرة فاصلة** *Resolution* **أفضل من تلك التي تمتلكها** طرائق نعراج الأشعة السينية والتألق الضوئي.
- ومن جهة أخرى، **يُعدُّ انعراج** الأشعة السينية **أداة** مفيدة جداً **لقياس حقول** الإجهاد، والعيوب، والشوائب.

1-4-5 المجهر الإلكتروني النفقي الماسح Scanning Tunneling Microscopy:

تسمح هذه التقنية الحديثة بدراسة: **الطبولوجية السطحية** *Surface Topologies* للعينة (الوصف التفصيلي للتضاريس والسمات السطحية الطبيعية والصنعية) **وتغيرات تابع العمل** *Work-Function Profiles* **على مستوى التدريج الذري في الفضاء الحقيقي**.

لندرس الآن جسمين صلبين ناقلين يفصل بينهما فراغ:

- انطلاقاً من الفيزياء التقليدية يمكن النظر إلى عملية انتقال إلكترونٍ من جسم صلب إلى آخر على أنها عملية نقل إلكترونٍ من فوق حاجز خلاءٍ، تحتاج لطاقةٍ إضافيةٍ لتجاوزه؛ ولهذا السبب، تكون فرص حصول هذه العملية **قليلة الاحتمال**.
- ولكن بمقدور جسيمة، تبعاً لميكانيك الكم، **أن تخترق مجالاً فراغياً كهذا** (خاضعاً لحاجز كمون)؛ تسمى ظاهرة الاختراق هذه **العبور بالنفق** *Tunneling*.
- إذن، يمكن أن يحدث انتقال الإلكترون **بين جسمين صلبين** وفق عملية **عبورٍ** بالنفق يخترق من خلالها الإلكترون حاجز الخلاء.

✓ لقد أجريت تجارب العبور بالنفق؛ بمثابة مثالٍ، **باستخدام فلمين رقيقين فلزين** يفصل بينهما **خلاءٌ** أو **عازلٌ** في حالته الصلبة (تركيب "**ساندويتش**" *Sandwich* مؤلف من فلم/عازل/فلم).

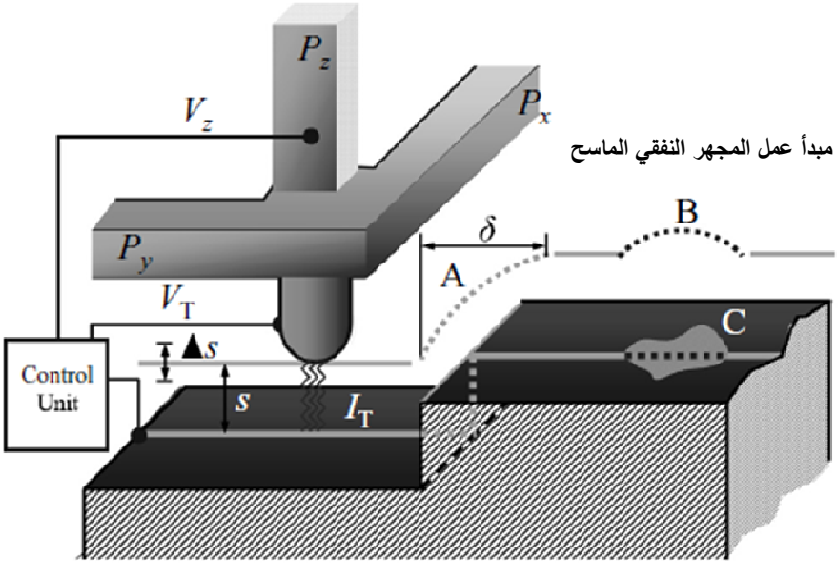
- ✓ إذْ يمكن دراسة كلٍ من الفلمين الفلزين على أنه **مسرى** Electrode وعند تطبيق جهد عليهما يتكوَّن ما يسمى **تيار كهربائي نفقي** *Tunneling Electric Current* (نتج بطريقة نفق الإلكترون عبر الخلاء).
- ✓ **وبمقدور هذا التيار أن يقدم معلومات** حول الخصائص الإلكترونية، ولكن من الواضح أن هذه المعلومات ستكون **متوسطة** (إحصائياً) **على** مساحة سطح **الفلم الفلزي**.
- ✓ **بضبط شكل أحد المسريين** بشكل ملائم **يمكن بلوغ مقدرة فاصلة مكانية أقل** بكثير من المقدرة الفاصلة المكانية من أجل تراكيب "الساندويتش".
- ✓ فطالما أن **الخلاء**؛ كمفهوم، **هو حاجز نفق بسيط**، فإن مثل هذه التجارب **تمس** خصائص المسريين وسطحيهما العاريين مباشرة.
- ✓ ومن الواضح أن عبور الخلاء النفقي يقدم **إمكانيات** مهمة، لا تخلو من التحدي، **لدراسة فيزياء السطوح** والعديد من المواضيع الأخرى ذات الصلة.

يتألف الـ STM بصورة رئيسة من:

- ❖ **رأسٍ** فلزيٍ ماسحٍ (يُعدُّ مسرى **أولاً** لوصلة النفق) **يمسح** السطح المطلوب التحري عنه (والذي يُعدُّ **المسرى الثاني** لوصلة النفق)، كما يظهر في الشكل (5-8).
- ❖ **يُثبَّت الرأس** الفلزي على **سوَّاقة انضغاطية** *Piezodrive* ذات أذرع متعامدة أشير إليها بالرموز P_x، و P_y، و P_z: تُصنَّع السواقة الانضغاطية من مادة خزف انضغاطية.
- ❖ إن تيار النفق I_T **حسّاس للمسافة** (s) الفاصلة بين الرأس الفلزي وسطح العيّنة، أي أن:

$$I_T \propto V_T \exp\left(-A\phi^{1/2}\, s\right),$$

حيث ϕ الارتفاع الوسطي لحاجز الكمون،



الشكل (5-8): مبدأ عمل المجهر النفقي الماسح

و A ثابت تساوي قيمته العددية **للواحد** إذا قِيس ϕ بالإلكترون فولط (eV) و s بالأنغستروم $\mathring{A}$.

- ومن الواضح هنا أن **ارتفاع الحاجز** ϕ_0 **يساوي تابع العمل** من أجل فلزٍ أو نصف ناقلٍ مُطَّعمٍ:
- فمن أجل قيمة نموذجية لـ ϕ من رتبة **كذا إلكترون فولط**، **يتغيّر تيار** النفق I_T بمقدار **عشر مرات** من أجل كل تغيّر يطرأ على الفجوة s بمقدار $1\,\mathring{A}$.

❖ **تُطبّق** وحدة التحكم بين طرفي السوّاقة الانضغاطية P_z **جهداً مستمراً**، V_z، بحيث يبقى تيار النفق $\boxed{I_T}$ **ثابتاً** أثناء مسح الرأس للسطح وفق الاتجاهين P_x و P_y:

فعند ثبات التابع ϕ **تُقدِّم القياسات** $V_z(x,y)$ **طبولوجية السطح** $z(x,y)$ **مباشرةً**، كما يتضح من الشكل (5-8) في خطوة السطح. إن **تقوس الرأس** الفلزي يجعل الدرجة Step الحادة تظهر **كتشوهٍ** على طول المسافة δ.

❖ ومن أجل **تيار نفق ثابت** تُعوَّضُ تغيرات تابع العمل ϕ بتغيرات موافقة تطرأ على المسافة s،

❖ ومن ثمَّ عندما يكون تابع العمل **أصغر** في بقعةٍ مشوهةٍ؛ كتلك المشار إليها بالرمز **C**، تُشاهد بنية سطحية إضافية يُرمز لها بالرمز B في الشكل (5-8).

❖ ولكن **يمكن فصل** "التراكيب المتحرِّضة بتابع العمل" عن التراكيب الحقيقية بإتباع الطريقة الآتية:

→ لنفرض **أن المسافة** s **تغيّرت** بمقدار Δs في أثناء عملية المسح **بتردد أعلى** من تردد القطع لوحدة التحكم.

→ وعندها ليس من مجالٍ لتعويض التعديل بدارة التغذية العكسية لوحدة التحكم.

→ وبالنتيجة **سوف يُعدَّل** التيار بمقدار ΔI_T؛

→ ومن ثمَّ **تعطي** النسبة

$$\boxed{j_d \equiv \frac{\Delta(\ln I_T)}{\Delta s} \approx \sqrt{\phi}}$$

مباشرة **تابع العمل** ذا الصلة بالبقعة C في الحالة البسيطة الموضحة في الشكل (5-8).

- وطالما يمكن قياس V_z، و I_T، و j_d فيمكن **إعادة بناء طبولوجية** سطح العينة المدروسة **وتابع العمل**.

إن هذا المخطط الأساس لمجهرية النفق تضمن:

i. **استقرار** فجوة الخلاء في حدود **ما دون الأنغستروم؛ ولتحقيق** ذلك نستعمل وسائط ميكانيكية متطورة جداً وذكية.

ii. **ومقدرة فاصلة جانبية في حدود الأنغستروم.**

→ **وهذا بدوره** يحتاج إلى **تخامدٍ مميزٍ** للاهتزازات **ورؤوس نفقٍ** حادةٍ جداً؛

→ حيث تُستعمل في الوقت الراهن رؤوس نفق **مصنوعة من أسلاك التنغستن أو الموليبدنيوم** أنصاف أقطار رؤوسها **الإجمالية أقل من واحد ميكرومتر**. غير أن عملية الصقل الجهرية القاسية تسمح بالحصول على **أسلاك مُنمنمة** Mini-tips أكثر حدةً.

خصائص تيار النفق:

أولاً- تيار النفق حسّاس للغاية لمدى فجوة الخلاء s وهذا هو السبب الذي يفسّر لماذا يُحدد الرأس المُنمنم الأقرب إلى العينة كامل التيار المتدفق عبر الرأس؛

- فعلياً، تتعين المقدرة الفاصلة الجانبية **بعرض قناة النفق** *Tunnel Channel* التي تُعدُّ **ضيقة** للغاية
- فضلاً عن أن التركيز على تيار النفق (بالإضافة إلى التيار الهندسي) **نابعٌ** من **التخفيض** الموضعي لارتفاع حاجز النفق عند قمة الرأس.
- وحالياً تبلغ المقدرة الفاصلة لمجهر النفق الماسح STM $0.05\ \text{Å}^{o}$ **شاقولياً**؛
- **وأقل** من $2\ \text{Å}^{o}$ بشكل ملحوظ **جانبياً**.

يخضع مجهر النفق الماسح STM في أثناء عمله لبعض القيود؛

→ إذْ يمكن التحري بوساطته **فقط** عن **العينات الناقلة**

→ بالإضافة إلى ضرورة إجراء القياسات **في خلاء فائق** عادةً.

ثانياً- من جهة أخرى، **تيار النفق حسّاس لتركيب المادة وانفعالها** ثم إن **المقدرة الفاصلة الذرية** في كلا الاتجاهين الجانبي والشاقولي **تجعل** من الـ STM **وسيلةً مثاليةً**، من أجل التحري عن السطوح والسُطيحات الناتئة المتنامية على هذا **المستوى الذري**، التي يمكن أن تُقدِّم تصوراً عن آليات الإنماء.

إن ربط منظومات مجهر النفق الماسح STM بحجرة الإنماء **يسمح** بإجراء القياسات بدون التخلص من الخلاء بعد الإنماء.

ثالثاً- تيار النفق في مجهر النفق الماسح STM **حسّاسٌ فقط لطبقة رقيقة** من سطح العينة ولذلك من الممكن وجود تراكيب بعيدة مخفية لا يلحظها مجهر النفق الماسح STM أي لا تقع في مجال رؤيته. ومع ذلك يمكن التحايل بعض الشيء ودراسة التراكيب المخفية بوساطة الـ STM وفق الآتي:

في الواقع، يمكن **بعد فلق** أو قطع **العينات** دراستها بالـ STM **عند حد** القطع (تسمى مثل هذه الإجراء STM ذو المقطع العرضي). **إذْ يستطيع** مثل هذه الإجراء الذي يتفحص المقطع العرضي **إظهار** تفاصيل على البنية الداخلية للأهداف النانوية المخفية.

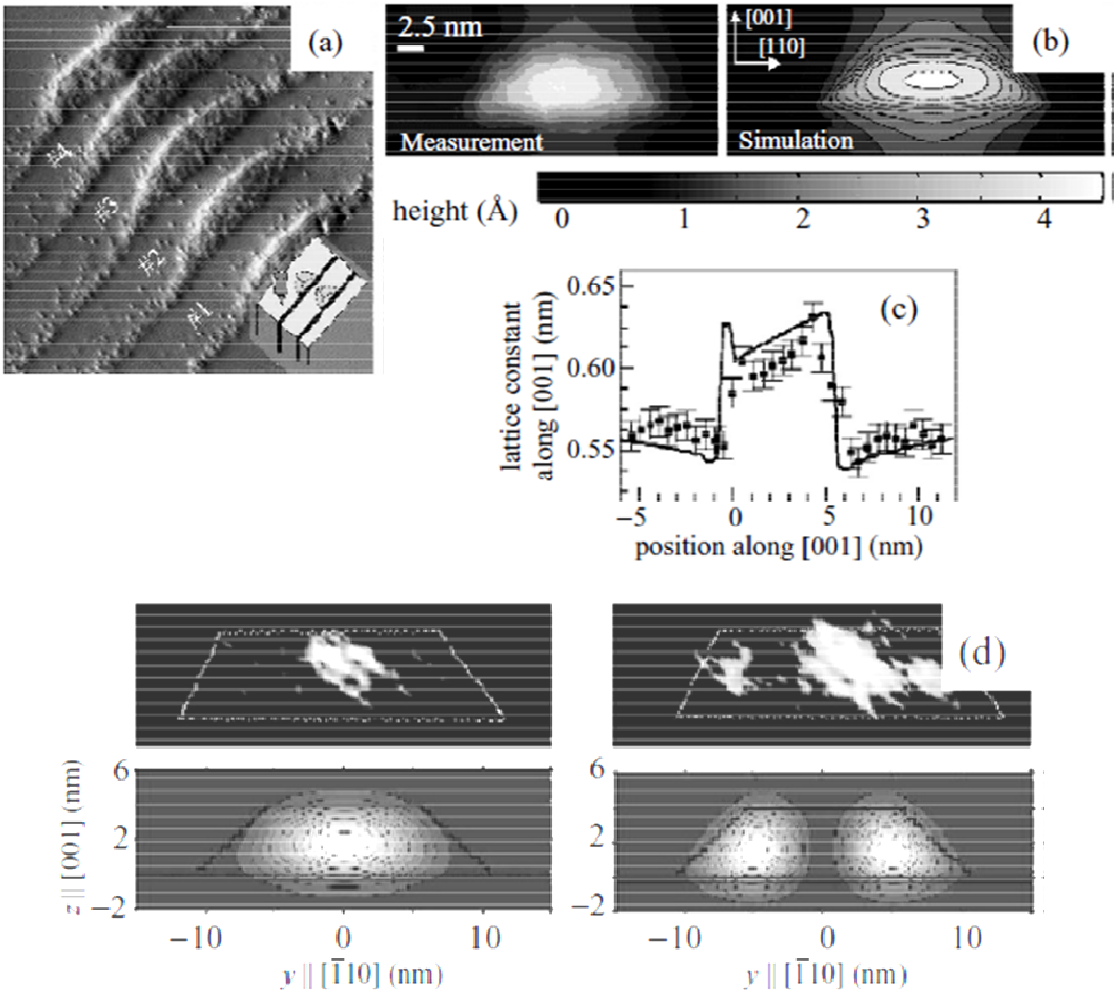
وفي هذا السياق:

- يوضح الشكل (5-9b) الأشكال الجانبية المقيسة والمنمذجة التي تم تحصيلها بمجهر النفق الماسح STM الذي يدرس مقطعاً عرضياً من أجل رزمة من **عناقيد** زرنيخيد الإنديوم InAs على **ركيزةٍ** من زرنيخيد الغاليوم GaAs، إذْ يظهر في الشكل (5-9a) جُزر Islands زرنيخيد الإنديوم InAs

المخفية والتي لها شكل **أهرامات مبتورة** Truncated Pyramids. ووجد في هذه الجُزر خلائط مركَّبة مع **تناقص خطي** للمركّب GaAs من القيمة **0.4** عند القاعدة حتى **0** عند قمة الجُزر.

- ويوضح الشكل (5-9c) **توزع وسيط الشبكة البلورية** الموافق **باتجاه الإنماء** حيث يُشير هذا التوزع **مباشرة** إلى تزايد الإنفعال الانضغاطي في **قالب** زرنيخيد الغاليوم GaAs فوق الجُزر وتحتها.

يجدر بالذكر أنه إلى جانب تأمين المعلومات حول بنية العينة تُستخدم STM في درجة الحرارة المنخفضة من أجل **تخريط التابع الموجي** *Wave-function Mapping* للحالات الطاقية أحادية الإلكترون في التراكيب النانوية؛



الشكل (5-9): المجهرية النفقية الماسحة عرضية المقطع: (a) صورة لرزمة جزر من InAs في GaAs؛
(b) مقارنة بين الشكلين المقيس والمُحاكى من أجل عيّنة مشابهة؛
(c) ثابت الشبكة البلّورية في اتجاه الإنماء في جزيرة InAs (تمّ الحصول على المعطيات التجريبية من الـ STM عرضي المقطع؛ ينتج الخط المتواصل من المحاكاة على فرض أنَّ محتوى In متزايدٌ بدءاً من قاعدة الجزيرة باتجاه رأسها)؛
(d) التابع الموجي الإلكتروني المقاس من أجل قيمتين مختلفتين لجهد الرأس المعدني الذي يُقارن مع التابع الموجي الإلكتروني المحاكى من أجل الحالة الطاقية الأرضية والحالة المهيجة الأولى.

- فسابقاً، عند **دراسة الحالات الإلكترونية في كمونات متناظرة كروياً** استعرضنا الحالات المختلفة التناظر؛ الحالات **s**، و **p**، الخ.
- وعند استخدام طرائق الـ **STM** لدراسة **نقاط** أو حبّات Dots (الجزر) من InAs **أظهرت** الـ **STM** ومباشرةً الحالات الطاقية من النوع-**s** والنوع-**p** والنوع-**d**، وحتى من النوع-**f**، **التي تبدو واضحةً من عدم تناظر** البنية الإلكترونية **الذي يمكن** أن يُعزى إلى عدم التناظر في شكل الجزر.
- ثم إن **محاكاة** الحالة الإلكترونية الأرضية والحالة المثارة الأولى لجُزيرة InAs **توافق جيداً** صورة الـ STM **التي تُظهر** أن التوابع الموجية في هكذا جزر **تشابه الذرة** Atom-like فعلياً، راجع الشكل (9d-5):

→ إذْ **تُمثَّل** في الصورة اليسارية من الشكل (9d-5) **الإلكترونات** الواقعة في الحالة الأرضية

→ وفي الصورة اليمينة منه **تُمثَّل** الإلكترونات الموافقة لكلتا الحالتين؛ الحالة الأرضية والحالة المثارة الأولى. وهذه الإلكترونات **تُسهم** في التوزع الإلكتروني المُقاس.

→ ومن المهم الإشارة إلى أن **هذين القياسين** أُجريا من أجل جهود مختلفة طُبِّقت عند رأس STM:

- فعند انحياز منخفض يوافق **القيمة** 0.69 V تُسهم في صورة الـ STM الإلكترونات **s** فقط
- ومن أجل انحياز كبير يوافق القيمة 0.82 V فيُسهم فيها إلكترونات كلتا الحالتين **s** و **p**.

2-4-5 مجهر القوة الذرية Atomic-Force Microscopy (AFM)

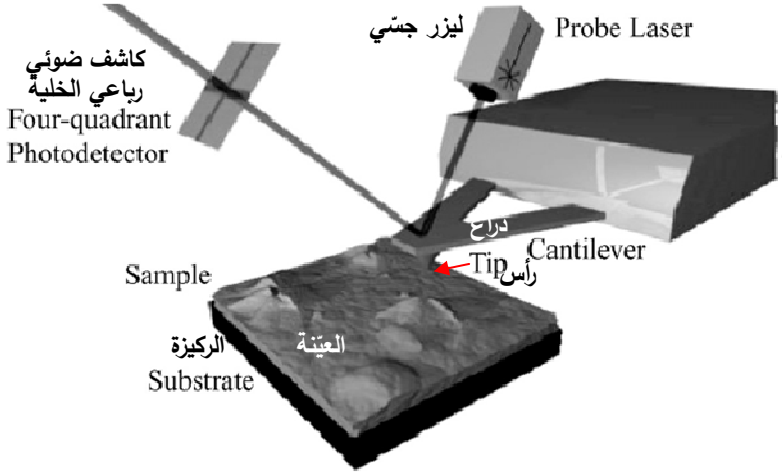
- تقيس AFM القوة الناشئة بين سطح العينة ورأس دقيق للغاية؛ حيث تُقاس هذه القوة:

→ **إمَّا عبر تسجيل انحناء ذراعٍ** Cantilever **يُثبَّت عليه** الرأس (وهذا ما يسمى بالقياس **بنمط التماس** Contact Mode)

→ **وإمَّا بقياس التغيّر الحاصل** في تردد التجاوب بسبب القوة (وهذا ما يسمى بالقياس **بنمط النقر أو التتبع** Tapping Mode). فمثلاً، يوضح الشكل (5-10) تقنية AFM بنمط التماس.

- **وتُعدُّ** مجهرية القوة الذرية AFM بمقدرة فاصلة نموذجية تبلغ بضعة **نانومترات** جانبياً وبضعة **أنغستروم**ات شاقولياً **تقنية مثالية** مناسبة لتوصيف أشكال التراكيب النانوية.
- كما يمكن الحصول على **الانتظام الذري الجانبي** من أجل أبعاد مسحٍ كبيرةٍ تزيد عن $100\,\mu m \times 100\,\mu m$.
- ويمكن بمساعدة AFM **التحري** عن أي سطح؛ إذْ نادراً ما تكون هناك حاجة لتحضير العينة.
- يكمن **عيب** AFM في إمكانية التحري **عن التراكيب المتوافرة على السطح فقط**؛

➢ ومعظم المواد نصف الناقلة تتأكسد في الظروف المحيطة بالعيّنة بحيث يمكن القول وبقوة أن صور AFM تُظهر سطح هذا الأكسيد عادةً.



الشكل (5-10): مجهرية القوة الذّريّة بنمط التماس. تبلغ أبعاد الرأس فيها عند الطرف نحو (30-50) nm

- ولهذا السبب، لا بد من أخذ ذلك بالحسبان عند الحصول على المعطيات الكميّة؛ كالأبعاد والارتفاعات الجانبية للتراكيب،
- فضلاً عن حقيقة أن الصورة فعلياً هي **اقتران** Convolution لمورفولوجية سطح العينة مع شكل الرأس المستعمل في المجهر.

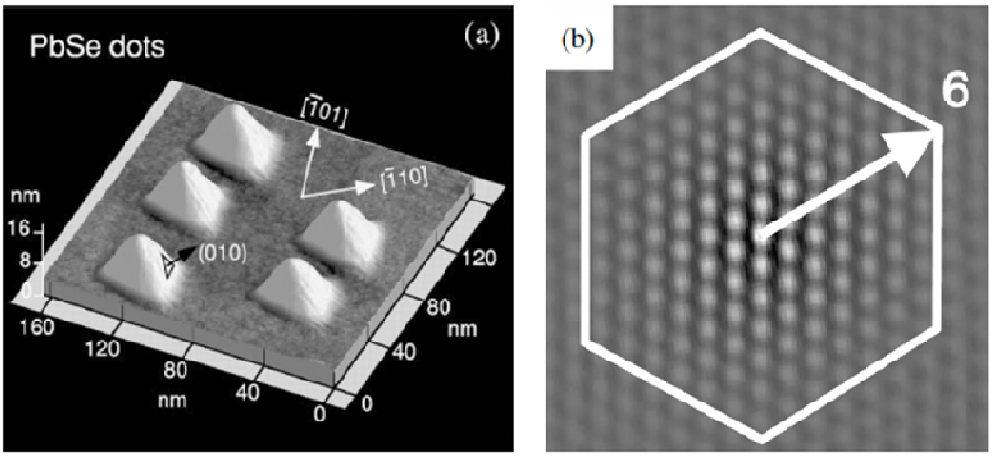
يوضح الشكل (5-10) مظهراً تخطيطياً لـ AFM بنمط التماس. في الواقع،

- يتصل بالذراع ذي البعد المكروميتري **رأسٌ** حادٌ للغاية يبلغ **بعده** عند نهايته من 30 nm إلى 50 nm.
- وثمة **حزمة ليزرية مجَسيّة** منخفضة الاستطاعة تنعكس عن سطح الذراع متجهةً نحو **كاشفٍ فوتونيٍ رباعي التوضع** (أربع كواشف فوتونية تقع في أربعة مربعات متجاورة) يُسجِّل موضع الحزمة المنعكسة:
- يُلاحظ أنه لا توجد ضرورة لأن تتراصف **الحزمة الجسّية** بشكل مثالي (طالما أن جزءاً من الحزمة ينعكس نحو الكاشف والسطح لا يعكس الحزمة بشدة نحو الكاشف) ولا حتى **أن تكون** أصغر من الكاشف (طالما أن الفارق بين الإشارات التي تصل المنطقة الرباعية يسمح بتحديد موضع الحزمة).
- **يقيس الكاشف** الفوتوني موضع الحزمة المنعكسة التي تُقدِّم بدورها معلومات عن موضع **الذراع** وبالتالي عن موضع **الرأسّ**.
- إذا كان جهاز AFM ككل يمسح كامل السطح شبكياً أي طولاً وعرضاً (أو العيّنة قيد المسح تحت المصوّرة)، فيمكن الحصول على صورة لتضاريس السطح.

يوضح الشكل (5-11) أمثلة على التحليل الكمّي لصور AFM حيث يظهر فيها:

- أعلى سطح الطبقات المتعددة PbSe/PbEuTe (كلتا المادتين PbSe و PbEuTe نصفا ناقلين)؛
- يمكن أن نرى في الشكل (5-11a) أن سيلينيد الرصاص PbSe يُشكّل أهرامات مثلثية Triangular Pyramids بأوجه جانبية Side Facets من النوع-[001].

- ويمكن تحليل الانتظام الجانبي أيضاً بوساطة AFM. والدليل على ذلك ما نراه في الشكل (5-11b) من انتظام مستوي– سداسي للأهرامات.



الشكل (5-11): جزر PbSe بأوجه من النوع–[001]: (a) صورة AEM للسطح العلوي لطبقة جزر PbSe/PbEuTe؛ (b) صورة AEM للسطح العلوي لطبقة جزر PbSe/PbEuTe بمساحة 3μmx3μm حيث تتراصف الجزر هنا وفق انتظام المجاورات السداسية الأقرب

5-4-3 المجهر الإلكتروني بالنفوذ والمجهر الإلكتروني الماسح
Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM)

من ضمن الطرائق التي تسمح "برؤية" الأشياء على المستوى النانومتري نذكر نوعين من المجهرية الإلكترونية، يؤديان دوراً مهماً في هذا السياق:

النوع الأول؛ المجهر الإلكتروني بالنفوذ **TEM** الذي يُمكِّننا من رؤية **شرائح رقيقة** *Thin Slices* من المادة **بمقدرة فاصلة نانومترية**، وتتصف بالآتي:

- تمتلك تقنية TEM مقدرة فاصلة **دون النانومتر** ويمكنها، من حيث المبدأ، أن تُحلِّل الكثافات الإلكترونية من أجل ذرات مفردة.
- تعمل TEM بشكل مشابه لعمل المجهر الضوئي ولكنها **تستخدم إلكترونات عوضاً عن الضوء المرئي**، لأن الطول الموجي للإلكترونات أقل بكثير من الطول الموجي للضوء المرئي.
- **تعتمد** حدود المقدرة الفاصلة لأي مجهر على **طول موجة إشعاع الجّسّ** *The Probe Radiation*.
- وطالما أن الإلكترونات تُستخدم بديلاً عن الضوء فإن العدسات الزجاجية لم تُعدُّ مناسبة وعوضاً عن ذلك **تَستعمل** TEM **عدسات مغناطيسية** لحرف الإلكترونات.
- إلى جانب ذلك تشابه TEM المجهر العادي جداً من حيث العدسات **المجمِّعة** *Condenser*، والعدسات **الجسمية** *Objective*، وعدسات **الإسقاط** *Projector*.

- **تنطلق** الإلكترونات في TEM **بشكل متوازٍ ومتسقٍ** من المنبع **وتخترق** العينة ويكون النموذج الناتج لكلٍ من النفوذ الإلكتروني والامتصاص الإلكتروني مُضخمَّاً على شاشة مراقبة.

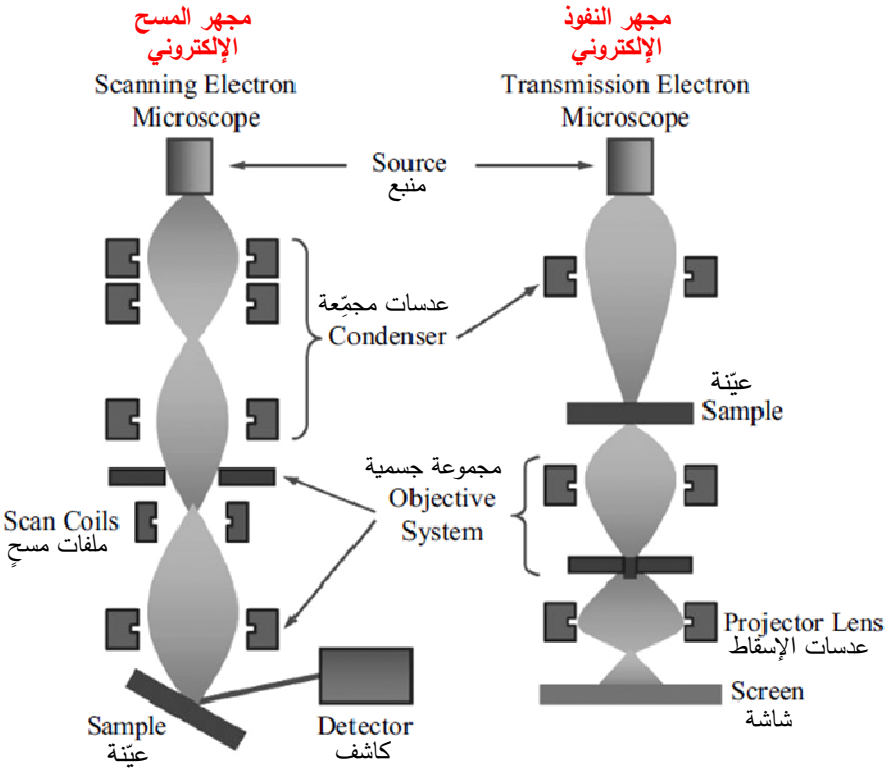
- **وتُسجَّل** الصورة عادةً **بكاميرا** قوامها نبيطة الاقتران بالشحنة *Charge-Coupled Device* (CCD) التي يكون عنصر العمل **فيها** عبارة عن **رقاقة سيلكونية سطحها مُقسَّم** إلى **صفيفة** كبيرة من **البيكسيلات الحساسة** للشحنة المنقولة بالإلكترونات.

وفي **المجهر الإلكتروني الماسح SEM**، وهو **النوع الثاني**

- **لا** تسقط الحزمة الإلكترونية **على كامل** مساحة العينة بل تمسح سطحها شيئاً فشيئاً،
- ويتم رصد الإلكترونات الثانوية (أو الأشعة السينية) الصادرة من سطح العيّنة ثمَّ تسجيلها،
- فنحصل على صورةٍ **بمقدرةٍ فاصلةٍ منخفضةٍ** ولكن على الرغم من ذلك تسمح هذه الصورة **بتخريط** *Mapping* **سمات** سطح العيّنة مباشرةً فضلاً عن إمكانية استعمالها من أجل تحليل العناصر الداخلة في تركيب العيّنة.
- يوضح الشكل (5-12) رسماً تخطيطياً لكلا نوعي المجهرية الإلكترونية.

تُستخدم تقنيات المجهرية الإلكترونية على نطاق واسع بفضل **مقدرتها الفاصلة المكانية العالية جداً وحساسيتها لمكونات العيّنة**. ويمكن لـ TEM أن تعمل:

- ✓ من أجل شرائحٍ رقيقةٍ Thin Slices موازيةٍ لسطح العيّنة (TEM بمظهر مستوي)
- ✓ ومن أجل شرائحٍ عرضية المقطع Cross-Sectional Slices.



الشكل (5-12): تمثيل بياني لمجهرٍ إلكتروني ماسحٍ SEM ومجهر نفوذٍ إلكترونيٍ TEM

- ✓ **ولذلك**، يمكن فحص التراكيب النانوية **المخفية** جيداً بـ TEM مع بعض القيود الناجمة من تحضير العيّنة: إذْ يكون القطر الجانبي للجزيرة في الكثير من الحالات من رتبة سماكة الشريحة؛
- ✓ وعادةً لا يكون تحليل الصورة بسيطاً ويتطلب تقنية تحليل صور معقدة و/ أو حسابات نموذجية متقنة؛
- ✓ وبالمقارنة مع التقنيات الأخرى **يجري التحري** بوساطة TEM عن **مساحات صغيرة جداً** عادةً ولذلك لا يمكن الحصول على قيم متوسطة إحصائياً. .....

5-5 التشكّل التلقائي للتراكيب النانوية وانتظامها:

Spontaneous Formation and Ordering of Nanostructures

يتضح من الفقرات السابقة أن تقنيات الإنماء البلوري وتصنيع النبائط الموافقة تطورت كثيراً وأحدثت نقلة نوعية على مستوى النبائط والتراكيب نصف الناقلة النانومترية. إن كل خطوة نحو تحضير وإتمام تراكيب نانومترية صنعية تشمل عدداً من العمليات الفيزيائية والكيميائية الجديدة وتحتاج لمجهود حقيقي كبير وابتكارات تقنية جدّية.

- من المهم الإشارة إلى أن **الطبيعة الأم** تُشير إلى طريقة أخرى لإنتاج تراكيب نانومترية:
- فعلاً، إن ظاهرة **التشكّل التلقائي** لتراكيب قطاعية دورية في الأجسام الصلبة، **بدورية ماكروسكوبية**، معروفة منذ عقود.
- **والتقدم** الذي حصل في مصوِّرات TEM، و STM، و AFM **يُسَّهل**

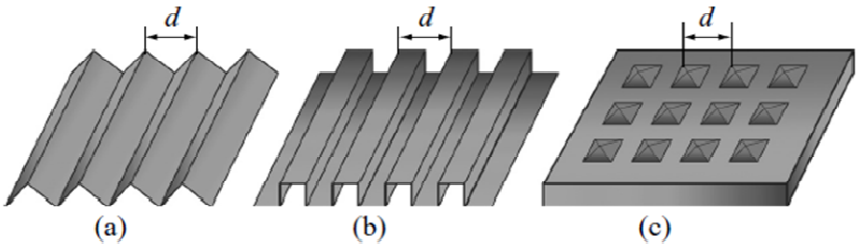
→ الرصد الموثوق والدقيق لأسطحٍ وتراكيبٍ دوريةٍ؛ بدورية مميزة من **رتبة واحد إلى 100 نانومتر**،

→ والتحري عن هذه الأسطح والتراكيب والتحكم بها.

- وهذا **بدوره** يفتح أفاقاً جديدة أمام

→ تطبيق **عمليات الإنماء بطريقة الانتظام الذاتي**

→ إلى جانب تشكّل تراكيب منتظمة دورياً على أسطحٍ نصف ناقلةٍ من أجل التصنيع المباشر **لتراكيب ونبائط نانوية كمومية.**



الشكل (5-14): ثلاثة أنواع لتراكيب نانوية: (a) سطوح متقابلة دورية؛ (b) قطاعات مستوية دوريّة؛ (c) جزر انفعال دوريّة ثلاثية البعد

توجد ثلاث فئات مميزة للتراكيب النانوية تلقائية التشكل على سطحٍ يوضحها الشكل (5-14). هذه التراكيب النانوية هي:

الفئة الأولى: **سطوح متقابلة دورية** على هيئة "أوكارديون" *Periodically Faceted Surfaces*، كما في الشكل (5-14a)؛

الفئة الثانية: **تراكيب دورية مؤلفة من قطاعات مستوية** *Planar Domains*، كما في الشكل (5-14b)؛

الفئة الثالثة: **صفيفات منتظمة دوريّة مؤلفة من جُزر انفعال** متماسكة ثلاثية البعد تتشكل في **جمل متغايرة متطبقة إبيتاكسياً** *Heteroepitaxial Systems* **ومتباينة شبكياً**، كما في الشكل (5-14c).

بصرف النظر عن حقيقة اختلاف هندسة هذه الفئات الثلاث **إلاَّ أنه توجد معالم وسمات مشتركة** فيما بين كل هذه التراكيب النانوية. فإحدى السمات المشتركة الرئيسة تكمن في أن السبب الكامن وراء الانتظام الدوري للتراكيب النانوية، هو توافر **تآثرٍ مرنٍ بعيد المدى** *Long-Range Elastic Interaction*.

يتكوَّن حقل الانفعال المرن

→ إمَّا **بسبب انقطاع خصائص المرونة الذاتية** عند حدود القطاعات

→ وإمَّا **بسبب عدم التوافق الشبكي** بين المادتين اللتان تؤلفان الجملة المتغايرة المتنامية **إبيتاكسياً**، وإمَّا الأثنين معاً. .....

إن هذه الفئات الثلاث **هي تراكيب تقع في حالة توازن** يمكن رصدها على وجه الخصوص

✓ عند **التخمير الحراري** Annealing للبلورة

✓ أو عند **الإيقاف المفاجئ** Interruption لعملية إنماء البلورة.

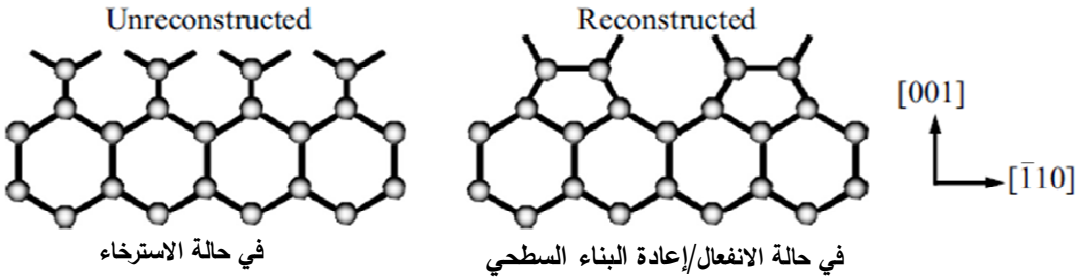
وهنا نقصر مناقشتنا على تشكّل جُزر الانفعال المتماسكة ثلاثية البعد.

نبدأ بمناقشة موجزة للانفعال الظاهر عند سطوح الأجسام الصلبة:

➢ **بما أن الذرات** في الطبقة السطحية لأي مادة تقع في جوٍ مختلف عن الجو الذي تتعرض له المادة في الحجم، فإن الطبقة السطحية **تُفضِّل**– طاقياً– ثابت شبكة بلورية يختلف عن قيمته الحجمية في الاتجاهات الموازية للسطح.

➢ فالطبقة التي تُضبط لتوائم الشبكة البلورية الحجمية تكون **إمَّا ممطوطة** *Stretched* **وإمَّا مضغوطة** *Compressed* **ذاتياً ولذلك، يتصف السطح بإجهادٍ سطحي متأصّلٍ**، حتى إن تناظر البلورة عند السطح يمكن أن يتغير، وهذا ما يُعرف **بإعادة البناء السطحي** *Surface Reconstruction*. والشكل (5-15) يوضح إعادة بناءٍ لسطح السيليكون Si:

إن **الإجهاد السطحي** المتأصل لجسم صلب **يُشابه إلى حدٍ** ما **التوتر السطحي** لسائل ومع ذلك ثمة اختلاف أساسي بين خصائص سطح سائل وخصائص جسم صلب.



الشكل (5-15): إعادة بناء سطح سيليكوني

→ عملياً، **السوائل** متماثلة المناحي وعمليات تشكّل سطحٍ سائلٍ وعمليات تشوهه متطابقة ويمكن وصفها **ببارامترٍ وحيدٍ** يصف طاقة انقطاع الروابط عند السطح، وهذا ما يسمى **الطاقة السطحية** *Surface Energy*. هذا في حالة السوائل

→ ولكن عملية تشكّل سطحٍ في **البلورات** فمختلفة تماماً عن ذلك:

- فالمسافة بين الذرات تتغير فضلاً عن إمكانية تغير التناظر؛
- وهذا يختلف تماماً عن الانقطاع البسيط للروابط.
- أضف إلى ذلك، البلورات **ليست متماثلة المناحي** والطاقة اللازمة لخلق سطحٍ حرٍ **لاتجاهٍ معطى** يتعلق بالاتجاه.

تؤدي هذه المعالم والسمات لسطوح الأجسام الصلبة إلى صياغة ثلاثة نماذج إنماء إبيتاكسية مختلفة وهي:

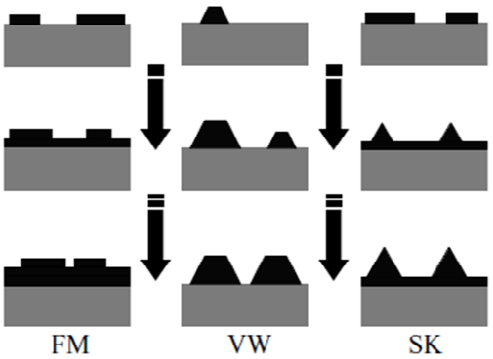
1) نموذج Frank-Van Der Merwe (FM): هو **نمط إنماء الطبقة طبقة** Layer-By-Layer،

2) نموذج Volmer-Weber (VW): هو **نمط إنماء جُزر ثلاثي البعد**،

3) نموذج Stranski-Krastanow (SK): هو **نمط إنماء الطبقة طبقة إلى جانب إنماء الجُزر**.

والشكل (5-16) يوضح هذه الأنماط الثلاثة.

يتعلق نمط إنماء معيّن من أجل جملة معطاة **بالطاقات السطحية والتباين الشبكي بين مادتي الركيزة والطبقة المتنامية** عليها. إن نظم الإنماء التي تمت مناقشتها في الفقرة 5-2 هي من النموذج FM.



الشكل (5-16): ثلاثة نظم إنماء لجمل إبيتاكسية متغايرة؛ نموذج FM، ونموذج VW، ونموذج SK.

♣ نعرّف **الطاقة السطحية** في المناقشة الآتية على أنها طاقة زائدة لطبقة مشوهة رقيقة جداً (من رتبة **طبقة واحدة وطبقتين** على مستوى الجزيء *One Monolayer*) عند السطح الحر لجسمٍ صلبٍ؛

♣ ونعرّف **الطاقة البينية** *Interface Energy* بأنها الطاقة الزائدة لطبقة رقيقة عند السطح الفاصل بين جسمين صلبين.

♣ تجدر الإشارة إلى أن السيطرة على نموذج الإنماء الفوقي وتحديده في الجمل **المتوائمة شبكياً** تعود للطاقات البينية والسطحية فقط. **ليكن**: γ_1 الطاقة السطحية للركيزة Substrate؛

و γ_2 الطاقة السطحية للطبقة الفوقية Epilayer؛ و γ_{12} الطاقة البينية؛

✓ **فإذا كان مجموع** الطاقة السطحية للطبقة الفوقية والطاقة البينية **أقل** من طاقة سطح الركيزة، أي $\gamma_1 > \gamma_2 + \gamma_{12}$، فإن المادة المترسبة **تبلل الركيزة** ويحدث إنماء **الطبقة طبقة** FM.

✓ يمكن أن يؤدي التغير في $(\gamma_2 + \gamma_{12})$ إلى **انتقالٍ من** نموذج **الإنماء الطبقي** FM **إلى** نموذج **الإنماء الجُزري** VW. إن هذين النموذجين المتوافرين معاً في المواد المتبلورة يُشبهان تماماً النموذجين المتعايشين في سائلٍ.

→ يمكن أن يحدث **إنماءٌ أوليٌ** طبقة– طبقة من أجل طبقة منفعلة فوقية **بطاقة بينيَّة** γ_{12} **صغيرة**

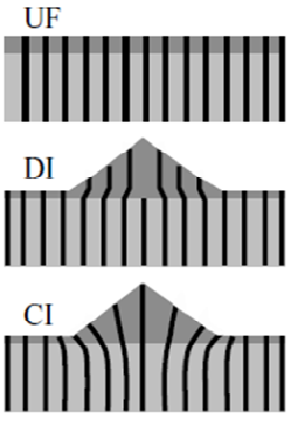
→ ولكن حالما تُصبح الطبقة المتنامية أكثر سماكة بمقدور هذا الإنماء **تخفيض** طاقة انفعالها المتزايدة عبر تشكيل **جُزر معزولة** *Isolated* يكون **الانفعال** فيها **منخفضاً**.

→ وهذا يؤدي إلى **نموذج الإنماء SK** (الطبقي– الجُزيري).

→ وهكذا نجد أن النموذج SK يتعلق **بالتباين** الشبكي **بشدة**؛

→ وثمة ثلاثة سيناريوهات **لاسترخاء الانفعال** Strain Relaxation يوضحها الشكل (5-17):

أولاً– سيناريو يوافق الشكل (5-17a) **إنماءً فوقياً** مستوياً منتظماً *Pseudophormic Growth* **زائف الشكل** (يعني الإنماء زائف الشكل أنَّ المادة المنمَّاة الفوقية تختلف عن المادة الأساسية ولكنها تُحافظ على شكلها البلّوري الخارجي واتجاهها البلّوري وأبعادها) **بدون أي استرخاء إجهاد** Stress Relaxation يمكن أن يتوافر من أجل طبقة منفعلة رقيقة جداً.



الشكل (5-17): استرخاء الإجهاد– المرن الذي يحدث أثناء نمو SK (تخطيطياً). ترمز المساحات الرمادية الفاتحة للركيزة والغامقة للطبقة الفوقية المتبايتة شبكياً.
وترمز الخطوط السوداء للمستويات البلّورية.
الجزء العلوي– فلم انفعال منتظم (UF)؛
الجزء الأوسط– جزر استرخاء بالانخلاع (DI)؛
الجزء السفلي– جزر انفعال متماسك (CI)

ثانياً– سيناريو يوافق الشكل (5-17b) **جزيرة استرخاء بالانخلاع** *Dislocated Relaxation Island*،

ثالثاً– سيناريو يوافق الشكل (5-17c) **جزيرة انفعال متماسك** *Coherently Strained Island*.

تُعدُّ التراكيب المنفعلة بشكل متماسك الأكثر أهمية من وجهة نظر استخدام الجُزر نانوية البعد المتشكلة– ذاتياً بفضل نوعية هذه التراكيب العالية.

تحدث السيناريوهات التي يوضحها الشكل (5-17) نتيجة **الدور المتداخل** لعدة متحولات:

A. نسبة الطاقة السطحية إلى طاقة السطح البيني المنخلع،

B. كمية المادة المترسبة Q،

C. التباين الشبكي $\in$ Lattice Mismatch. ....

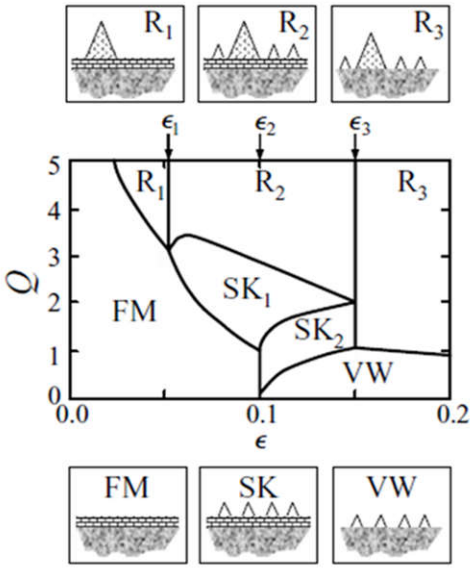
وبمثابة مثال، يوضح الشكل (5-18) مخططاً لنُظم نموٍ ممكنةٍ حيث يجري توصيفها بدلالة كمية المادة المترسبة Q كتابع للتباين الشبكيي $\in$: ....

إنَّ التآثر المرن بين الجُزر، الذي يظهر عبر تشوه الركيزة، **يكون جوهرياً** أي ذات قيمة من أجل جملة مُكثَّفة من الجُزر. وعندها تُعدُّ جملة الجُزر المتآثرة جملة قطاعات مرنة حيث يكون حد الطاقة الأدنى موافقاً لتركيبٍ ذي قطاعات دورية. إذن، ثمة احتمالية لإنماء جملة منتظمة من جُزر نانومترية.

سندرس بعد هذا التحليل العام لتشكّل جُزر ثلاثية البعد، بطريقة النمو **زائف الشكل** Pseudophormic Growth لمواد متبلورة، أمثلة محددة على هكذا تراكيب متغايرة نانوية البعد تنمو ذاتياً.

تم الحصول على الشواهد التجريبية الأولى حول تشكّل الجُزر **المنفعلة بشكلٍ متماسكٍ** بوساطة TEM **للجملة** InAs/GaAs (مادة الركيزة GaAs ومادة الطبقة الفوقية InAs):

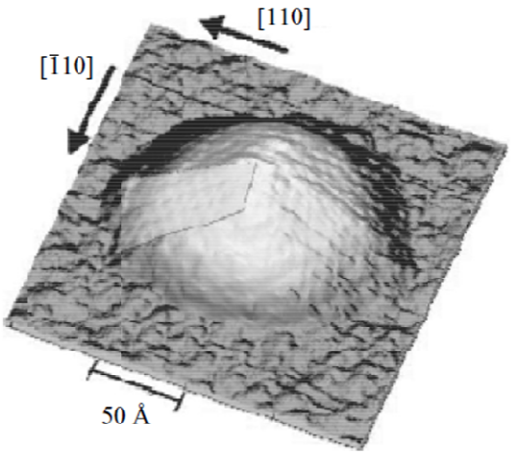
يتضح من المعطيات المجدولة في الجدول 4-8 أن الجملة InAs/GaAs متباينة شبكياً بثابت تباين شبكي يساوي **نحو** $\in \approx 7\%$.



الشكل (5-18): تمثيل بياني لطورٍ متوازنٍ لجملةٍ ايبتاكسيةٍ متغايرةٍ متباينةٍ شبكياً كتابعٍ لكمية المادة المترسبة الإجمالية Q والتباين الشبكي $\in$. توضح الرسوم الموجودة أعلى التمثيل البياني وأسفله مورفولوجية السطح في نماذج النمو الستة الموصوفة في متن النص. ترمز المثلثات الفارغة الصغيرة إلى وجود جزر مستقرة في حين ترمز المثلثات المظللة الكبيرة إلى جزر "ناضجة".

ولقد تم الحصول على **جُزر انفعال متماسك وجُزر مستقرة** من أجل العديد من الجمل:

- Ge/Si، و GeSi/Si (ركيزة السليكون Si في الاتجاه [100])،
- و AlInAs/GaInAs، و InAs/InP، و CdSe/ZnSe، الخ.



الشكل (19-5): جزيرة معزولة من الـ InAs تشكلت على ركيزة من الـ GaAs

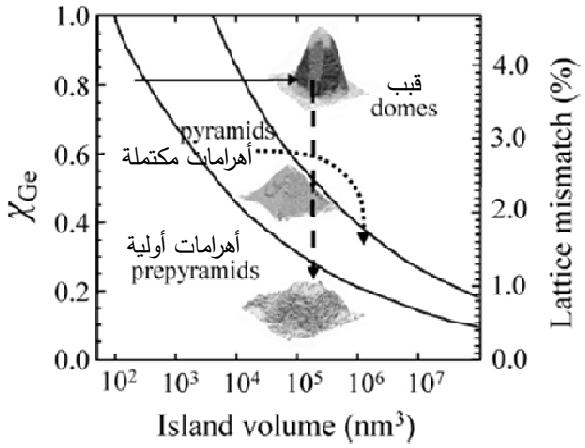
لدراسة تشكّل الجُزر تُطبق عادةً طريقة الإيقاف المفاجئ للإنماء؛ إذْ تسمح هذه الطريقة بضبط كمية المادة المترسبة حتى إلى ما دون الطبقة الواحدة– على مستوى الجزيء عند درجة حرارة الإنماء ذاتها؛ فمثلاً، عند درجة حرارة نمو **تساوي** 480 °C تظهر المعالم والسمات الآتية:

- **عندما تبلغ السماكة** الوسطية لمادة GaAs المترسبة **قيمة حديةً تساوي** من 1.6 إلى 1.7 طبقة– على المستوى الجزيء **يحدث انتقال مورفولوجي** من طبقة زرنيخيد الإنديوم InAs إلى جُزيرات زرنيخيد الإنديوم InAs ثلاثية البعد.
- **وبعد ترسيب طبقتين**– على مستوى الجزيء من زرنيخيد الإنديوم InAs **تُشاهد صفيفة جُزر** جيدة النمو حيث تساوي القيم الوسطية للبعد الجانبي للجُزر $(100-140)\,\text{Å}$، ولارتفاعها $(50-80)\,\text{Å}$، ولكثافتها $(10^{10}\ \text{cm}^{-2}-10^{11}\ \text{cm}^{-2})$.
- يوضح الشكل (19-5) **جُزيرة InAs** وحيدة تشكّلت على ركيزة GaAs تمت دراستها بوساطة مصوِّرة النفق الماسح **STM**.
- **تُظهر** نتائج الإنماء الطبقية ودراسات التخمير الحراري Annealing اللاحقة، بشكل عام، **أن** الجُزر التي تنمو وفق النمط SK تكون **ثابتة ومستقرة عادةً أمام التخمير الحراري**.
- وضمن شروط الإنماء المعطاة تُعيَّن أبعادها وأشكالها جيداً؛

فمثلاً، تُرصد في SiGe/Si فقط أربعة أشكال واضحة تماماً للجُزر:

1. أهرامات أولية قليلة الارتفاع Shallow Prepyramids،
2. أهرامات مربّعة Square Pyramids،
3. "عناقيد كوخية الشكل (تراكمات كوخية) Hut Clusters"– أهرامات ممطوطة Elongated Pyramids،
4. قِبب كبيرة ذات أوجه (سُطيحات) متنوعة الاتجاه.

يوضح الشكل (20-5) **مخططاً يربط الأشكال الممكن توافرها للجُزر** إلى جانب حجومها وثوابت **التباين الشبكي** Lattice Mismatch من أجل الجرمانيوم Ge أو سيليكون الجرمانيوم GeSi على ركيزة سيليكونية Si:



الشكل (20-5): انتقال شكل جزر Ge أو SiGe المنمّاة على [001] Si أثناء النمو (السهم المستمر)، والتخمير الحراري بعد النمو (السهم المنقط)، وقلنسوة السيلكون Si Si-Capping (السهم المتقطع). تُمثِّل المنحنيات المستمرة الحجوم الحدية من أجل الأهرامات والقبب.

في **المرحلة الأولى** من النمو تظهر

- **أهرامات أولية** خفيفة
- تتحول لاحقاً إلى **أهرامات مكتملة** ثم إلى **قِبب**.

تُشاهد الأهرامات والقِبب بوضوح خلال النمو في درجات حرارة النمو الأعلى في حين تتشكَّل عناقيد كوخية الشكل بأحجام أصغر منها بكثير في درجات حرارة نمو أخفض.

الأبعاد الجانبية النموذجية للجُزر تبلغ من 800 Å إلى 1000 Å وارتفاعاتها من 60 Å إلى 100 Å. **يمكن تفسير** كل هذه السمات والمواصفات للنمو الجُزري **عبر**

- **تحليل الطاقات** السطحية والبينية،
- **بالإضافة إلى طاقة المرونة** للمواد المنفعلة.
- فضلاً عن أن **عدم تماثل المناحي** البلّوري يُعدُّ عاملاً مهماً في تشكّل الجُزر.

أمَّا بالنسبة للترابط الجانبي للجُزيرة فيكون **التأثير المتبادل للجُزر** على السطح ذاته **ضعيفاً** للغاية ويمكن رصده تجريبياً فقط من أجل النمو بمعدلات منخفضة جداً أي من أجل النمو **القريب جداً** من حالة التوازن الترموديناميكي.

عادةً، يمكن أن يؤدي الانتظام الذاتي الجانبي للجُزر إلى **تكوّن** أنماط انتظام قصيرة المدى بدوريةٍ مذهلةٍ Astonishing Regularity؛ **ولكن لا تُنتج** هذه العملية انتظاماً حقيقياً طويل المدى.

- يمكن تحقيق انتظام الجزر باستخدام ما يسمى **بالتنوّي الجُزري** *Island Nucleation* (تشكل أنوية من الجزر) على ركائز مخططة مسبقاً Pre-pattering Substrates بطريقة **الرسم الهندسي المادي**.
- وبشكل مشابه لحالة الركائز غير المخططة Non-pattering Substrates **يتأثر تنوّي الجُزر** من أجل الركائز المخططة مسبقاً **بتقوس السطح والإجهاد السطحي**.

وهكذا نجد أنه يمكن تحضير الركيزة لضمان **تنوٍّ أولي** في مواقع اختيارية منها؛ حيث يمكن استخدام طرائق مختلفة لهذا الغرض؛

→كأن نقوم **بتنميشٍ خفيفٍ لأخاديدٍ** Trenches في ركيزة السيلكون Si (أي نحفر فيها أخاديد) **يليه** نمو سيليكون جرمانيوم GeSi **متعدد الطبقة** فنواة جرمانيوم Ge؛

→أو بطريقة الإنماء المباشرة للجرمانيوم Ge في حفرات منمَّشة ثنائية البعد دورياً.

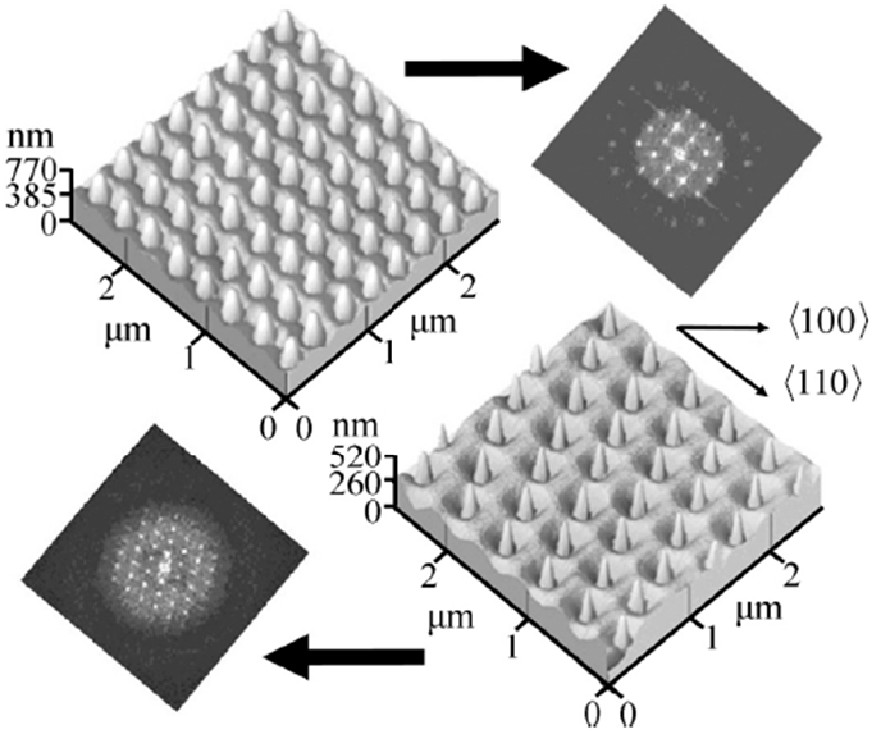
تؤدي الطريقة الأخيرة إلى إنتاج تراكيب على **هيئة جُزر منتظمة على المدى البعيد**، كما يوضح الشكل (5-21)؛ حيث **تظهر نواة النمو عند تقاطع الأسطح الجانبية في الحفرات.**

ومن ثمَّ يمكن استخدام توليفة مؤلفة من:

→ **عمليات** التنظيم (التكوّن) الذاتي في النمو البلوري

→ **وطرائق** التخطيط المسبق **لبلوغ تموضع دقيق لجُزرٍ مفردةٍ وبانتظام عالٍ عبر كامل التراكيب المتغايرة نانوية البعد.**

وأخيراً يُشار إلى أن تطبيقات بعض النبائط تحتاج لجُزرٍ منتظمةٍ مضبوطة الموضع. يصعب بلوغ هذا الهدف باستخدام التنظيم الذاتي منفرداً ولكن يمكن من خلال دمجه مع تقنيات أخرى بلوغه بنجاح.



الشكل (5-21): صور AFM لسطح طبقة جرمانيوم منمَّاة على ركائز سيليكونية [001] تمّ تحضيرها مسبقاً بطريقة الرسم الهندسي المادي. يظهر في المثال المدروس، في الجزء العلوي اليساري، جزر توزعت على شكل صفيفة منتظمة على طول اتجاهين متعامدين-[110]. ويظهر في المثال، في الجزء السفلي اليميني، متجهات الواحدة لصفيفة ثنائية البعد لأخاديد موجهة على طول الاتجاهين [100] و [110] مما أدى إلى تراصفٍ جزريٍ مائلٍ بزاوية 45°. يُظهر انعراج الأشعة السينية (الشكل العلوي اليميني والسفلي اليساري) درجات انتظام عالية للجزر.

وتُعدُّ الأساليب الثلاث الآتية واعدة للغاية لهذا الغرض:

1. **دمج** عملية التكوّن الذاتي مع الرسم الهندسي المادي التقليدي سيسمح بمراقبة مواقع تراكيب نانوية ذاتية التشكل من دون فقد المزايا المتأصلة؛
2. إنَّ **دمج** عملية التشكل الذاتي مع طريقة الإنماء بوساطة بذرة Seeded Growth وبمساعدة جسيمات تحفيز نانوية يُسهّل تصنيع تراكيب من جُزر النمط SK أبعادها أصغر بشكل ملحوظ؛
3. **دمج** آلية التكتّل الذاتي (التجمُّع الذاتي) Self-Assembly مع تقنيات الكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية.

يبدو في الوقت الراهن أن التصنيع الموجَّه لتراكيب صغيرة للغاية من رتبة **بضعة نانومترات** وفي الاتجاهات الثلاثة **ومعالجة** هذه التراكيب اصطفائياً Selective Addressing معقولٌ وملائمٌ تماماً.

مكتبة A to Z