

50-ЛЕТИЮ МИЭМ ПОСВЯЩАЕТСЯ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к наноструктурам связан с новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового диапазона [1]. В последнее время большое внимание привлекают приборы на основе наноразмерных объектов. В таких приборах носители тока могут проявлять как корпускулярные, так и волновые свойства [2,3]. В этом случае появляется возможность осуществлять контроль фазовой когерентности баллистического транспорта или, иными словами, контролировать фазу волновой функции электрона в структурах, размер которых меньше длины неупругого рассеяния носителей тока. По указанным причинам такие устройства характеризуются рядом уникальных свойств: могут усиливать и преобразовывать очень слабые сигналы, имеют малые размеры и крайне низкое энергопотребление. Для стабильной работы при нормальной температуре они должны иметь размеры порядка десятков нанометров. Для вертикальных размеров эта проблема успешно решается методами молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии. Однако при формировании горизонтальных структур в планарной технологии возникают серьезные трудности.

Такие методы, как электронно- и ионно-лучевая [4,5], оптическая литография [4] и наноимпринт [6] приближаются к созданию приборов с такими размерами. Их использование позволяет создавать мезоскопические наноструктуры с квантовыми эффектами на основе двумерного электронного газа, нанoeлектронные элементы и приборы на их основе. Несмотря на широкую распространенность, эти

методы обладают рядом недостатков. Например, для фотолитографии необходимо использовать заранее изготовленные фотошаблоны, наносить фоторезист, использовать химическое травление, приводящее к загрязнению поверхности. Модификация поверхности с использованием электронных или ионных пучков, в отличие от фотолитографии, может осуществляться более локально, однако ее использование осложняется трудностью контроля получаемой поверхности по глубине и дороговизной оборудования. Стоимость литографического оборудования составляет, как правило, миллионы долларов только за установку (не считая вспомогательного оборудования), что может себе позволить далеко не всякая исследовательская организация. Кроме того, возможности каждого из перечисленных методов имеют свои ограничения, вследствие чего, при создании экспериментальных наноразмерных объектов и структур становится целесообразным использование комбинированных методик формирования рисунка [7].

В то же время, имеется достаточно «дешевая» и активно развивающаяся в последние десятилетия альтернатива микролитографии – сканирующая зондовая литография (СЗЛ), основанная на наномодификации поверхности твердотельным зондом сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) [8].

Зарождение сканирующей зондовой литографии неразрывно связано с изобретением сканирующего туннельного микроскопа – СТМ (Рорер, Биннинг – 1981г.) [9]. Именно благодаря СТМ, впервые появилась возможность не только наблюдать и исследовать поверхность различных веществ с атомарным разрешением, но и активно воздействовать на нее, то есть получать объекты из конечного числа молекул, удаляя, перемещая или замещая молекулы одного вещества другим. Появилась перспектива работать с отдельными атомами или с их небольшими группами.

Эта возможность, называемая в современных источниках информацией нанотехнологией, позволяет значительно расширить диапазон геометрических параметров искусственно созданных объектов применительно к микроэлектронике, которую в этом случае целесообразно называть наноэлектроникой.

При СЗЛ в области наноконтакта происходит концентрация токов большой плотности, высоких электрических полей и механических давлений. В этих условиях активизируется целый ряд явлений, таких как локальный разогрев, пластическая деформация, поляризация, полевое испарение, массоперенос за счет ионных токов в электролите и электрохимические реакции. Раздельное или совместное действие этих факторов используется для наномодификации материалов в различных режимах СЗЛ.

В данной монографии описывается работа с углеродными (алмазоподобными) тонкими пленками, полученными плазменным осаждением из газовой фазы в вакууме. Целесообразность выбора углерода в качестве подложки и объекта модификации определяется множественностью его аллотропных форм, соединений и широкого диапазона электрофизических свойств – от диэлектрических до проводниковых. Формирование электронных нанообъектов на основе модифицированных углеродных структур является задачей актуальной и своевременной, так как при использовании подобных наноструктур появляется возможность получать как изолирующие, полупроводниковые, так и электропроводящие объекты.

Разработка методов литографии углеродных слоев особенно актуальна в связи с перспективностью использования углеродных материалов в наноэлектронике. В отличие от кремния, технология формирования элементов интегральных схем на основе углеродных

материалов в настоящее время отсутствует. Остаются открытыми вопросы о механизмах локального воздействия острия зонда на углеродные слои.

Поэтому речь в работе пойдет о разработке моделей формирования электронных нанобъектов на основе модифицированных углеродных структур, создании технологий осаждения сверхтонких диэлектрических алмазоподобных пленок в вакууме из газовой фазы на металлизированные подложки и получении стабильных, механически прочных электропроводных объектов нанометрового диапазона на их поверхности.

В монографии рассматривается технология формирования стабильных, электропроводящих объектов на углеродной основе в зазоре «зонд-подложка» сканирующего туннельного микроскопа с минимальными размерами 3 нм из газовой фазы $C_2HCl_3 + Ar$ с образованием устойчивых химических $C-H$ связей, созданная на основе физико-химической модели образования зародышей наноструктур на поверхности гидрогенизированных тонких пленок $\alpha-SiH$. Описаны способы формирования особых структур нанобъектов в виде фрактальных конфигураций радикалов трихлорэтилена с образованием устойчивых химических связей с атомами подложки.

Решается задача о нестационарном локальном нагреве подложки приповерхностным источником тепла (зондом).

Детально описан основной «рабочий инструмент» - нанотехнологическая установка «Луч-2» разработанная в Институте нанотехнологий Международного фонда конверсии.

В работе приведены некоторые технические решения устройств, предназначенных для реализации процесса исследования и модификации поверхности твердого тела зондовыми методами. Рассматриваются конструктивные решения сканирующих устройств на основе пьезопроводов и магнитострикционных элементов. Этому посвящены последние две главы монографии.

Кроме того, подробно описывается впервые разработанная технология изготовления ультраострых зондов для СЗМ на основе соединений олова (Приложение 2)

Издание предназначено для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами микро- и нанотехнологии в электронном машиностроении.

Настоящая монография может быть также рекомендована аспирантам вузов и студентам, обучающимся по специальности 210107 – «Электронное машиностроение» и направлению подготовки бакалавров и магистров 210100 – «Электроника и нанотехнологии» профиля подготовки «Микро- и нанотехнологии в электронике».

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ

1.1. Основная задача формирования нанообъектов методами СЗЛ

Применение эффекта туннелирования в зазоре между зондом и поверхностью подложки позволило достичь высокой пространственной разрешающей способности без применения высокоэнергетичных частиц и создать на их основе методы сканирующей зондовой микроскопии. За последнее десятилетие сканирующие туннельные микроскопы были в значительной степени усовершенствованы и дооборудованы функциональными элементами, позволяющими осуществлять в рабочей камере различные по природе воздействия на поверхность образца, что позволило создавать на его поверхности различные нанометровые структуры. Так появились «нанотехнологические установки», основная задача которых, в отличие от обычных СТМ, заключается не просто в исследовании поверхности образцов, а в проведении различных нанотехнологических процессов между технологической средой и подложкой и исследовании физических и химических характеристик создаваемых при этом нанообъектов. На основе этой техники стали развиваться методы нанотехнологии, использующие частицы с величинами энергий, определяемыми оптимальной энергией активации нанотехнологических процессов, а не энергией необходимой для их фокусировки.

В зависимости от фазового состояния используемых сред нанотехнологические реакции можно разделить на три типа: реакции, происходящие в вакууме, в газе и в жидкости.

Однако, вследствие сильной неоднородности вещества непосредственно в области между зондом и подложкой, данное разделение не всегда корректно.

Например, при работе в газовой среде, из-за малой величины туннельного зазора, значительно меньшей среднего расстояния между молекулами газа, процессы прохождения электронов практически эквивалентны прохождению электронов в вакууме. При определенных условиях (повышенном давлении, пониженной температуре или при применении газов состоящих из сильно поляризованных молекул), вследствие капиллярного эффекта газ в зазоре зонд-подложка конденсируется в жидкость. В то же время, при работе в жидкости при значительном энерговыделении в области реакции жидкость может перейти в газообразное состояние в виде нано или микропузырька.

Известно, что состояния с повышенным давлением и с повышенной температурой стимулируют прохождение нанотехнологических реакций, однако реализация таких условий традиционными способами не только значительно усложняет конструирование установки, но и приводит к понижению пространственной разрешающей способности технологических процессов. В то же время использование сил межатомного взаимодействия сопровождается возникновением капиллярного эффекта и приводит к конденсации газа в жидкость. С другой стороны, приложение сильных электрических полей дополнительно поляризует конденсированное вещество, приближая его к состоянию жидкого кристалла.

Выполнение требования повышения температуры может быть реализовано другим путем. Для осуществления химических реакций

необходимо возбуждение электронов на орбитах, при этом температура ядер не обязательно должна быть высокой. Выполнение данного условия может быть обеспечено при электромагнитном, т.е. фотонном характере возбуждения.

По характеру воздействия нанотехнологические процессы можно разделить на три вида: полевые, кинетические и электромагнитные [10]. К полевым процессам относятся следующие физико-химические явления: поляризация, стимулированная миграция, диссоциация, десорбция, ионизация, полевая деформация, полевая эмиссия. К группе кинетических воздействий относятся такие явления, как рассеяние электронов и других заряженных частиц, рассеяние нейтральных частиц, а также тепловые воздействия. К электромагнитным нанотехнологическим процессам относятся нерезонансные, резонансные в одном или нескольких спектральных диапазонах, спектрально синхронизированные, пространственно-когерентные и межатомные взаимодействия.

В реальных условиях в технологических установках одновременно реализуется несколько типов нанотехнологических процессов. Кроме процессов воздействия на одиночные атомы и молекулы возможна также стимуляция коллективных процессов, происходящих с веществом, расположенным в зоне активации: нагрев, диффузия, различные перемещения атомов и молекул, термополевая десорбция, инициирование изменения фазового состояния, осуществление локальных химических реакций на подложке с целью изменения ее химического состава, разложение органических молекул, осаждение вещества из газовой фазы.

Возможны также сочетания нескольких процессов. Практически ни один из процессов не протекает исключительно единственным образом.

Как известно, путем изменения структурных и размерных параметров нановключений можно в широких пределах менять энергетические характеристики создаваемой системы, а значит получать

необходимую комбинацию различных свойств. Появляется реальная возможность изменять свойства материала, придавая ему характеристики, недостижимые для объемных материалов.

История появления и развития направления в научно-технологической деятельности человечества под названием «нанотехнология» следует отнести к середине XX века. В 1959 году в своей Нобелевской речи выдающийся физик современности Ричард Фейнман произнес фразу, которая стала основой совершенно нового направления в науке и инженерии: «Принципы физики, с моей точки зрения, не отрицают возможности манипулирования атомами, как предметами» [11]. Однако, в период активного развития полупроводниковой микроминиатюризации (начавшегося с 60-х годов) о высказывании Фейнмана забыли. Впервые термин «нанотехнология» произнес в 1974 г. японский инженер-исследователь Танигучи на конференции Японского общества точного машиностроения [12]. А когда в 1990 г. увидела свет статья двух исследователей из лабораторий IBM (Эйглер, Швейцер, журнал "Nature", Vol. 344) под названием «Позиционирование отдельных атомов с помощью сканирующего туннельного микроскопа» [13], стало ясно, что пророчество Фейнмана сбылось – весь мир обошла фотография удивительной мозаики, образующей слово "IBM", "выложенное" отдельными атомами ксенона с атомарной точностью, расположенных при температуре в 4К на подложке из монокристалла Ni (рис.1.1). Толщина штриха составляла 1,27 нм. На эту операцию ушло 22 часа. Когда температура поднялась до -228,89°C, буквы испарились.

Несколько ранее (1981 г.) Эрик Дрекслер в своей диссертации [14] впервые сформулировал идею робота, способного «собирать» из отдельных атомов сложные структуры. С именем Дрекслера связаны очень многие термины и идеи, существующие в сегодняшней нанотехнологии, -

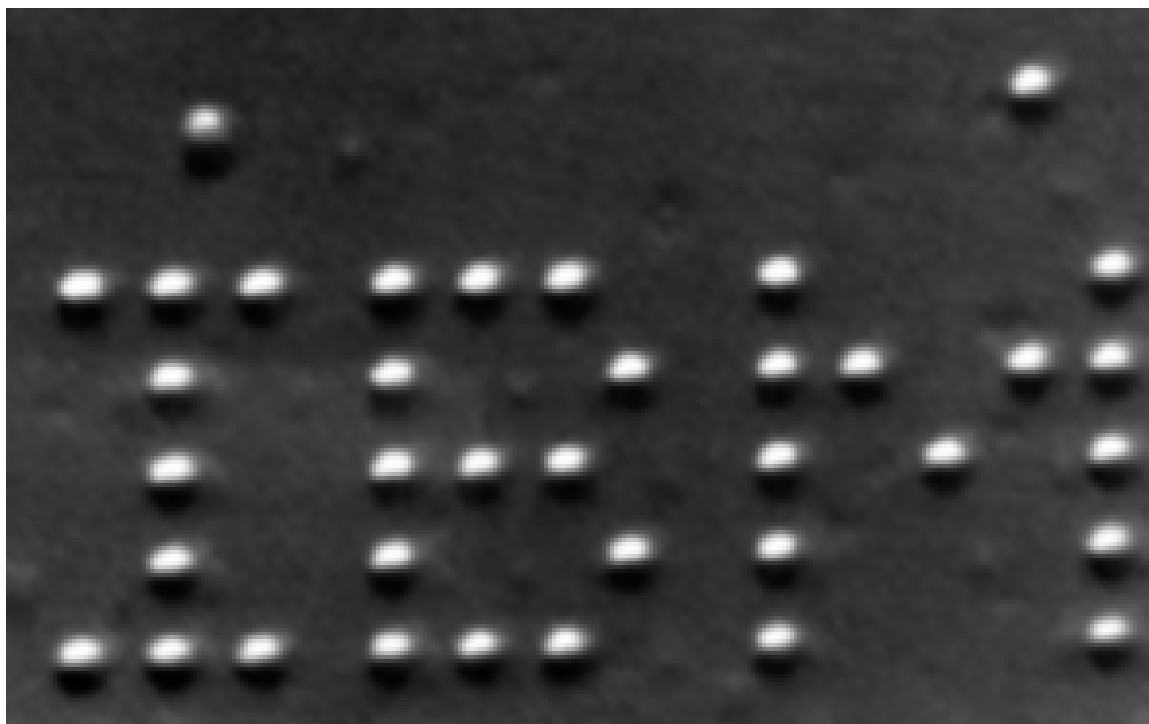


Рис. 1.1. 37 атомов ксенона на грани монокристалла Ni (110)

именно этот ученый первым понял всю значимость и справедливость высказывания Фейнмана.

Результат, аналогичный тому, который продемонстрировали Эйглер и Швейцер, был получен и при создании структур из окиси углерода. В дальнейшем были получены успешные результаты по осаждению кластеров золота с вершины зонда на поверхность подложки [15]. Данный нанотехнологический процесс был реализован благодаря высокой миграционной способности золота. Однако именно это свойство привело к временной нестабильности создаваемых структур.

Наиболее перспективными технологическими процессами являются процессы, использующие локальное осаждение материалов из газовой фазы.

К настоящему времени большое развитие получили различные способы создания наноструктур и закрепления их на разнообразных

поверхностях. Уже более десяти лет назад были созданы действующие прототипы нанотранзисторов [16]. Вместе с тем, для практического использования таких структур необходимо знание их физических и физико-химических свойств. Невозможность применения “зонной теории” для описания свойств наноструктур и сложности с экспериментальным измерением физико-химических свойств таких объектов привели к различным моделям оценки их параметров. Так, например, в работе [17] теоретически рассчитаны прочностные характеристики нанопластинок и нанобрусков Si и Al в зависимости от размера. Показано, что при размерах менее 100 нм отличие прочностных характеристик наноструктур от аналогичных параметров при макроразмерах превышает 10%. Авторы работы [18] отмечают, что термическая стабильность наноустройств обеспечивается при их линейных размерах, больших 10 нм.

Несмотря на множество публикаций посвященных нанотехнологиям большинство из них носят или обзорный или узко направленный характер. Поэтому исследователям бывает непросто выбрать направление разработок, которое может позволить осуществить создание наноструктур с заданными свойствами. Возможно предложить следующий алгоритм принятия решений:

1. Выбирается категория материалов, которые по физическим и химическим свойствам, условиям эксплуатации (электрофизическим характеристикам, диапазону рабочих температур, механическим напряжениям, стойкости к радиационным воздействиям) могут соответствовать техническим требованиям, предъявляемым к изделию.
2. Разрабатывается технологический процесс создания наноструктур из предварительно выбранных типов материалов.

К процессам, отличающимся высокой разрешающей способностью относится термополевая эмиссия, основанная на сочетании различной

степени нагрева зонда и подложки, а также создании между ними электрического поля, стимулирующего процессы переноса атомов и молекул. Данный метод характеризуется разрешающей способностью вплоть до атомарной и позволяет осуществить направленный перенос атомов и молекул независимо от типа проводимости подложки.

Для прецизионного управления нанотехнологическими реакциями возможно использование оптических процессов. Сочетание излучений с различными частотами позволяет провести технологические процессы в нужном направлении. Для этого необходимо направить в зону реакции излучения, стимулирующие распад соответствующих молекул. Таким образом, можно увеличить вероятность прохождения реакции в нужном направлении и значительно уменьшить протекание реакций в другом, нежелательном направлении.

Следует обратить особое внимание именно на данный метод, т.к. он позволяет при увеличении интенсивности стимулирующего излучения значительно увеличить скорость проведения реакций. Создание электромагнитных полей с различными частотами позволяет активировать различные фрагменты молекул, что приведет к изменению направления хода химических реакций. Метод одновременного воздействия излучением с различными частотами, соответствующими энергиям связи «нежелательных» соединений, позволяет «разрешить» синтез только необходимых веществ. Данный метод характеризуется исключительно малым изменением кинетической энергии молекулы, что позволяет обеспечить высокую локальность проводимых химических процессов.

1.2. Физические аспекты формирования наноструктур на поверхности алмазоподобных тонких пленок

В электронных приборах с размерами активных областей менее нескольких десятков нанометров начинают играть значительную роль квантовые явления, так как размеры приборов становятся сравнимы с характерными размерами, определяющими поведение электронов проводимости.

Поэтому интерес к наноструктурам и связан, прежде всего, с ожиданием различных размерных эффектов на наночастицах или структурах, размеры которых соизмеримы (или меньше) с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или же с характерной длиной, фигурирующей в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина волны де Бройля, длина свободного пробега электронов, длина когерентности, длина сбоя фазы и радиус экранирования, размер магнитного домена в ферромагнетиках и др.) [19]. Принципиально меняются и физические явления, лежащие в основе работы элементов – осуществляется переход от принципов классической физики к квантовой, т.е. переход от дискретных фаз к атомам (квантовым точкам), цепочкам атомов (одномерным структурам), тонким пленкам (двумерным структурам), а также трехмерным объемным сверхрешеткам.

Прикладной интерес к наноструктурам обусловлен возможностью значительной модификации или даже принципиального изменения свойств известных материалов, а также новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Управление фундаментальными свойствами твердых тел (полупроводники, металлы,

полимеры и т.д.), основанное на формировании на поверхности наноразмерных пленок и структур, в настоящее время составляет одну из главных проблем ведущих научных центров мира, работающих в области нанотехнологий [1,20÷25]. Основой развития ряда современных перспективных направлений (микросистемная техника и наноэлектроника, оптика, энергетика, биотехнология и др.) уже сейчас являются новые функциональные материалы и структуры, созданные методами микроэлектроники, нанотехнологии и рядом других способов, обеспечивающие обработку на микро- и нано - уровне. При этом резко расширяется ассортимент используемых материалов, и повышаются требования к их параметрам, в частности, необходимым условием становится обеспечение совокупности функциональных характеристик используемых материалов: кристаллохимической и термохимической совместимости, механической, тепловой и электрической стойкости, биостойкости, низкой механической и термохимической усталостности и электрической деградации. Решение этих задач требует принципиально новых подходов, как в области материаловедения, так и в области технологии синтеза и формообразования. Переход на субмикронный и нанометровый диапазон размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Уменьшение геометрических размеров объектов, составляющих наноструктуры, приводит к тому, что на объемные свойства материала начинают влиять его поверхностные характеристики, а с определенных размеров (100÷1000 Å), поверхностные свойства начинают доминировать над объемными и преимущественно определять свойства системы в целом. Становится возможным путем изменения структурных и размерных параметров (толщины пленок, размеров нановключений, структуры границ раздела и пр.) в широких пределах менять энергетические характеристики создаваемой системы, а значит получать

необходимую комбинацию различных свойств (механических, электрофизических, оптических и многих других). Появляется реальная возможность изменять свойства материала, придавая ему характеристики, недостижимые для объемных материалов.

Известно, что поверхность всегда имеет большую энергию, чем объем, и при этом стабильно сохраняет свои характеристики [26]. Затруднительно точно определить границу раздела поверхности и объема. Считается, что поверхностные свойства твердого тела начинаются на границе раздела двух сред и кончаются в глубине материала $\sim 1000\text{Å}$. Ширина границ раздела для различных компактных материалов начинается от $4\div 15\text{ Å}$ [27÷29]. Пленочные материалы в диапазоне $5\div 1000\text{ Å}$ также имеют сильную зависимость свойств от толщины [30÷37]. Поэтому поверхность можно рассматривать как некий физический объект, свойства которого определяются совокупностью физических явлений трехмерного объема, двумерной поверхности, а в некоторых случаях и одномерной составляющей. Такой подход позволяет рассмотреть и выявить целый класс структур, имеющих дробную размерность в приблизительном диапазоне от 0,5 до 3,3, свойства которых существенно превышают свойства массивных материалов.

В связи с этим естественно возникает вопрос о зависимости свойств твердого тела (твердости, механической прочности и др.) от энергетических и электрофизических характеристик поверхностных слоев. Так, важнейшей характеристикой поверхности является поверхностная энергия, величина которой связана с механическими характеристиками.

Обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для поверхности выглядит следующим образом:

$$dU = TdS + \sigma dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.1)$$

где U – внутренняя энергия,
 S – энтропия,
 σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение),
 F – площадь,
 φ – потенциал,
 q – заряд,
 μ_i – химический потенциал,
 n_i – мольная доля вещества.

Из написанного можно сделать вывод, что чем больше внутренняя энергия твердого тела, тем выше его механические характеристики (микротвердость, износостойкость и др.)

Следует обратить внимание на член φdq , который однозначно свидетельствует об увеличении внутренней энергии системы при возникновении электрического потенциала. Если учесть, что на границе раздела двух сред возникает двойной электрический слой, то естественно будет расти внутренняя энергия нанокompозита. Это приводит к тому, что меняется модуляция электрического поля и возникает зависимость ширины запрещенной зоны от структуры материала, а значит и от толщины покрытия. Эти факты были подтверждены экспериментально при исследовании зависимости свойств алмазоподобных покрытий от толщины.

Структурные изменения на поверхности влекут за собой изменение величины поверхностной энергии, поэтому развитие и модификация поверхности, влекущая за собой увеличение поверхностной энергии, ведет к увеличению механических характеристик материала. Примером такой модификации может служить ионная бомбардировка растущей алмазоподобной углеродной пленки [38÷41], легирование поверхности твердого тела, а также термообработка, приводящая к изменению

структуры и состава поверхности. Исходя из уравнения (1.1), можно сделать вывод, что рост члена $\sum \mu_i dn_i$ приводит к увеличению внутренней энергии системы.

Зависимость электрофизических и механических свойств твердого тела от величины внутренней энергии позволяет сделать следующие выводы:

1. Изменение структуры поверхности в широких пределах позволяет менять энергию поверхности, а значит механические и электрофизические свойства тонких пленок. Диапазон изменения свойств может быть существенно выше, чем у объемных материалов.
2. Изменение толщины пленки позволяет также существенно менять величину поверхностной энергии, а значит менять свойства пленки. Таким образом, появляется реальная технологическая возможность изменять свойства материала, придавая ему характеристики, недостижимые для объемных материалов. Практически увеличение внутренней энергии для повышения механических свойств поверхности решается путем увеличения U_F за счет деформации связи и создания точечных дефектов за счет легирования методами имплантации или диффузии, или, например, нанесения покрытия из материала, которое априори имеет более высокую внутреннюю энергию, а значит и механические свойства.

Заслуживают рассмотрения также динамические характеристики нанокompозитных материалов, которые также существенно отличаются от параметров объемных материалов. Зависимость долговечности от температуры и неравномерного распределения энергии между атомами твердого тела позволяет говорить об увеличении динамической прочности пленочных материалов. Это связано с тем, что уровень накопления энергии, которая определяет скорость деградационных процессов,

ограничивается толщиной пленки, а диссипация энергии в поверхности имеет существенно большую скорость, чем в объеме. При рассмотрении характерной функциональной зависимости долговечности $t = t_0 \exp(U(\delta)/kT)$ от действия растягивающего напряжения и температуры тела [40], видно, что долговечность пропорциональна множителю $\exp(U(\delta)/kT)$ (где U – энергия начала процесса разрушения (энергия активации), эВ; δ – напряжение, ГПа). Опираясь на характерный больцмановский вид формулы для долговечности, можно приписать процессу разрушения термоактивационную природу, подобную природе ряда других кинетических процессов [42]. Это означает, что усталость нанокompозитных структур будет существенно меньше, чем объемных материалов, т.к. у нанокompозитных материалов скорость диссипации избыточной энергии, возникающей в динамическом процессе, существенно выше.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что с определенного геометрического размера $\sim 1000 \text{ \AA}$ и менее все материалы имеют существенно более высокую энергию, чем в объеме. Поэтому наноразмерные материалы и структуры являются самоорганизующимися устойчивыми системами, обеспечивающими кооперативное поведение электронных, фоновых и других подсистем и обладают недостижимыми для массивных структур механическими и динамическими характеристиками.

Размеры наночастиц $1 \div 10$ нм соответствуют огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу и др.) как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, особо заметны отличия для полупроводниковых частиц. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина

запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд, повышается температура плавления от 400°С до 1600°С [43].

Это определяется тем, что электрическая структура наночастицы принципиально отличается, с одной стороны, от отдельного атома, а с другой стороны, она также отличается от объемного твердого тела. Наноккомпозит сочетает в себе свойства отдельных атомов, имея дискретные электронные уровни, а также свойства объемного твердого тела, имея валентную зону и зону проводимости (рис. 1.2).

Энергетическая зона металла, независимо от размера его частиц, заполнена не вся, поэтому электроны могут переходить на более высокие уровни. У полупроводника же валентная зона заполнена целиком и отделена от зоны проводимости на 2÷3 эВ.

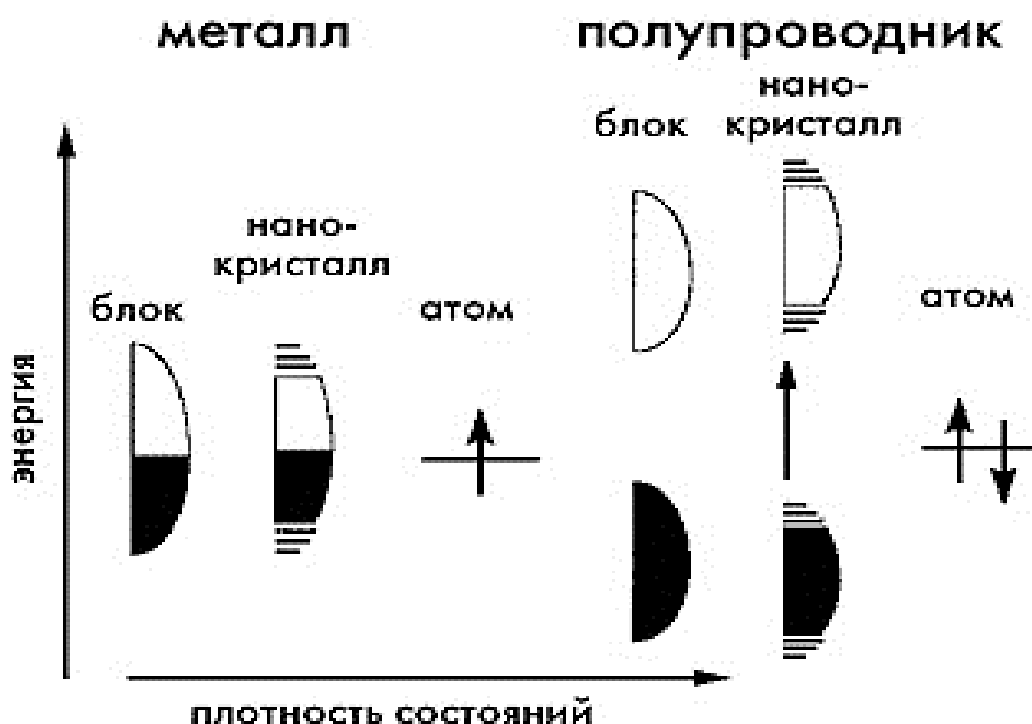


Рис. 1.2. Заполнение электронных уровней в металле и полупроводнике [43]

Из-за малых размеров полупроводниковых нанокристаллов эти зоны расщепляются, что приводит к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны (до 4,5 эВ) [44]. При изменении размеров наноструктурных элементов изменяются также электрофизические свойства. Так, исследование электропроводности алмазоподобных пленок показало зависимость удельного сопротивления от их толщины d (рис. 1.3).

Были получены пленки α -C:H различной толщины и структуры с помощью магнетронного распыления в атмосфере Ar. Для пленок толщиной больше 50 нм удельное сопротивление слабо зависит от d , значительное же увеличение удельного сопротивления наблюдается при толщине пленок менее 20÷30 нм.

Для объяснения полученных результатов были проанализированы температурные зависимости проводимости для пленок различной толщины в интервале температур 77÷500 К [32,35].

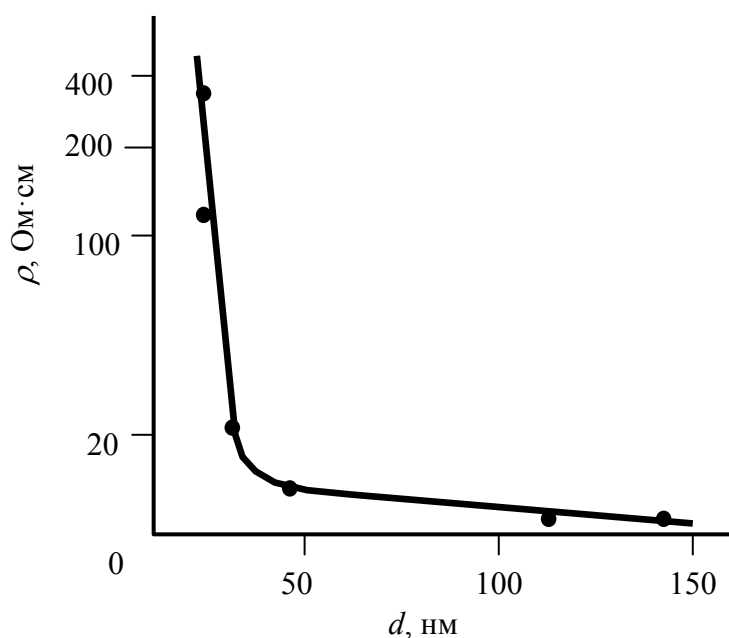


Рис. 1.3. Зависимость удельного сопротивления пленок α -C:H от толщины

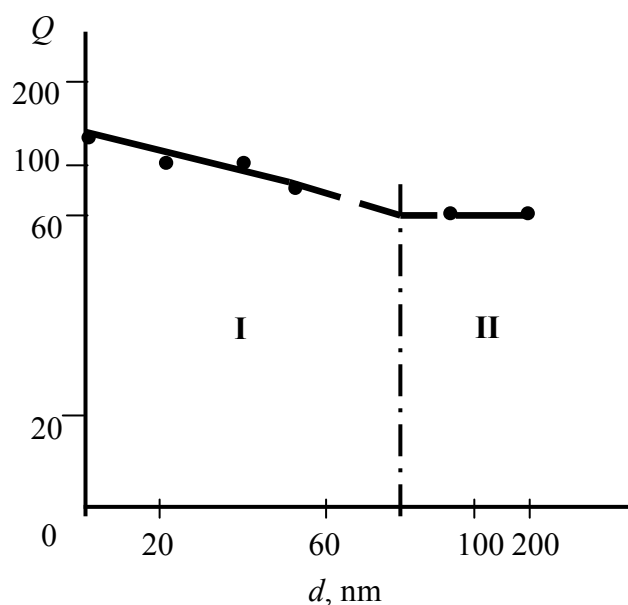


Рис. 1.4. Влияние толщины пленки на тангенс угла наклона прямых (Q) в координатах $\ln(\sigma) = f(T^{1/4})$ (область I) and $\ln(\sigma) = f(T^{1/3})$ (область II)

Было установлено, что в температурном диапазоне $77 \div 270$ К для пленок толщиной более 100 нм логарифм проводимости линейно зависит от $T^{-1/4}$, кроме того, наклон прямых не зависит от толщины пленок (рис. 1.4).

Такой характер зависимости соответствует прыжковому механизму проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. С уменьшением толщины пленок наблюдается переход от трехмерной прыжковой проводимости к двумерной.

Полученные экспериментальные результаты позволили оценить критическую толщину, при которой этот переход механизмов проводимости (~ 60 нм).

1.3. Технологические особенности получения тонких алмазоподобных пленок

Интенсивные исследования физики и технологии осаждения алмазоподобных тонких пленок за последние 30 лет привели к их практическому применению, например, для упрочнения режущего инструмента, прецизионных деталей в приборостроении, в качестве просветляющих и защитных покрытий элементов оптических устройств, химической посуды, что обусловлено исключительной химической стойкостью, износостойкостью таких пленок и их прозрачностью в

Таблица 1.1

Основные физические свойства монокристаллического алмаза [45]

Параметр решетки при температуре 300 К, нм	0,356683 0,35672
Линейный коэффициент термического расширения при температуре 300 К	$0,8 \cdot 10^{-6}$
Показатель преломления при $\lambda = 590$ нм	2,417
Диэлектрическая проницаемость ε	5,7
Ширина запрещенной зоны E_g при 300 К, эВ	5,48
Дрейфовая подвижность электронов μ_e , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	2500
Дрейфовая подвижность дырок μ_h , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	2100
Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3,51
Теплоемкость при 300 К, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	6,12

видимом диапазоне длин волн (см. Табл. 1.1). Немаловажно применение алмазоподобных углеродных покрытий в качестве защитного слоя дисков для сверхплотной магнитной записи информации, там, где необходима защита этой информации от внешних разрушительных воздействий.

В последнее время особое внимание уделяется поликристаллическим алмазным пленкам на плоских подложках [46]. Некоторые их физические свойства, такие как твердость, теплопроводность, прозрачность, близки к свойствам естественного алмаза. Кроме того, изменяя условия их получения, можно в широких пределах управлять шириной запрещенной зоны, концентрацией примесных атомов и проводимостью слоя, что позволяет использовать алмазные покрытия при изготовлении мощных полупроводниковых приборов.

Еще одна область применения алмазоподобных пленок связана с открытием отрицательного электронного сродства поверхности [111] естественного полупроводникового алмаза типа IIb [47]. Эта особенность алмазной поверхности в принципе позволяет изготовить автоэмиссионные катоды на основе алмазных пленок, работающие с хорошей стабильностью в условиях технического вакуума при сравнительно низких электрических полях. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются направления исследования алмазоподобных покрытий, связанные с изготовлением полупроводниковых приборов и повышением стабильности полевого тока "холодных" электронных источников [48].

Для синтеза алмазных плёнок интерес представляют плазменные "тонкоплёночные" технологии, которые позволяют получать плёнки высокого качества. Как правило, это вакуумные способы.

Первая технология основана на использовании катодного распыления графита при низком давлении. Получаемые алмазоподобные пленки имеют высокие физико-механические свойства: микротвердость $4000\div 6000 \text{ кг/мм}^2$, хорошую адгезию к различным материалам, высокую

износостойкость. Эти пленки обладают также высокой химической стойкостью, не вступают в реакцию с кислотами и щелочами.

Вторая технология получения алмазоподобных пленок основана на разложении углеродосодержащей газовой среды в электрическом разряде и осаждении ионов углерода на специальную подложку. Физико-механические свойства алмазоподобных пленок, полученных по этой технологии, близки к свойствам пленок, созданных по первой технологии. В то же время скорость нанесения покрытий по второй технологии значительно выше – $5\div 10$ мкм/час, что позволяет получать покрытия толщиной более 10 мкм. Имеется возможность плавной регулировки процесса для получения пленок с различными свойствами, начиная от очень твердых (более 4000 кг/мм^2) до пластичных алмаз полимерных пленок. Технология не требует получения сверхвысокого вакуума и экономична (потребление электроэнергии около 200 Вт/час для нанесения покрытия толщиной 10 мкм на площадь 100 см^2).

Ростовые процессы третьего типа позволяют выращивать тонкие пленки со структурой алмаза или алмазоподобного углерода осаждением ионов из ионных пучков. Основным достоинством метода является регулирование, существенно влияющей на свойства пленок, энергии падающих ионов в широком диапазоне значений, использование различных, содержащих углеводороды, плазмообразующих смесей газов, существенно расширяющих условия синтеза, и строгое задание массового состава ионного пучка. Типичная упрощенная схема устройства обычно содержит плазменный источник ионов и подложку, находящуюся под отрицательным потенциалом относительно плазмы и служащей извлекающим и ускоряющим электродом, принимающим плазменные ионы, из которых и наращивается пленка.

Осаждение ведется из активируемой газовой фазы, состоящей из летучего углеродсодержащего вещества и водорода и находящейся при

субатмосферном давлении. Существенно, что в используемой для роста пленок области температур и давлений алмаз метастабилен; стабильной формой углерода является другая его аллотропная модификация, а именно, графит.

Активация газовой фазы преследует двоякую цель:

- 1) создать достаточно высокую концентрацию активных углеродсодержащих частиц, которые, сталкиваясь с поверхностью нагретой подложки, распадаются с образованием атомов углерода, из которых и формируется кристаллическая решетка алмаза;
- 2) создать реагент, подавляющий осаждение неалмазных форм углерода – графита, аморфного углерода. Дело в том, что основным препятствием для роста алмазных пленок является не сама по себе метастабильность алмаза при низких давлениях, а именно параллельное образование и рост неалмазного углерода, блокирующего поверхность подложки. Таким реагентом служит атомарный водород, в атмосфере которого графит, условно говоря, «сгорает», а алмаз остается невредимым.

Основные методы активации реакционной газовой смеси – термические и электрические; намного реже применяется химическая и фотохимическая активация. При термической активации рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, располагают проволоку из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры, при которой диссоциация молекул H_2 происходит с достаточно большой скоростью ($\sim 2000^\circ C$). Газовая фаза представляет собой смесь углеродсодержащего газа (метан, пары ацетона, метанола), обычно в концентрации до нескольких процентов, с водородом. При контакте газа с поверхностью активатора образуются, наряду с атомами водорода, возбужденные углеродсодержащие молекулы и радикалы, которые переносятся к поверхности подложки, где и происходит процесс осаждения.

Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (СВЧ-импульсный режим). Каждый из методов активации имеет свои достоинства и недостатки. Например, в дуговом разряде удается реализовать высокие скорости осаждения: десятки и сотни микрометров в час. При СВЧ-активации возникающая плазма обеспечивает однородные условия осаждения на большой площади поверхности подложки.

Одним из основных достоинств метода осаждения из ионных пучков является возможность получения веществ, не существующих в природе или находящихся при нормальных условиях в метастабильном состоянии.

Рост пленки при ионно-лучевом осаждении позволяет получать плотные кристаллические модификации, не прибегая к традиционным методам.

Существует большое количество веществ имеющих ряд устойчивых кристаллических модификаций. В каждом состоянии решетка будет обладать своим минимумом свободной энергии. Так для углерода существует несколько устойчивых модификаций соответствующих графиту, алмазу, металлическому углероду и другим плотным алмазоподобным структурам. В таком случае обеспечить ионам энергию, необходимого для преодоления потенциального барьера, отделяющего одну кристаллическую фазу от другой, можно простым регулированием потенциала подложки. Причем разброс ионов по энергии не должен превышать разность в высоте потенциальных барьеров, разделяющих две близких кристаллических модификации. Максимальная энергия падающих ионов определяется энергетическим порогом дефектообразования (для алмаза $60\div 80$ эВ). С учетом возможной потери энергии падающих ионов и диапазон их энергетического распределения является важнейшим, но не единственным условием, т.к. механизм взаимодействия при синтезе

материалов из энергетических ионных пучков сложен. Осаждение ионов на поверхность сопровождается релаксационными колебаниями, разогревом поверхности за счет выделения энергии. Перечисленные эффекты, безусловно, не охватывают весь комплекс явлений сопровождающих процесс конденсации. Действие некоторых из них будет отрицательным для синтеза. Воздействовать на степень того или иного эффекта можно различными путями:

- изменять температуру подложки;
- управлять условиями подлета ионов к поверхности подложки, например, изменением электростатического потенциала на последней;
- одновременно с осаждением ионов облучать поверхность электронными или ионными пучками;
- стимулировать или замедлять рост пленки ультрафиолетовым или лазерным излучением.

При подаче между анодом и мишенью постоянного напряжения от блока питания, в области мишени загорается газовый разряд. Со стороны анода в ускоритель поступает поток ионов, которые создаются вблизи анода путем ионизации нейтральных атомов. Металлические стенки ускорительного канала находятся под катодным потенциалом. Магнитная система создает в кольцевом зазоре ускорителя радиальное магнитное поле, постепенно спадающее в области анода и у среза ускорителя. Магнитное поле в основном имеет поперечную компоненту, а электрическое - продольную, поэтому такие системы называют еще ускорителями в скрещенных электрических и магнитных полях или «В-Е»-разрядом. В скрещенных магнитном и электрическом полях на электроны действует сила Лоренца, вызывая их дрейф в азимутальном направлении. В результате, в кольцевом зазоре формируется двойной азимутально-однородный электрический слой. В этих условиях

подвижность электронов поперек магнитного поля резко ограничена, и внешнее электрическое поле совершает работу главным образом над ионами, ускоряя их вдоль оси системы.

Плазма разряда ограничена магнитным полем и имеет форму кольца, расположенного над мишенью. Ионы рабочего газа из плазмы ускоряются в сторону мишени, бомбардирует её, выбивает атомы материала с поверхности мишени, часть которых, осаждаясь на подложке, образует покрытие. Напряжение мишени зависит от типа распыляемого материала, т.к. коэффициент вторичной эмиссии электронов, поддерживающих разряд, у различных веществ различен.

Ток мишени можно в небольшом диапазоне регулировать давлением рабочего газа.

Скорость роста пленок в подобных экспериментах малы. Помещая подложку в область с максимальной плотностью падающих частиц, увеличивается скорость осаждения. Зная геометрическое распределение потока можно оценить неоднородность толщины напыленной пленки или принять специальные меры для ликвидации этой неоднородности.

Алмазоподобные пленки, наряду с высокой твердостью имеют следующий уникальный набор физико-механических свойств:

- сверхнизкий коэффициент трения;
- высокая износостойкость;
- химическая стойкость;
- биологическая совместимость;
- яркая интерференционная окраска и оптическая прозрачность;
- прочное сцепление с основой – $2 \div 12 \text{ кг/мм}^2$ (адгезия к стальной подложке сравнима с прочностью основы);
- микротвердость $8000 \div 10000 \text{ HV}_{0,2}$.
- плотность $2,92 \text{ г/см}^3$;

- коэффициент преломления в пределах $2,2 \div 2,4$.

Получаемые такими способами аморфные тонкие пленки являются, как правило, полупроводниковыми или диэлектрическими.

Путем легирования акцепторной примесью (бором) получают пленки с весьма хорошей проводимостью, которые являются при высоком уровне легирования квазиметаллическими.

Для того чтобы придать электропроводность хотя бы тонкому внешнему слою кристалла и таким образом получить возможность пропускания электрического тока, можно имплантировать в кристалл ионы. Но аргон вообще не является легирующей примесью в алмазе; примеси же кислорода и азота если и придают алмазу проводимость, то лишь при температурах намного выше комнатной. Основным результатом ионной имплантации является, очевидно, аморфизация внешнего слоя алмаза. В результате разрушения кристаллической решетки и появления большего числа атомов углерода с sp^2 -гибридизацией C-C орбиталей в слое аморфизованного алмаза возникает заметная электропроводность.

1.4. Формирование нанобъектов фрактального типа

В результате воздействия на поверхность тонких алмазоподобных пленок в газовой-паровой смеси при определенных соотношениях компонентов $C_2HCl_3:Ar:H_2O$ происходит самопроизвольное образование объектов, отличающихся специфической формой. Подобные структуры появляются в результате процессов самосборки – формирование химических связей, по-видимому, осуществляется по энергетически наиболее выгодному сценарию в тех местах подложки, где реализована максимальная концентрация свободных водородных связей. Некоторые

элементы таких структур самопроизвольно повторяют друг друга в различных масштабах.

В реальности происходит переход от стационарных равновесных состояний к самоорганизующейся диссипативной структуре, подчиняющейся законам синергетики и неравновесной термодинамике. Переход на нанометровый диапазон размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Уменьшение геометрических размеров объектов, составляющих наноструктуры, приводит к тому, что на объемные свойства материала начинают влиять его поверхностные характеристики, а с определенных размеров ($\sim 100\text{\AA}$), поверхностные свойства начинают доминировать над объемными и преимущественно определять свойства системы в целом. Поверхность всегда имеет большую энергию, чем объем, и при этом стабильно сохраняет свои характеристики [27]. Попытка формирования абсолютно ровных и гладких линий или каких-либо симметричных структур нанометрового диапазона на реальных поверхностях различных веществ часто приводит к образованию объектов, форма которых с большой натяжкой может быть названа симметричной. Однако как раз в этих формах прослеживается симметрия другого рода. Эти объекты состоят из геометрических фрагментов различного размера и ориентации, но аналогичных по форме.

В литературе объекты такого рода называются фрактальными [49]. Фрактальность подразумевает наличие внутреннего свойства подобия на разных уровнях [50].

Фракталы проявляют хаотическое поведение, благодаря которому они кажутся такими беспорядочными и случайными. Но если взглянуть достаточно близко, можно увидеть много аспектов самоподобия внутри фрактала. Его хаотический вид, в действительности, достаточно упорядочен и подчиняется определенным законам. Проблема состоит в

том, что отыскание этих законов может быть очень сложным. Цель изучения фракталов — предсказать закономерность в системах, которые могут казаться непредсказуемыми и абсолютно хаотическими.

Пионером в этой новой области познания был Бенуа Б. Мандельброт. В середине 1960-х годов он разработал то, что впоследствии назвал фрактальная геометрия или геометрия природы [51]. Целью фрактальной геометрии был анализ сломанных, морщинистых и нечетких форм. Мандельброт использовал слово фракталы, предполагая осколочность и фракционность этих форм.

Фракталы находят все большее и большее применение в науке. Основная причина этого заключается в том, что они описывают реальный мир иногда даже лучше, чем традиционные физико-математические описания. Одной из идей, выросших из открытия фрактальной геометрии была идея нецелых значений для количества измерений в пространстве.

В физике поверхности фракталы используются для описания кривизны поверхностей. Неровная поверхность характеризуется комбинацией, по крайней мере, двух разных фракталов. Дело в том, что, поскольку свойства любой реальной поверхности характеризуются поведением элементарных частиц, находящейся на ней, - атомов, электронов, ионов, а также наличием свободных или оборванных связей, дефектов и пр., — то поверхность можно рассматривать как некий физический объект, свойства которого определяются совокупностью физических явлений двумерной поверхности, трехмерного объема, а в некоторых случаях и одномерной составляющей. Такой подход позволяет рассмотреть и выявить целый класс структур, имеющих дробную размерность в приблизительном диапазоне от 0,5 до 3,3, свойства которых существенно превышают свойства массивных материалов.

Реальные поверхности подложек, с которыми приходится работать экспериментатору, не являются совершенно плоскими, а объекты,

находящиеся на ней или искусственно образованные, не абсолютно симметричные, то есть они в той или иной степени фрактальны. Следовательно, объект, имеющий точно 3 измерения невозможен. Вот почему концепция фрактального измерения была нужна для измерения степени неровности вещей. Например, фрактальная размерность листа бумаги приблизительно равна 2,5. Но его нормальная размерность, так же называемая Евклидовой размерностью будет равна 3. Все фракталы, особенно фрактальные кривые, имеют фрактальные размерности.

Существуют различные виды и типы фракталов, описанные в соответствующей литературе [51]. Первыми открытыми фракталами были т.н. детерминированные фракталы. Их отличительной чертой является свойство самоподобия, обусловленное особенностями метода их генерации.

Эти фракталы обычно формируются, начиная с инициатора – фигуры, к которой применяется определенный основной рисунок. Во всех детерминированных фракталах, самоподобие проявляется на всех уровнях.

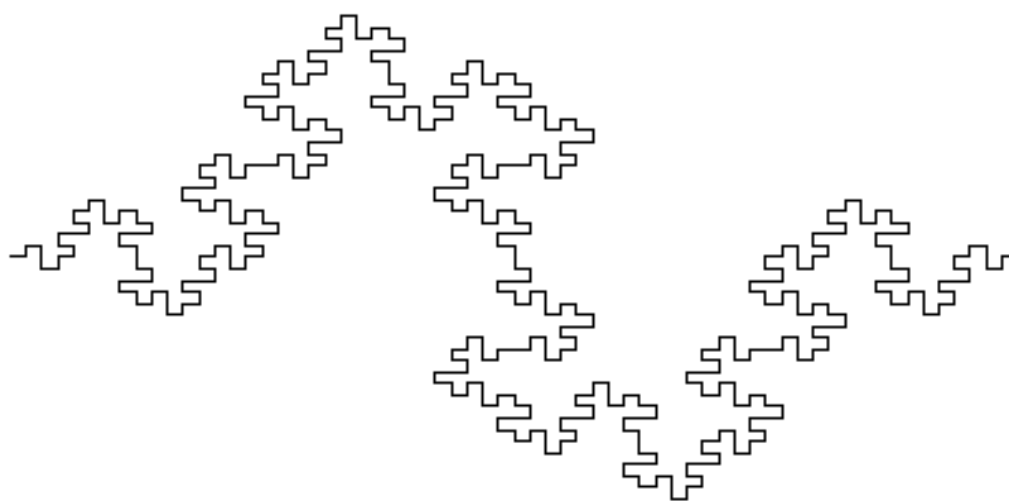


Рис. 1.5. Фрактал Минковского. Фрактальная размерность
 $\ln 8 / \ln 4 = 1,5$

Это значит, что независимо от степени приближения наблюдается все тот же узор.

Детерминистские фракталы образуются в процессе, называемом итерацией, которая применяет основной рисунок к инициатору, после чего применяет его к результату и так далее. Эти фракталы линейны, так как при каждой итерации, что-то убирается либо прибавляется в форме прямых линий. Таковы фрактал Минковского и кривая Коха (рис. 1.5 и рис. 1.7).

Попытка создать линию на поверхности приводит к образованию объекта, подчиняющегося способностью к реакции данных составляющих систему элементов (молекул и/или атомов) на подложке. Подобные попытки представлены на рис. 1.6 и рис. 1.7.

Одной из центральных проблем в описании поведения поверхности является невозможность точного предсказания состояния системы. Квантовые частицы, определяющие поведение системы на реальных поверхностях, строго детерминированы лишь в том случае, если мы постоянно измеряем, в каком состоянии они находятся. Но стоит прекратить наблюдение, как квантовые частицы тут же переходят из вполне определенного состояния сразу в несколько различных: их поведение носит вероятностный характер, что определяется суперпозицией квантовых состояний и описывается соответствующей волновой функцией.

Случайное Броуновское движение производит частотную диаграмму, которая может быть использована для предсказания вещей, включающих большие количества данных и статистики.[52].

Если исходные данные изменить даже на очень маленькие величины, скажем, эти величины малы настолько, что соизмеримы с колебаниями числа Авогадро (очень маленькое число порядка 10^{24}), проверка состояния аттрактора покажет абсолютно другие числа.

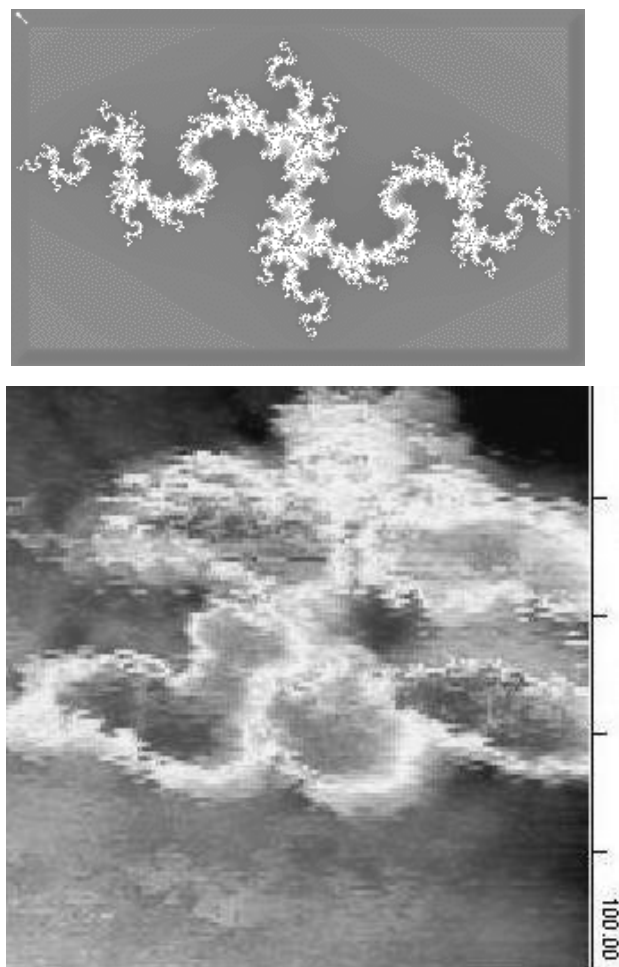


Рис. 1.6. Множество Жулиа и его экспериментальный аналог

Это происходит потому, что маленькие различия увеличиваются в результате рекурсии.

Фрактальный анализ является одним из основных методов численной характеристики шероховатости поверхностей тонких нанокристаллических пленок. Определение фрактальной размерности позволяет получить меру для количественной оценки рельефа поверхности материала, развивающегося в процессе роста, взаимодействия с внешней средой, разрушения и т.п.

В сочетании с использованием сканирующей зондовой микроскопии, применение фрактального анализа является оптимальным методом

контроля состояния поверхности многослойных структур на нанометровом уровне.

Нелинейные динамические системы обладают несколькими устойчивыми состояниями. То состояние, в котором оказалась динамическая система после некоторого числа итераций, зависит от ее начального состояния.

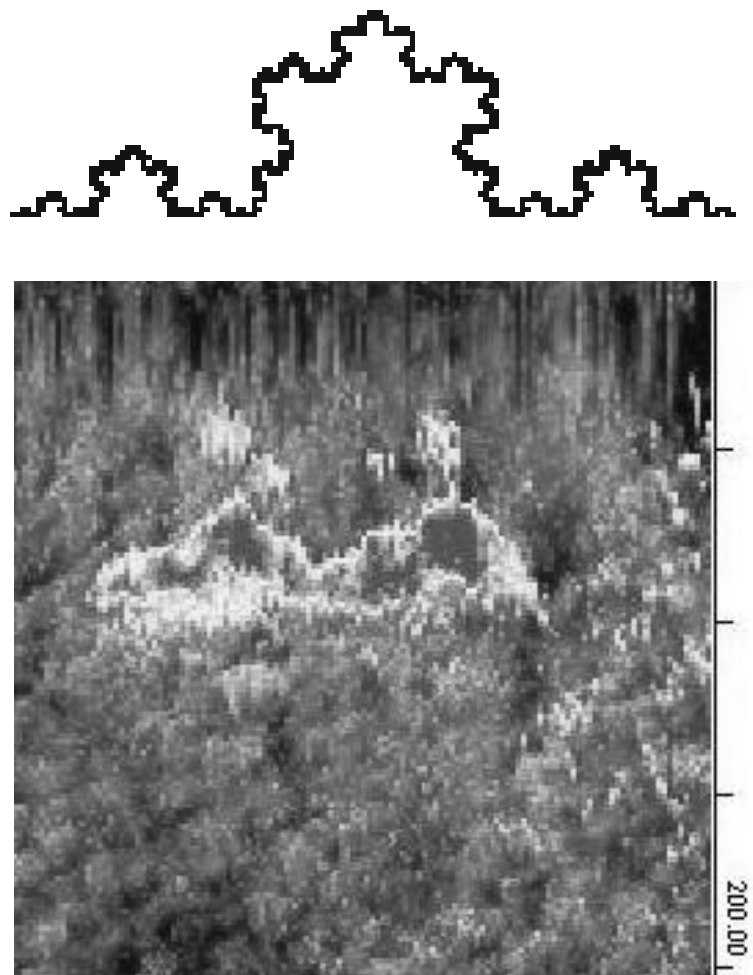


Рис. 1.7. Теоретическая Кривая Коха и соответствующая экспериментальная линия на поверхности тонкой пленки α -СН

Поэтому каждое устойчивое состояние (аттрактор) обладает некоторой областью начальных состояний, из которых система обязательно попадет в рассматриваемые конечные состояния. Таким образом, фазовое пространство системы разбивается на области притяжения аттракторов.

В качестве примера можно рассмотреть множество Мандельброта (рис.1.8). Неожиданностью для математиков стала возможность с помощью примитивных алгоритмов порождать очень сложные нетривиальные структуры. Алгоритм его построения достаточно прост и основан на простом итеративном выражении: $Z[i+1] = Z[i]^2 + C$, где $Z[i]$ и C – комплексные переменные. Итерации выполняются для каждой стартовой точки C прямоугольной или квадратной области – подмножестве комплексной плоскости. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока $Z[i]$ не выйдет за пределы окружности радиуса 2, центр которой лежит в точке (0,0) (это означает, что аттрактор динамической системы находится в бесконечности), или после достаточно большого числа итераций (например, 200÷500) $Z[i]$ сойдется к какой-нибудь точке окружности [53].

Существуют и другие классификации фракталов, например деление фракталов на детерминированные (алгебраические и геометрические) и недетерминированные (стохастические).

Известным классом фракталов являются стохастические фракталы, которые получаются в том случае, если в итерационном процессе случайным образом менять какие-либо его параметры.

При этом получаются объекты очень похожие на природные – несимметричные деревья, изрезанные береговые линии и т.д. Двумерные стохастические фракталы используются при моделировании рельефа различных поверхностях [54].

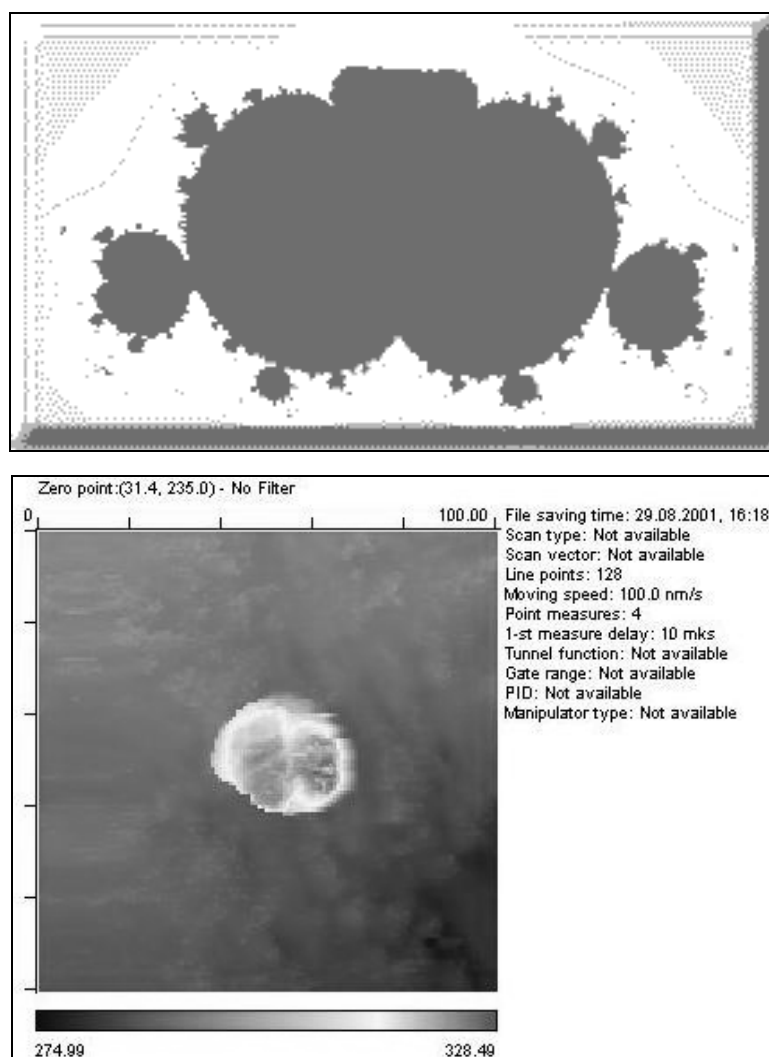


Рис. 1.8. Множество Мандельброта размерностью 3,5 и его экспериментальный аналог

Для описания процесса получения фрактальных структур оптимальным представляется использование метода под названием "Систем Итерируемых Функций" (Iterated Functions System – IFS), который представляет собой систему функций из некоторого фиксированного класса функций, отображающих одно многомерное множество на другое.

Наиболее простая IFS состоит из аффинных преобразований плоскости:

$$\begin{aligned} X' &= A \cdot X + B \cdot Y + C \\ Y' &= D \cdot X + E \cdot Y + F \end{aligned} \quad (1.2)$$

Теоретическое обоснование метода изложено в [53]. Вкратце метод можно описать следующим образом. Изображение кодируется несколькими простыми преобразованиями (в нашем случае аффинными), т.е. коэффициентами этих преобразований. Например, закодировав какое-то изображение двумя аффинными преобразованиями, мы однозначно определяем его с помощью 12-ти коэффициентов. Если теперь задаться какой-либо начальной точкой (например, $X=0$ $Y=0$) и запустить итерационный процесс, то мы после первой итерации получим две точки, после второй – четыре, после третьей – восемь и т.д. Через несколько десятков итераций совокупность полученных точек будет описывать закодированное изображение. Но проблема состоит в том, что очень трудно найти коэффициенты IFS, которая кодировала бы произвольное изображение.

Для построения IFS применяют кроме аффинных и другие классы простых геометрических преобразований на плоскости, которые задаются небольшим числом параметров. Например, проективные:

$$\begin{aligned} X' &= (A_1 \cdot X + B_1 \cdot Y + C_1) / (D_1 \cdot X + E_1 \cdot Y + F_1) \\ Y' &= (A_2 \cdot X + B_2 \cdot Y + C_2) / (D_2 \cdot X + E_2 \cdot Y + F_2) \end{aligned} \quad (1.3)$$

или квадратичные:

$$\begin{aligned} X' &= A_1 \cdot X \cdot X + B_1 \cdot X \cdot Y + C_1 \cdot Y \cdot Y + D_1 \cdot X + E_1 \cdot Y + F_1 \\ Y' &= A_2 \cdot X \cdot X + B_2 \cdot X \cdot Y + C_2 \cdot Y \cdot Y + D_2 \cdot X + E_2 \cdot Y + F_2. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Схематично подобная процедура показана на рис. 1.9.

Здесь X_n – структура после n преобразований, C – алгоритм, по которому начальная структура X_n преобразуется в последующую X_{n+1} .

Фрактальная геометрия незаменима при генерации искусственных структур. Фактически – это способ представления сложных неевклидовых объектов, образы которых весьма похожи на природные.

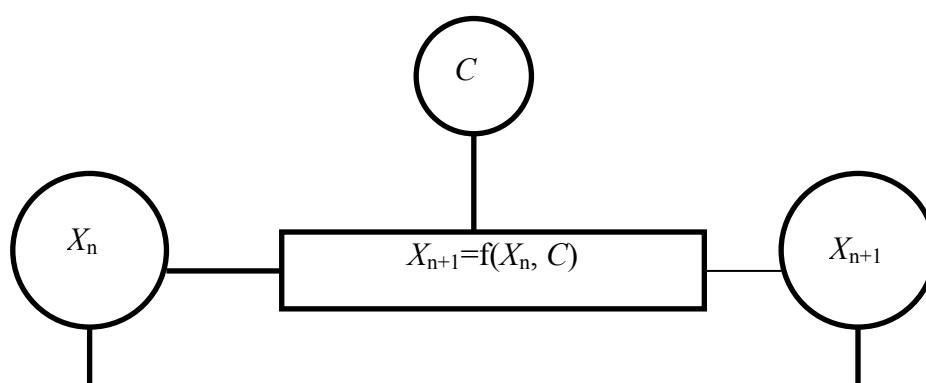


Рис. 1.9. Математическая модель процесса формирования фрактальной структуры

ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЗАЗОРЕ «ЗОНД-ПОДЛОЖКА»

2.1. Термодинамика нагрева поверхностных наноструктур*

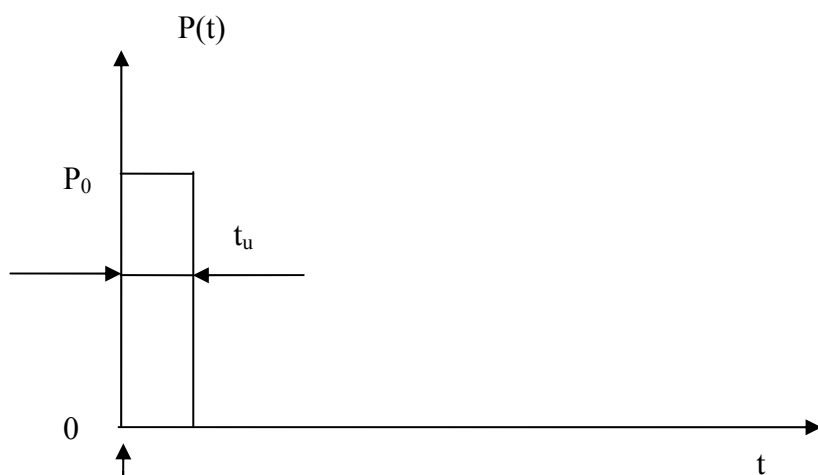
Современная технология электронных приборов и устройств находится на субмикронном уровне. Поэтому колоссальное значение приобретают проблемы физики поверхности. По мере того, как основные элементы современных полупроводниковых приборов становятся все более миниатюрными, отношение их поверхности к объему быстро возрастает.

Атомы поверхностных слоев твердого тела находятся в особых условиях по сравнению с атомами в объеме. Эти особые условия связаны с нарушением периодичности кристаллической решетки и изменением поведения электронов на поверхности.

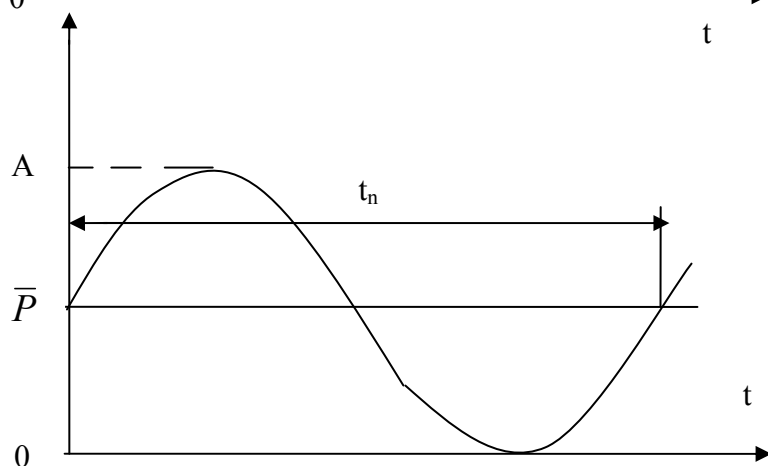
Приповерхностные слои постоянно испытывают многочисленные столкновения с атмосферными атомами и молекулами, происходит обмен энергией, поверхность термодинамически нестабильна. При воздействии электрическим полем туннельного зазора на поверхность, непосредственно примыкающую к пространству зонд-подложка, образуется область температурного градиента.

Во временном распределении тепловой мощности $P=P(t)$, выделенной в зонде и нестационарном локальном нагреве подложек приповерхностными источниками тепла можно выделить два наиболее распространенных способа нестационарного нагрева (рис. 2.1.а, б) –

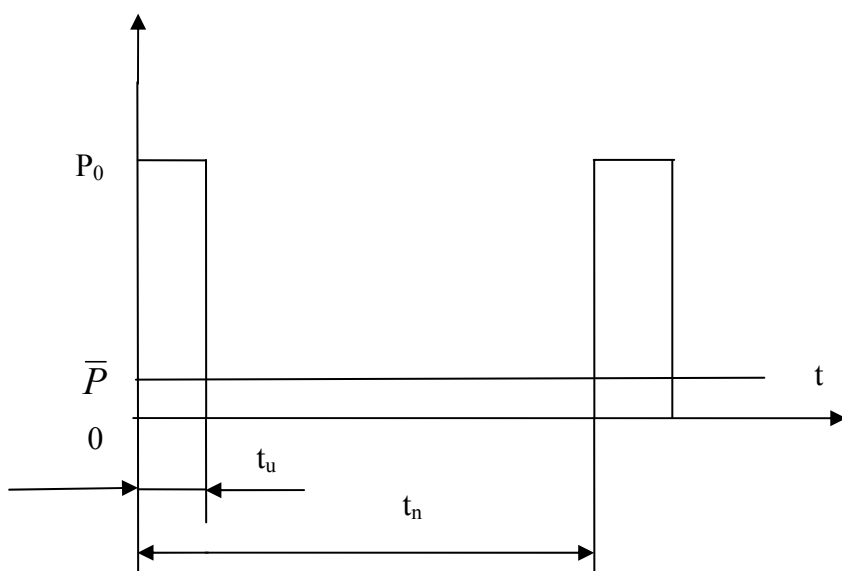
* Раздел 2.1 подготовлен совместно с профессором, д.ф.-м. н. М.М. Якункиным



$$a) \bar{P} = 0$$



$$б) \bar{P} = A$$



$$в) \bar{P} = \frac{t_u}{t_n} P_0$$

Рис. 2.1. Временное распределение тепловой мощности $P = P(t)$, соответствующее импульсному (а), синусоидальному (б) и периодическому импульсному нагреву (в). $\bar{P}$ - средняя мощность нагрева.

импульсный:

$$P(t) = \begin{cases} P_0, 0 \leq t \leq t_u \\ 0, t_u \leq t \leq \infty \end{cases} \quad (2.1)$$

и синусоидальный:

$$P(t) = \bar{P} + A \exp(i\omega t), \quad \omega_k = 2\pi k / t_n \quad (2.2)$$

В общем случае, распределение тепловой мощности во времени может быть записано в виде ряда Фурье:

$$P(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} P_k \exp(i\omega t), \quad \omega_k = 2\pi k / t_n \quad (2.3)$$

или через интеграл Фурье. Здесь t_u и t_n – длительность импульсов за период колебаний.

Существенная роль при формировании электронных нанообъектов на основе модифицированных углеродных структур отводится периодическому импульсному нагреву (рис. 2.1 в). Его применение при модификации свойств поверхности твердых тел позволяет перейти в радиочастотный диапазон колебаний температуры при сохранении точности измерений, достигнутой с использованием гармонического нагрева. В данной работе периодический импульсный нагрев определяется как

$$P(t) = \begin{cases} P_0, 0 \leq t \leq t_u \\ 0, t_u \leq t \leq \infty \end{cases}; \quad P(t) = P(t + \nu t_n) \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

или, используя разложение функции (2.4) в ряд Фурье,

$$P(t) = P_0 \sum_{\substack{k=-\infty \\ (k \neq 0)}}^{\infty} \left[\frac{\sin \Psi_k}{\pi k} e^{-i\Psi_k} \right] \exp(i\omega_k t) + \gamma P_0 \quad (2.5)$$

Здесь $\Psi_k = \pi k \gamma$; $\gamma = t_u / t_n$ – коэффициент заполнения.

Из (2.4) и (2.5) видно, что при $t_n \rightarrow \infty$ периодический импульсный нагрев переходит в однократный импульсный, а при $k=1$ совпадает с синусоидальным. Особенностью периодического импульсного нагрева является возникновение квазистационарного теплового режима, при котором температура $T(t, x) = \bar{T}(x) + \Theta(t, x)$ пульсирует около среднего значения $\bar{T}(x)$. Величина $\bar{T}(x)$ определяется средней мощностью $\bar{P} = \gamma P_0$, подводимой к образцу, и мощностью теплопотерь $\bar{P} = \sigma \varepsilon \bar{T}^4(0)$; амплитуда пульсации температуры Θ_a и скорость изменения температуры T'_t – импульсной мощностью P_0 и длительностью импульса t_u .

Если амплитуда пульсаций мала по сравнению со средней температурой $\Theta \ll \bar{T}$, то можно линеаризовать уравнение теплового баланса и получить аналитическое выражение для пульсаций температуры $\Theta = \Theta(t, x)$.

Далее процедура линеаризации рассмотрена для двух важных способов нагрева: нестационарный нагрев зондов СТМ электрическим током и нестационарный нагрев твердых тел поверхностными источниками тепла.

2.1.1. Нестационарный электродинамический нагрев зондов СТМ туннельным током

Необходимость рассмотрения нестационарного теплового воздействия на зонды для СТМ возникла в связи с тем, что любое воздействие на поверхность подложки при формировании объектов нанометрового диапазона влечет за собой возникновение мощного температурного градиента в очень маленьком зазоре зонд-подложка, влиянием которого нельзя пренебречь.

Экспериментальные методы и теория нестационарного нагрева зонда в виде тонкой металлической проволоочки путем пропускания через нее электрического тока была подробно разработана в связи с возможностью использования такого нагрева для измерения высокотемпературной теплоемкости C_p твердых тел. Изменение температуры в зонде описывается уравнением [55]:

$$c_p m T'_t = P(t) + \lambda \nu T''_{xx} - \sigma \varepsilon S (T^4 - T_0^4), \quad (2.6)$$

$$(0 \leq x \leq \ell; P(t) = I^2(t)R).$$

Здесь $P(t)$ – мгновенная мощность, выделяемая при периодическом импульсном нагреве; ℓ , S , ν , R , m – соответственно длина, площадь боковой поверхности, объем, электросопротивление и масса зонда; λ , C_p – теплопроводность и теплоемкость образца. Как правило, при измерении теплоемкости соотношение между длиной и площадью поперечного сечения выбирается таким, чтобы можно было пренебречь величиной T''_{xx} в (2.6). Тогда, уравнение, моделирующие тепловой процесс, принимает вид:

$$c_p m T'_t = P(t) - \bar{P}, \quad (2.7)$$

где $\bar{P} = \sigma \varepsilon S (\bar{T}^4 - T_0^4)$ – мощность теплопотерь.

Дальнейший анализ существенно зависит от принятой процедуры линеаризации мгновенной мощности $P(t)$. Возможные случаи удобно рассмотреть, представив $I(t)$ в виде $I(t) = I_0 + i(t)$, где I_0 и $i(t)$ – постоянная и переменная составляющие переменного тока.

Для однократного импульсного нагрева I_0 , $i(t)=i_0$, следовательно, $P_0=i_0^2 R$. Интегрируя (2.7) от 0 до t_u , найдем, что изменение температуры в зонде за время действия импульса t_u равно

$$\Theta_a = (P_0 - \bar{P})t_u / c_p m; \quad \Theta_a = T(t_u) - T(0), \quad (2.8)$$

что является рабочей формулой для нахождения теплоемкости C_p образца. Импульсный метод измерения C_p был предложен в 1918 г. [56].

В настоящее время развиты варианты метода, которые различаются в зависимости от скорости нагрева T'_t и амплитуды Θ_a и поэтому требуют разного аппаратного оформления [57÷61].

Чтобы линеаризовать задачу при синусоидальном нагреве, надо положить $I_0 \ll |i^t|$, где $i^t = i_0 \exp\{i\omega t\}$. Тогда

$$P(t) = P_0 + A \exp\{i\omega t\}; \quad P_0 = I_0^2 R; \quad A = 2I_0 i_0 R, (i^t = i(t))$$

Подставляя это соотношение в (2.7) и учитывая, что $T(t) = \bar{T} + \Theta(t)$, для колебаний температуры $\Theta(t)$ получим:

$$\Theta(t) = \Theta_0 \sin \omega t; \quad \Theta_0 = A / c_p m \omega \quad (2.9)$$

Метод измерения теплоемкости с использованием синусоидального нагрева предложен в [62] и известен как модуляционный метод измерения теплоемкости. Типичные частоты модуляции ω , как правило, лежат в пределах 10÷100 Гц. Условие $I_0 \gg i_0$ ограничивает амплитуду модуляции до величины $\Theta_0 \sim 1 \div 10$ К. В результате скорость нагрева не превосходит $10^2 \div 10^3$ К/с. По сравнению с импульсным методом за счет периодического характера процесса нагрева позволяет достичь меньшей погрешности эксперимента. Особенности метода изложены в [63,64].

Нетрудно видеть, что две не рассматривавшихся до сих пор возможности линеаризации уравнения (2.7) связаны с применением периодического импульсного нагрева. Положив в (2.7) зависимость $P(t)$ из (2.5), получим формулу

$$\Theta_1(t) = \left(2P_0 / c_p m \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \Psi_k}{\pi k \omega_k} \sin(\omega_k t - \Psi_k), \quad (2.10)$$

которая дает представление пульсации температуры в виде ряда гармоник. Амплитуда пульсаций Θ_a может быть получена из (2.10) или рассчитана непосредственно, если вместо зависимости (2.5) использовать (2.4)

$$\Theta_a = \frac{\overline{P}(t_n - t_u)}{c_p m} \quad (2.11)$$

Но $\overline{P} = \gamma P_0$ и, следовательно, формулы (2.11) и (2.8) совпадают. Таким образом, амплитуда пульсаций температуры при периодическом импульсном нагреве определяется импульсной мощностью электрического тока, подводимого к образцу. Средняя температура образца зависит от параметра $\gamma = t_u / t_n$ и может независимо регулироваться в широких пределах за счет измерения соотношения между t_u и t_n .

Другая возможность линеаризации соответствует случаю $I_0 \gg i_0$, где $i(t) = i_0 \sum_{\substack{k=-\infty \\ (k \neq 0)}}^{\infty} \left[\frac{\sin \Psi_k}{\pi k} e^{-i\Psi_k} \right] \exp\{i\omega_k t\}$, приводит к формуле для пульсации температуры:

$$\Theta_2(t) = \frac{4I_0 i_0 R}{c_p m} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \Psi_k}{\pi k \omega_k} \sin(\omega_k t - \Psi_k), \quad (2.12)$$

которая для первой гармоники почти (с точностью до коэффициента нормы) совпадает с (2.9).

Таким образом, можно говорить о двух подходах к линеаризации зависимости $P(t)$. Отношение амплитуд пульсаций, отвечающих разной процедуре линеаризации при фиксированной средней мощности равно

$$\Theta_a / \Theta_a^2 = I_0 / 2i_0 \gg 1.$$

Здесь Θ_a и Θ_a^2 – амплитуды пульсаций температуры из (2.10) и (2.12). Условие $I_0 \gg i_0$ ограничивает амплитуду пульсаций Θ_a^2 на высоких частотах модуляции. При периодическом импульсном нагреве это

ограничение отсутствует. Поэтому амплитуда пульсаций может достигать $\Theta_a \sim 10^2$ К на частотах $10 \div 100$ кГц. В промежуточных случаях $I_0 \sim i_0$ зависимость $\Theta(t)$ лежит между Θ_1 и Θ_2 .

В силу этого в работе исследуется только квазистационарный тепловой режим, соответствующий способу линеаризации (2.10). Видно, что для этого теплового режима с помощью теплоемкости устанавливается связь между импульсными и колебательными характеристиками процесса нагрева. Действительно, значения теплоемкости могут быть выведены из соотношений (2.10) и (2.11):

$$C_p = P_0(1-\gamma)t_u / \Theta_a m; \quad C_p = \left(2P_0 / \Theta_0^k m \right) \frac{\sin \Psi_k}{\pi k \omega_k},$$

где Θ_0^k , а по амплитуде гармоник импульсные характеристики.

На возможность использования периодического импульсного нагрева для измерения теплоемкости было впервые указано в [65].

Однако из-за больших технических трудностей при осуществлении такого нагрева по сравнению с однократным импульсным и синусоидальным исключительное значение получили методы, предложенные в работах [57] и [62]. Возобновление интереса к применению периодического импульсного нагрева связано с появлением устройств, осуществляющих накопления и коммутацию электрической энергии в резонансном режиме, а так же с созданием методов и средств измерения параметров периодического импульсного сигнала [66].

В заключении заметим, что проведенный анализ справедлив, если добавками теплоотдачи при колебаниях температуры и теплопотерями за время t_u можно пренебречь [63,64]. Это требование всегда выполняется для использованных в работе значений t_0 и t_u .

2.1.2. Нестационарный локальный нагрев подложек приповерхностными источниками тепла

Интерес к нестационарному локальному нагреву твердых тел приповерхностными источниками тепла был стимулирован созданием устройств, генерирующих интенсивные электронные и световые пучки. В настоящее время технологии и методы исследования твердых тел, основанные на использовании таких источников, интенсивно развиваются [67÷73].

Для простоты при рассмотрении температурных полей, возникающих при взаимодействии лазерного излучения и электронных пучков высокой интенсивности с твердым телом, ограничимся одномерной постановкой задачи для полубесконечного образца

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; & T = T(t, x); \quad 0 \leq x \leq \infty, \quad t \geq 0 \\ \left[-\lambda T'_x + \sigma_a (T^4 - T_0^4) \right]_{x=0} = q(t) \end{cases} \quad (2.13)$$

Здесь $a = \lambda / C_p \rho$ – коэффициент температуропроводности, T_0 – температура окружающей среды, $q(t) = P(t) / S$ – поглощенная плотность мощности.

Если длительность импульса t_u мала, то при однократном импульсном нагреве теплотериями можно пренебречь, т. е. считать, что $-\lambda T'_x|_{x=0} = q(t)$ и использовать в качестве решения (2.13) формулу

$$T(t, x) = 2q_0 \sqrt{\frac{t}{D}} \operatorname{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{at}} \right), \quad (2.14)$$

где $D = \lambda C_p \rho$ – тепловая активность.

Из (2.14) следует, что скорость нагрева T_t' и амплитудное значение температуры на поверхности $\Theta_a = T(t_u, 0)$ определяется импульсной плотностью мощности q_0 , длительностью импульса и для известных характеристик электронного пучка могут достигать $T_t' \sim 10^8 \div 10^{10} K/c$ и $\Theta_a \sim 10^3 K$ при длительности импульса $t_u \sim 10^{-6} \div 10^{-8} c$.

При нагреве синусоидальным тепловым потоком особый интерес представляет квазистационарный тепловой режим, при котором температура $T(t, x)$ колеблется около среднего значения $\bar{T}(x)$, так как $T(t, x) = \bar{T}(x) + \Theta(t, x)$. Если амплитуда колебаний мала, то, линеаризуя краевое условие $(-\lambda \Theta'_x + d\Theta)|_{x=0} = q_0 \exp\{i\omega t\} - \bar{q}$, $(\alpha, \bar{q} = const)$, можно получить решение тепловой задачи [74]:

$$\Theta(t, 0) = \frac{2\Theta_0}{\pi} \frac{\cos(\omega t + \varphi)}{(h^2 + h\sqrt{2} + 1)^{\frac{1}{2}}}; \quad (2.15)$$

$$\Theta_0 = \frac{q_0}{\alpha}; \quad h = \alpha^{-1} \sqrt{D\omega}; \quad \varphi = \arctg\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{h}\right).$$

Как и для акустической или электромагнитной волны, амплитуда температурной волны экспоненциально уменьшается с расстоянием от поверхности x и, кроме того, возникает характерный, зависящий от x фазовый сдвиг колебаний. Амплитуда колебаний резко уменьшается с увеличением частоты колебаний ω , используемые в эксперименте, как правило, не превосходят $1 \div 10^2$ Гц. При этом амплитуда колебаний имеет порядок $1 \div 10$ К. В отличие от обычных волн средний поток энергии, переносимый температурной волной за период $q = \frac{\lambda}{t_n} \int_0^{t_n} \Theta'_x(t, x) dt$ равен нулю.

Достичь амплитуды и скорости изменения температуры, типичных для импульсного нагрева, и, тем самым, существенно расширить диапазон частот колебаний, можно перейдя от синусоидального нагрева к периодическому импульсному (рис.2.1.в)

$$q(t) = \begin{cases} q_0, & 0 \leq t \leq t_u \\ 0, & t_u < t < t_n \end{cases}, \quad q(t) = q(t + \nu t_n) \quad (\nu = 1, 2, \dots)$$

представляет интерес тот факт, что даже в классических работах [74,75] для описания такого нагрева используют расходящиеся при $t \rightarrow \infty$ решения, полагая в линеаризованном краевом условии

$$(-\lambda \Theta'_x + \alpha \Theta)|_{x=0} = q(t) - \bar{q} \quad (2.16)$$

коэффициент теплопотерь α равен нулю. В результате квазистационарный тепловой режим, возникающий при таком нагреве, выпадает из рассмотрения (см., например, [75÷77]). Поэтому с целью получить предельный переход от периодического импульсного нагрева в (2.14) и (2.15) рассмотрим тепловую задачу с краевыми условиями (2.16) более подробно, проиллюстрировав при этом основные особенности решения.

$$\text{Обозначим } \ell = \lambda/\alpha; \quad a/\ell^2 = \alpha^2 a/\lambda^2 = \omega; \quad \Theta_0 = q_0/\alpha.$$

Тогда ω и ℓ , соответственно, – характерная частота и характерный размер данной задачи. Также положим $\omega t_n = 2\pi N$; $t_u/t_n = \gamma$

Теперь введем безразмерные величины по формулам:

$$y = x/\ell; \quad \tau = \omega t; \quad \nu(\tau, y) = \frac{\Theta\left(\frac{\tau}{\omega}, \ell y\right)}{\Theta_0}$$

Переход к размерным величинам, следовательно, имеет вид:

$$x = \ell y; \quad t = \omega t; \quad \Theta(t, \omega) = \Theta_0 \nu(\omega t, \frac{x}{\ell}) = \Theta_0 \nu(\tau, y) \quad (2.17)$$

По правилам дифференцирования будем иметь:

$$\begin{aligned}\Theta'_t(t, x) &= \Theta_0 \nu'_\tau(\omega t, x/\ell) \cdot \omega \\ \Theta'_x(t, x) &= \Theta_0 \nu'_y(\omega t, x/\ell) \cdot \ell^{-1} \\ \Theta'_{xx}(t, x) &= \Theta_0 \nu''_{yy}(\omega t, x/\ell) \cdot \ell^{-2}.\end{aligned}$$

Подстановка в исходную систему дает

$$\begin{cases} \frac{\partial V}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}; & V = V(\tau, y); & 0 \leq y \leq \infty \\ \left(-\frac{\partial V}{\partial y} + V \right) \Big|_{y=0}^{V(0,y)=0} = \varphi(\tau) \end{cases}, \quad (2.18)$$

где $\varphi(\tau)$ - периодическая функция с периодом $\omega t_n = 2\pi N$, причем на периоде

$$\varphi(\tau) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \tau \leq 2\pi N \\ 0, & 2\pi N < \tau < 2\pi N \end{cases}$$

В задаче (2.18) все переменные и функции безразмерны. Переход к истинным величинам дается формулами (2.17)

Задачу (2.18) будем решать операционным методом, положив

$$\tilde{V}(z, y) = \int_0^\infty V(\tau, y) \exp\{-z\tau\} d\tau.$$

Согласно известным формулам операционного исчисления и формуле для изображения периодического оригинала [78], будем иметь:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \tilde{V}}{dy^2} = z \tilde{V} \\ \left(-\tilde{V}'_y + \tilde{V} \right) \Big|_{y=0} = [1 - \exp\{-2\pi N \gamma z\}] \cdot [z(1 - \exp\{-2\pi N z\})]^{-1}. \end{cases}$$

Из первого уравнения имеем:

$$\tilde{V}(x, y) = c(z) \exp(-y\sqrt{z}) + c_1(z) \exp(-y\sqrt{z}).$$

В задачах для полубесконечного тела условие $\Theta(t, \infty) = 0$ приводит к

$$\tilde{V}(z, \infty) = 0 \Rightarrow c_1(z) \equiv 0.$$

$$\text{Это значит, что } \tilde{V}(z, y) = c(z) \exp(-y\sqrt{z}),$$

$$\text{откуда } \left(-\tilde{V}'_y + \tilde{V} \right) = c(z) \left[\sqrt{z} \exp(-y\sqrt{z}) + \exp(-y\sqrt{z}) \right].$$

В силу краевого условия

$$c(z) = \frac{1}{1 - \sqrt{z}} \cdot \frac{1}{z} \cdot \frac{1 - \exp\{-2\pi N \gamma z\}}{1 - \exp\{-2\pi N z\}}. \quad (2.19)$$

По формуле обращения Лапласа

$$V(\tau, y) = \frac{1}{2\pi i} \int_{p_0 - i\infty}^{p_0 + i\infty} c(z) \exp\{-y\sqrt{z} + z\tau\} dz, \quad (p_0 > 0) \quad (2.20)$$

где функция $c(z)$ определена формулой (2.19). Подынтегральная функция $c(z)$ имеет полюсы второго порядка в точках, где $(1 - \exp\{-2\pi N z\}) = 0$, кроме $z=0$ (точка ветвления). Отсюда:

$$z_k = \frac{ik}{N}, \quad (k = \pm 1; \pm 2; \dots).$$

В этих точках вычеты для подынтегральной функции в формуле (2.20) имеют вид

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}_{z=z_k} c(z) \exp(-y\sqrt{z} + z\tau) &= \exp(-y\sqrt{z_k} + z_k \tau) \operatorname{Res}_{z=z_k} c(z) = \\ &= \frac{\exp(-y\sqrt{z_k} + z_k \tau)}{z_k (1 + \sqrt{z_k})} \cdot \frac{1 - \exp\{-2\pi N \gamma z\}}{[1 - \exp\{-2\pi N z\}]'_z} \Big|_{z=z_k}. \end{aligned}$$

В силу выбора регулярной ветви,

$$\sqrt{z_k} = \begin{cases} \left(\frac{|k|}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(i\pi/4), & k > 0 \\ \left(\frac{|k|}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-i\pi/4), & k < 0 \end{cases}.$$

Учитывая эти выражения для подынтегральной функции в формуле (2.20),

$$H(z) = c(z) \exp(-y\sqrt{z} + z\tau) \quad \text{найдем}$$

$$\begin{aligned} Res_{z=z_k} H(z) + Res_{z=z_k} H(z) &= 2 \operatorname{Re} \left[Res_{z=z_k} H(z) \right] = \\ &= 2 \operatorname{Re} \left[\exp \left(-y \sqrt{\frac{k}{N}} e^{\frac{i\pi}{4}} + ik \frac{\tau}{N} \right) \cdot \frac{1 - \exp \{ -2\pi i \gamma k \}}{2\pi i k \left(1 + \sqrt{\frac{k}{N}} \exp \left\{ \frac{i\pi}{4} \right\} \right)} \right] = \\ &= \left[\frac{\exp(-y\sqrt{k/2N})}{\left(1 + \sqrt{\frac{2k}{N}} + \frac{k}{N} \right)} \right] \cdot \operatorname{Im} \left\{ \left[1 + \sqrt{\frac{k}{N}} \exp \left(-\frac{i\pi}{4} \right) \right] \cdot \right. \\ &\quad \cdot \left. \left[\exp i \left(\frac{k}{N} \tau - y \sqrt{\frac{k}{2N}} \right) - \exp i \left(\frac{k}{N} \tau - y \sqrt{\frac{k}{2N}} - 2\pi k \gamma \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Здесь Im вместо Re за счет множителя i^{-1} . Вычисляя мнимую часть, окончательно получим:

$$\begin{aligned} Res_{z=z_k} H(z) + Res_{z=z_k} H(z) &= \frac{\sin \pi k \gamma \exp \left(-y \sqrt{\frac{k}{2N}} \right)}{\pi k \left(1 + \sqrt{\frac{2k}{N}} + \frac{k}{N} \right)} \cdot \\ &\cdot \left[\cos \left(\frac{k}{N} \tau - y \sqrt{\frac{k}{2N}} - \pi k \gamma \right) + \sqrt{\frac{k}{N}} \cos \left(\frac{k}{N} \tau - y \sqrt{\frac{k}{2N}} - \pi k \gamma - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \end{aligned}$$

Используя для вычисления интеграла (2.20) теорему о вычетах и переходя к размерным величинам, запишем окончательное решение в виде

$$\Theta(t, x) = \frac{2\Theta_0}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-x\sqrt{\frac{\omega_k}{2a}}} \frac{\sin \psi_k}{\kappa} \frac{\sin(\omega_k t - \varphi_k)}{(h^2 + h_k \sqrt{2} + 1)^{1/2}}, \quad (2.21)$$

где $\omega_k = 2\pi\kappa/t_n$; $\psi_k = \pi\kappa\gamma$; $h_k = \alpha^{-1}\sqrt{D\omega_k}$;

$$\varphi_k = \psi_k + x\sqrt{\frac{\omega_k}{2a}} - \arctg\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{h_k}\right).$$

Из полученного решения следует, что с ростом x у периодической функции $\Theta(t, x)$ амплитуда гармоник уменьшается, как $\exp\left(-x\sqrt{\frac{\omega_k}{2a}}\right)$,

и, за счет подавления высших гармоник, появляются «длинные» биения. Выражение для первой гармоники $k=1$ при $x=0$ имеет вид:

$$\Theta(t, 0) = \frac{2\Theta_0}{\pi} \frac{\sin \pi\gamma}{\sqrt{h^2 + h\sqrt{2} + 1}} \sin(\omega t - \pi\gamma + \delta), \quad (2.22)$$

где $\delta = \arctg\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{h}\right)$.

При $t_u = \frac{t_n}{2}$ и $x=0$ оно совпадает с формулой (2.15), полученной для синусоидального нагрева. В формуле (2.22) для большинства материалов в реальных условиях эксперимента $h \gg 1$ и, следовательно,

$$\Theta(t, 0) = \left(\frac{2q_0}{\pi\sqrt{D\omega}} \right) \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right). \quad (2.23)$$

Положив в (2.23) $\Theta_0 = \frac{2q_0}{\pi\sqrt{D\omega}}$, получим зависимость для случая, когда температура на поверхности задается гармонической функцией времени. В формулу не входят теплопотери образца, а фазовый сдвиг и амплитуда первой гармоники не зависят от способа задания граничных условий.

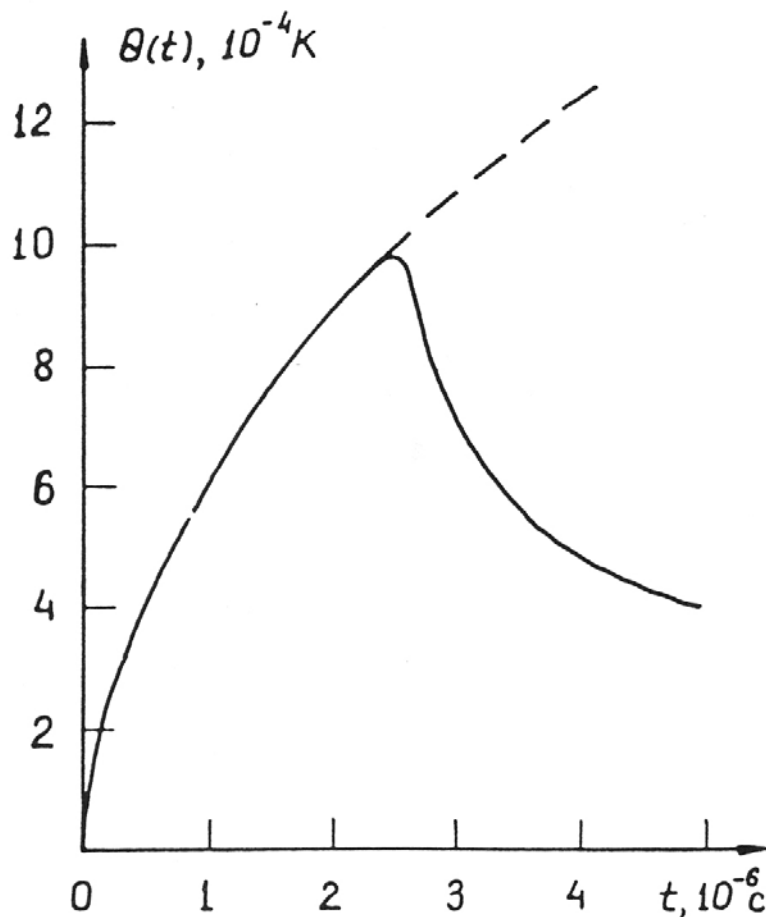


Рис. 2.2. Форма пульсаций температуры на поверхности полуограниченного вольфрамового образца.

На рис. (2.2) приведена форма пульсаций температуры в интервале $0 \div 2t_u$ на поверхности $x=0$, рассчитанная по формуле (2.21) для вольфрамового образца при $t_u=2,5$ мкс, $t_n=100$ мкс. Средняя температура на поверхности $x=0$ принималась равной $\bar{T} = 1600 K$.

Пунктирная кривая соответствует рассчитанной по формуле для однократного импульсного нагрева (2.14). При расчете использовались значения теплофизических констант $\lambda=1,02$ Вт/см·К, $\alpha=0,318$ см²/с и $C_p=0,168$ Дж/К [79].

Видно, что форма переднего фронта совпадает для различных способов расчета. В дальнейшем всегда, когда это совпадение

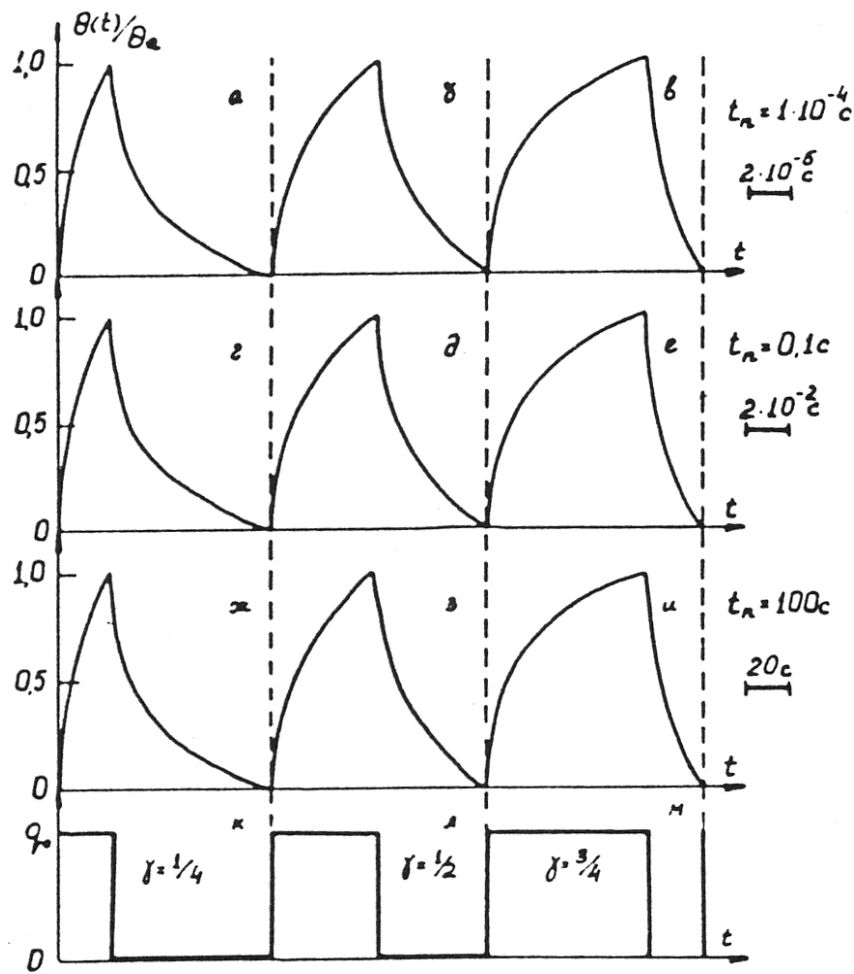


Рис. 2.3. Характер пульсаций температуры на поверхности полуограниченного образца для трех значений

$$\gamma = \frac{t_u}{t_n} = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \text{ и } t_n = 10^{-4} \text{ с; } 0,1 \text{ с и } 100 \text{ с}$$

соблюдается, будем говорить о возникновении квазистационарного периодического режима нагрева. Как видно из рис. 2.3, для полубесконечного образца характер пульсаций температуры не меняется в широком диапазоне длительностей и частот следования импульсов.

В образцах конечной толщины ℓ , чтобы удовлетворить балансу между подводимой мощностью и теплотерями, требуется более жесткие условия, и характер пульсаций значительно меняется в зависимости от

соотношения ℓ и t_n . Как следует из формулы (2.14), на поверхности $x=0$ зависимость температуры от времени имеет вид $T(t,0) = 2q_0 \sqrt{t/\pi D}$, т.е. должна спрямляться в координатах $T(t) - \sqrt{t}$.

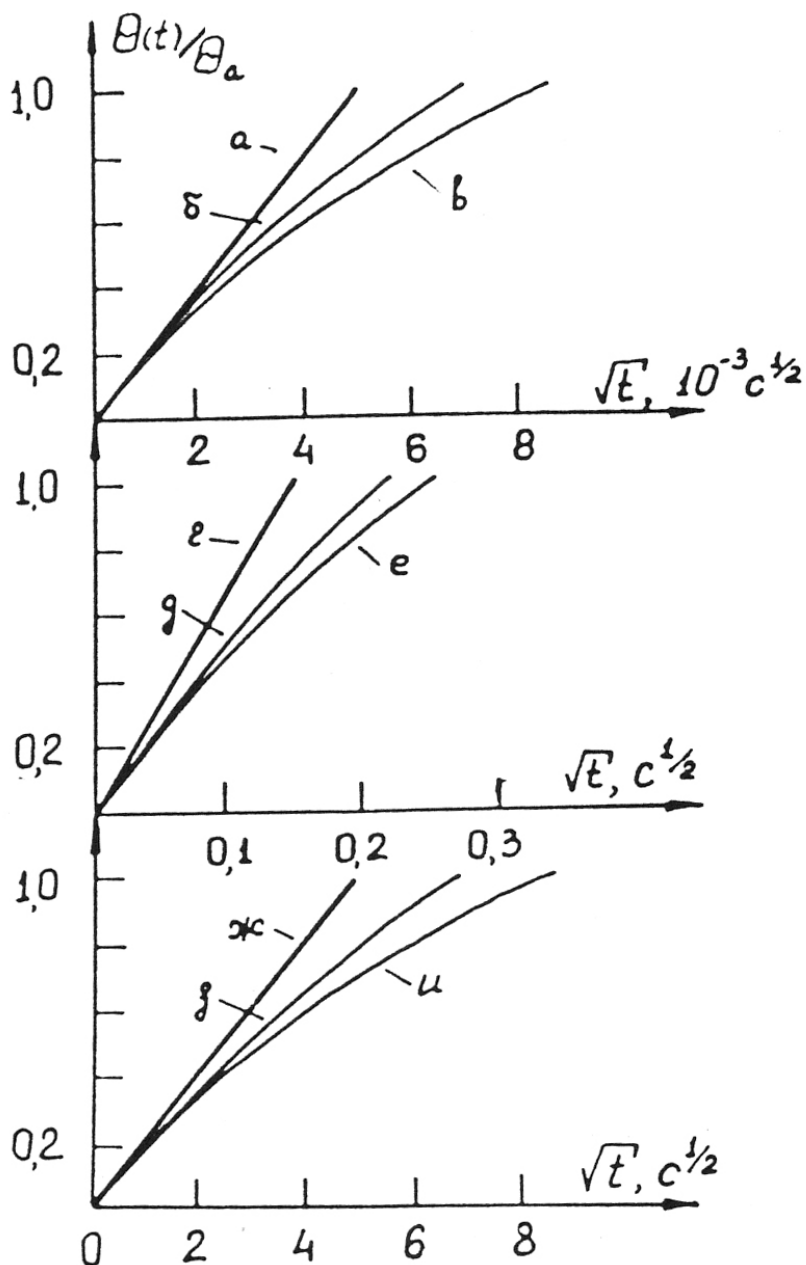


Рис. 2.4. Спрявление формы пульсаций температуры на стадии нагрева в координатах $\frac{\Theta(t)}{\Theta_a} - \sqrt{t}$ для значений γ и t_n , приведенных на рис. 2.3.

Из рис. 2.4, построенного с использованием кривых $\Theta(t)$ рис.2.3, видно, что спрямление формы пульсаций температуры в исследованном диапазоне изменения периода следования импульсов t_n наблюдается для значений $\gamma \leq 0,25$ и не зависит от t_n , т. е. при $t_u \leq 0,25t_n$ нагрев носит периодический импульсный характер. Рис.2.5 иллюстрирует переход от периодического импульсного к колебательному характеру нагрева при увеличении расстояния x от поверхности образца. Видно, что при $x \neq 0$ возникает временной сдвиг начала пульсаций относительно исходного возмущения, а форма пульсаций стремится к синусоидальной.

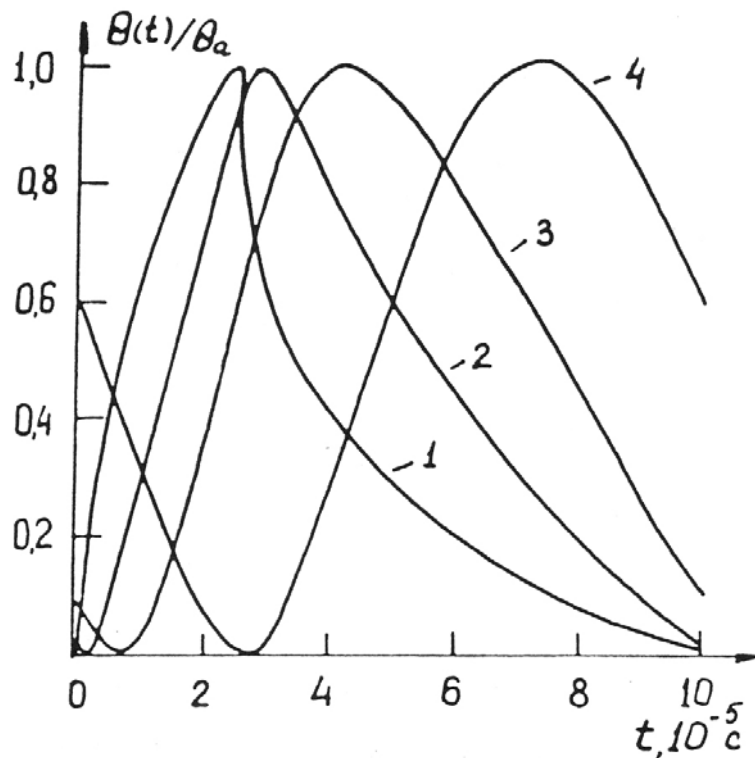


Рис. 2.5. Изменение формы пульсаций температуры по глубине полуограниченного образца: 1 – 0 мкм; 2 – 25 мкм; 3 – 50 мкм; 4 – 100 мкм. Длительность импульсов $t_u = 25$ мкс; период следования импульсов $t_n = 100$ мкс; средняя температура образца $\bar{T} = 1600$ К; материал образца – вольфрам.

Согласно графикам рисунка 2.6, амплитуда пульсаций температуры Θ_a (кривая 3) и амплитуда первой гармоники (кривая 2) изменяются по глубине образца более плавно, чем температура в момент времени достижения максимума $t = t(\Theta_a)$, посчитанная по формуле (2.14). Иными словами, однократный импульс затухает по глубине образца несколько быстрее, чем периодический. Качественно этот результат можно предвидеть заранее.

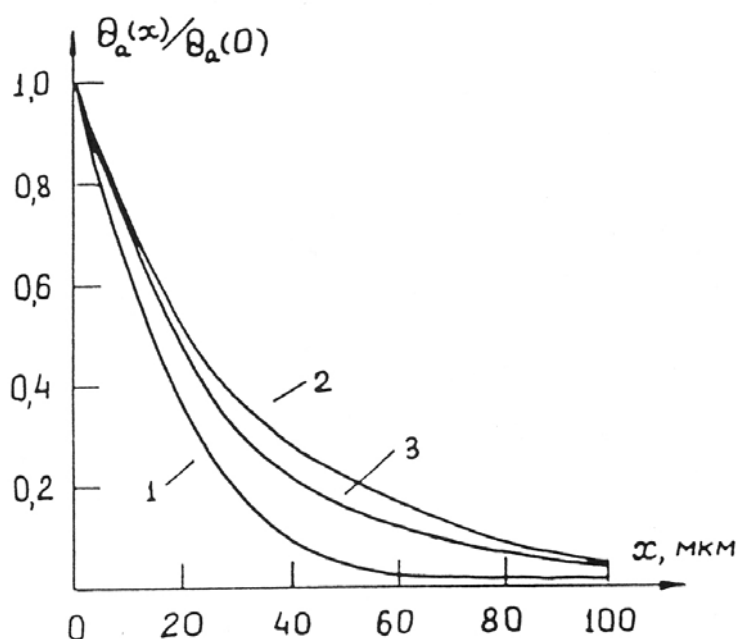


Рис. 2.6. Изменение амплитуды пульсаций $\Theta_a(x)$ по глубине полуограниченного образца (кривая 3). Кривая нормирована на значение Θ_a при $x=0$. Для сравнения на рисунке приведена нормированная кривая изменения по глубине амплитуды первой гармоники (кривая 2) и температуры (кривая 1), рассчитанной по формуле (2.2.14) для однократного импульсного нагрева при значениях $t = t(\Theta(x))$. $t_u=25$ мкс; $t_n=10$ мкс; $\bar{T}=1600$ К; материал образца – вольфрам

Действительно, грубо приближенно однократный импульс затухает с расстоянием как $\exp(-bx^2)$, а температурная волна как $\exp(-b'x^2)$. Здесь b и b' - константы. Коэффициент затухания периодического импульса должен иметь промежуточное значение между двумя крайними.

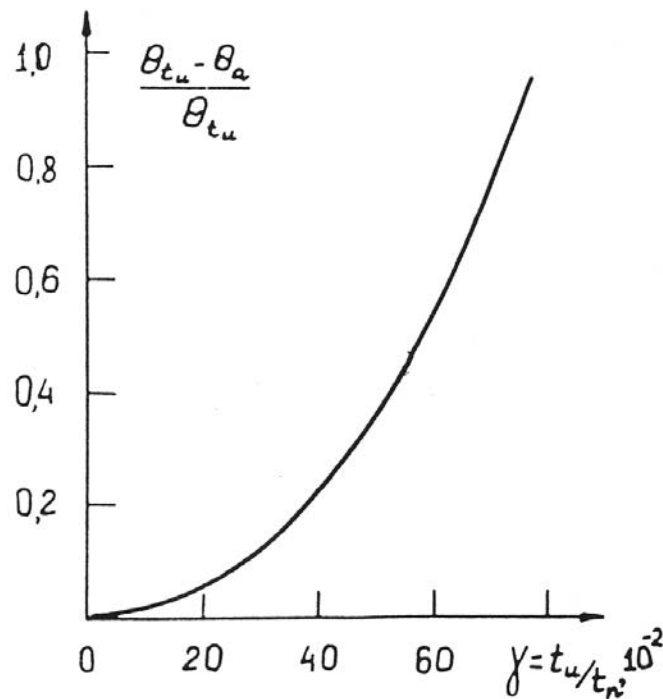


Рис. 2.7. Относительное изменение амплитуд пульсаций на поверхности $x=0$ по сравнению с рассчитанными для однократного импульсного нагрева в зависимости от параметра $\gamma = t_u / t_n$. Период следования импульсов $t_n = 100 \text{ мкс}$; средняя температура образца $\bar{T} = 1600 \text{ К}$; материал образца – вольфрам. Θ_{t_u} - значение температуры, рассчитанное в момент окончания действия импульса по формуле (2.14), $\Theta_a = \Theta_a(t_u)$ - амплитуда пульсаций температуры, рассчитанная по формуле (2.21)

Относительное изменение амплитуды пульсаций на поверхности $x=0$ по сравнению с рассчитанной по формуле (2.14) для однократного импульсного нагрева в зависимости от коэффициента заполнения γ при фиксированном значении $t_n=100$ мкс приведено на рис.2.7. Согласно рисунку, различие проявляется при $t_u \geq 10$ мкс, причем амплитуда пульсаций уменьшается с ростом γ .

В связи с этим представляет интерес рассмотреть различия в способах описания периодического импульсного нагрева, развиваемого в данной монографии и предложенного в [55, 75÷77, 80]. В этих работах в краевом условии (2.16) пренебрегалось теплопотерями на излучение с поверхности образца α . Решение задачи в интервале $0 \leq t \leq t_u$ сводилось к решению задачи для непрерывного источника тепла интенсивностью q_0 , а в интервале $t_u < t < t_n$ строилось с использованием фиктивного стока той же интенсивности, сдвинутого относительно непрерывного источника на величину t_u : $T(t, x) = U(t, x) - U(t - t_u, x)$, где U – распределение температуры от однократного импульсного источника.

Такой подход был использован в [76] при исследовании начальной стадии импульсно-периодического нагрева, когда число импульсов еще сравнительно невелико. Было показано [76,77], что гладкая часть решения совпадает с решением задачи о нагреве непрерывным источником с интенсивностью $\bar{q} = \gamma q_0$, т. е. стационарная часть решения отсутствует. Чтобы разделить стационарную и осциллирующую части решения при описании установившегося квазистационарного режима, необходимо учесть теплопотери с поверхности образца α . Однако, при $h > 1$ влияние теплопотерь на форму пульсаций весьма мало и вместо (2.21) с хорошим приближением можно использовать выражение ($x = 0$):

$$\Theta(t,0) = \frac{2q_0}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \psi_k}{k \sqrt{D \omega_k}} \sin \left(\omega_k t - \psi_k + \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.24)$$

Сравним (2.24) с выражением для пульсаций температуры при $x = 0$ [77], полученным с использованием «импульсного» подхода,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Theta_0^{\Pi} \left[(1-\gamma) \sqrt{t/t_n} - I(\gamma, t) / \sqrt{\pi} \right], & 0 \leq t \leq t_u, \\ \Theta_0^{\Pi} \left[(1-\gamma) \sqrt{t/t_n} - \sqrt{t/t_n - \gamma} - I(\gamma, t) / \sqrt{\pi} \right], & t_u \leq t \leq t_n, \end{array} \right. \quad (2.25)$$

где
$$I(\gamma, t) = \int_0^{\infty} e^{\frac{t}{t_n} \xi^2} \frac{[(1-\gamma)e^{-\xi^2} - \exp(\gamma-1)\xi^2 + \gamma]}{\xi^2 [1 - \exp(-\xi^2)]} d\xi.$$

Видно, что зависимость $C_k \approx K^{-3/2}$ коэффициентов Фурье разложения функции $\Theta(t,0)$ в (2.24) никак не следует из (2.25). Для иллюстрации области применимости двух подходов на рис. 2.8 приведена экспериментальная зависимость средней температуры в зоне нагрева $\bar{T}(t)$ от времени при установлении описанного квазистационарного теплового режима с $\bar{T} = 1600K$.

Начальная температура образца равна $T_0 = 293K$. Видно, что выход на квазистационарный режим протекает в три стадии. На начальной стадии $0 \leq t \leq 0,2t_c$ средняя температура в пятне нагрева $\bar{T} - T_0$ растет пропорционально $\sqrt{t}$, при этом форма пульсаций хорошо описывается в рамках линейной модели [76,77]. Здесь $t_c \approx 6,3 \cdot 10^2$ с – время выхода на

квазистационарный режим. Способу линеаризации, рассматриваемому в работе, соответствует третья стадия нагрева $0,7t_c \leq t \leq t_c$. На этой стадии разница между стационарной и средней температурой в зоне нагрева $\bar{T} - \bar{T}(t)$ уменьшается как $t^{-3/2}$, а зависимость $\Theta(t,0)$ описывается формулой (2.24).

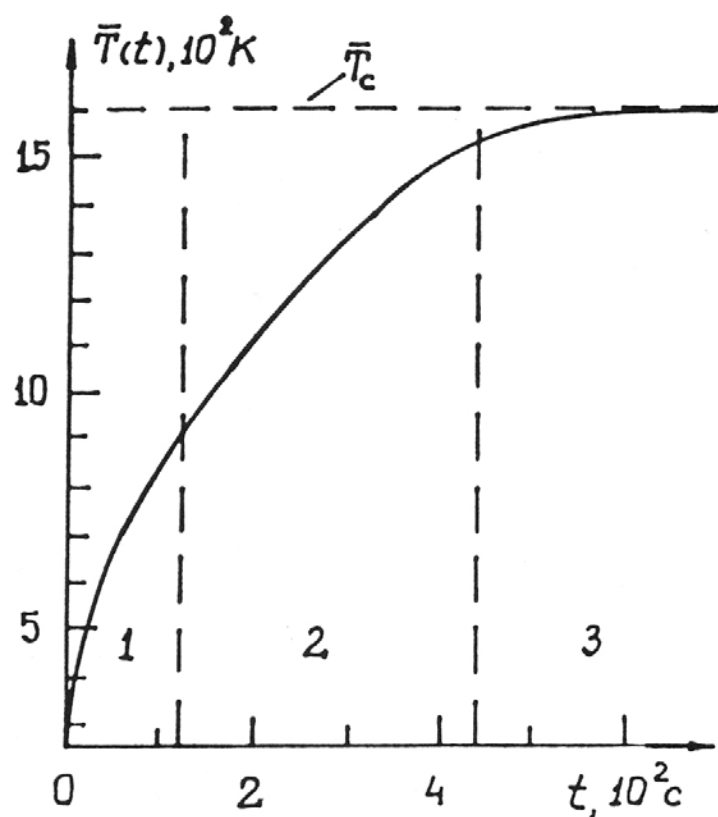


Рис. 2.8. Кинетика установления квазистационарного теплового режима при периодическом импульсном нагреве. $t_u = 1,6$ мкс; $t_n = 100$ мкс; $\bar{T} = 1600$ К; $T_0 = 293$ К. Области 1 соответствует стадия нагрева, на которой теплотериями можно пренебречь. В области 3 потери можно линеаризовать. В переходной области 2 проявляется нелинейный характер нагрева.

На второй стадии $0,2t_c \leq t \leq 0,7t_c$ теплотерями нельзя пренебрегать и они не могут быть линеаризованы, а для нахождения формы пульсаций необходимо решать уравнение теплопроводности с нелинейными краевыми условиями. Рис. 2.9 иллюстрирует различие между «импульсным» и «волновым» подходами к описанию периодического импульсного нагрева при различных значениях коэффициента заполнения γ .

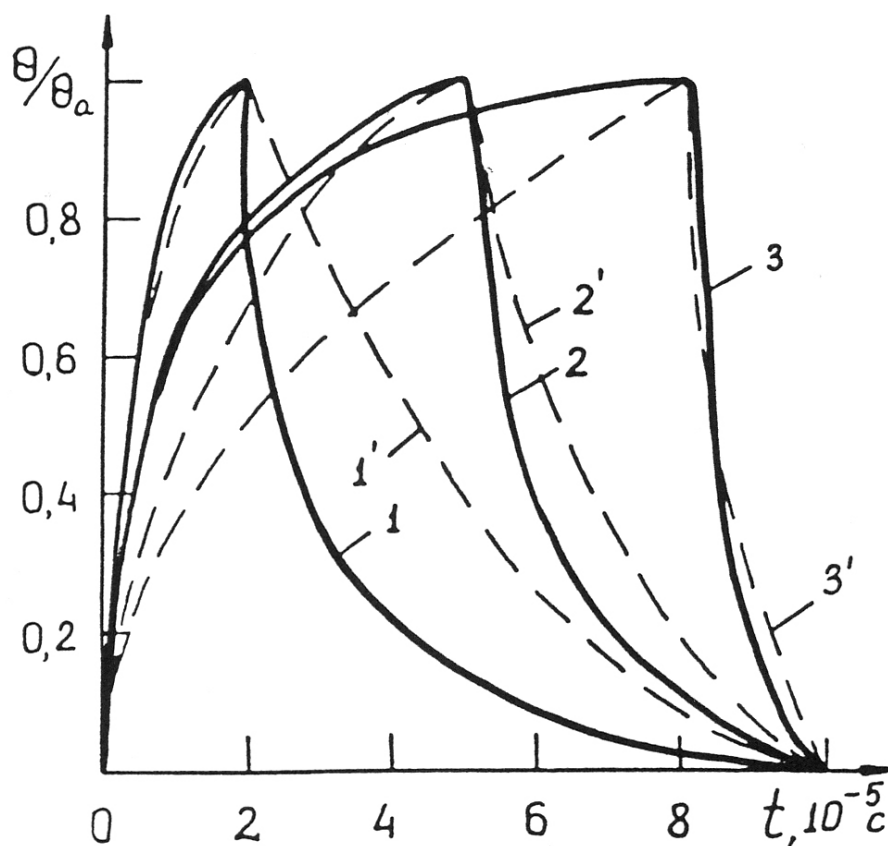


Рис. 2.9. Форма пульсаций температуры, рассчитанная исходя из импульсных (пунктирные кривые) и волновых (сплошные кривые) представлений о процессе нагрева при различных значениях коэффициента заполнения γ . $t_n = 100$ мкс; $\bar{T} = 1600$ К, вольфрам.
1 - $\gamma = 0,2$; 2; 2 - $\gamma = 0,5$; 3; 3 - $\gamma = 0,8$.

Аналогично, как и для проволочных образцов, можно установить связь между импульсными и волновыми характеристиками нагрева. Согласно рис. 2.3 и 2.4, при $\gamma \leq 0,25$ амплитуда пульсаций температуры на поверхности $x = 0$ совпадает с рассчитанной для однократного импульса

$$\Theta_a = T(t_u, 0) = 2q_0 \sqrt{t_u / \pi D}.$$

С другой стороны, из (2.24) следует выражение для амплитуды k -той гармоники $\Theta_0^k = 2q_0 \left(\frac{\sin \psi_k}{\pi k \sqrt{D \omega_k}} \right)$.

Приравняв значения D в этих выражениях, получим соотношение:

$$\frac{\Theta_a}{\sqrt{t_u / \pi}} = \Theta_0^k \left(\frac{\pi k \sqrt{\omega_k}}{\sin \psi_k} \right) \quad (2.26),$$

которое можно рассматривать как критерий установления квазистационарного периодического импульсного теплового режима в полуограниченных телах.

В известном смысле, пульсации температуры, удовлетворяющие условию (2.26), можно рассматривать как своеобразный физический объект, у которого одновременно проявляются импульсные и волновые свойства. У него изменение температуры на стадии нагрева описывается формулой для однократного импульса (2.14). Однако, в отличие от однократного импульса пульсации температуры, как и температурные волны, не переносят энергии, т.е. тепловой поток за период равен нулю:

$$q = -\frac{\lambda}{t_n} \int_0^{t_n} \Theta'_x(t, x) dt = 0, \quad \text{а} \quad \text{средний} \quad \text{тепловой} \quad \text{поток}$$

$\bar{q} = \left[-\lambda \bar{T}'_x + \sigma \varepsilon (\bar{T}^4 - T_0^4) \right]_{x=0}$ определяется градиентом средней температуры $\bar{T}'_x$ и теплопотерями на излучение с поверхности образца.

Кроме того, при $x > 0$ возникает фазовый сдвиг пульсаций, обусловленный их конечной скоростью распространения (рис.2.5).

Анализ показывает, что квазистационарный периодический импульсный тепловой режим существует в достаточно узком диапазоне изменения параметров процесса нагрева, а для его обнаружения необходимо исследовать решения вида (2.21).

2.2. Корпускулярно-волновые аспекты полевого взаимодействия в кристаллах

Подобно тому, как термин «фотон» описывает корпускулярный аспект электромагнитного поля в вакууме, термины «фонон», «магнон», «плазмон», «полярон» и «экситон» описывают некоторые квантовые поля в кристалле. Фононы связаны с упругими возбуждениями, в частности акустические фононы соответствуют обычным упругим волнам. Магноны - это элементарные возбуждения в системе электронных спинов, связанных между собой обменными силами. Плазмоны - коллективные кулоновские возбуждения электронного газа в металлах. Экситоны - нейтральные квазичастицы, связанные с полем диэлектрической поляризации, а поляроны - заряженные квазичастицы, связанные с полем поляризации (обычно в ионных кристаллах) [81].

Более подробно остановимся на электрон-фононном взаимодействии, так как в кристаллах средняя длина свободного пробега носителя (электрона) определяется рассеянием на фононах и примесях. Согласно молекулярно-кинетической теории газов [82] средняя длина свободного пробега молекул определяется соотношением:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}, \quad (2.26)$$

где k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; d - диаметр молекулы; P - давление.

Результаты экспериментов [83] свидетельствуют, что зависимость средней длины свободного пробега от энергии электронов имеет минимум, расположенный вблизи 50÷100эВ и до некоторой степени не зависит от вещества, в котором движутся электроны. При каждом акте рассеяния носителя фононом с частотой ω происходит обмен энергией $\hbar\omega$. Столкновения с примесями обычно считаются упругими, хотя электрон может претерпеть и неупругое рассеяние.

Каждый электрон имеет среднюю энергию $\frac{3}{2}kT$ и, следовательно, волновой вектор $(3mkT)^{1/2} / \hbar$. Как отмечают Мотт Н. и Дэвис Э. в [84], в отсутствие многодолинной структуры фононы с таким волновым вектором участвуют в рассеянии, причем энергия фононов мала по сравнению с kT . Вероятность рассеяния электрона в единицу времени равна $(2\pi / \hbar) \langle H \rangle^2 N(E)$, где $\langle H \rangle$ - матричный элемент электрон-фоонного взаимодействия, $N(E)$ - плотность электронных состояний.

Чтобы получить H , рассмотрим фононы в образце с объемом Ω и плотностью ρ_0 . Уравнение Шредингера для нормальной моды с волновым числом q имеет вид

$$\frac{d^2\Phi}{dX^2} + \frac{2\rho_0\Omega}{\hbar^2 q^2} \left(E - \frac{1}{2} \Omega \rho_0 s^2 X^2 \right) = 0, \quad (2.27)$$

где X - безразмерная деформация, $\Phi(X)$ — осцилляторная волновая функция, s - скорость звука.

Взаимодействие между электроном и фононом можно записать в виде $X E_1 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$, где E_1 - деформационный потенциал. Матричные элементы X для процессов с поглощением или испусканием фонона соответственно равны

$$|X_{n,n+1}|^2 = \frac{\hbar q}{2\rho_0\Omega s} \left\{ \frac{n_q}{n_q + 1} \right\}, \quad (2.28)$$

где n_q - число фононов в начальном состоянии, которое определяется формулой

$$n_q = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right\}^{-1}. \quad (2.29)$$

Член $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$ обеспечивает равенство q изменению волнового числа электронов, которое мало. Для величины $\hbar\omega$ положим $\omega = qs$, после чего из (2.29) следует:

$$n_q = \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{kT}{\hbar sq}. \quad (2.30)$$

В результате видно, что q сокращается в (2.28) и величина $|X|^2$ пропорциональна T . Плотность электронных состояний пропорциональна $\sqrt{E}$ и, таким образом, для занятых состояний пропорциональна $\sqrt{T}$; поэтому, если τ - время между столкновениями, величина $1/\tau$ пропорциональна $\sqrt{T}$.

Большое значение имеет скорость потерь энергии в результате столкновений с фононами. В кристалле она равна $\hbar\omega/\tau$, где $1/\tau$ - разность вероятностей в единицу времени для процессов с испусканием и поглощением фононов. Согласно (2.28) эта разность равна

$\frac{2\pi}{\hbar} \hbar\omega E_1^2 \frac{\hbar q}{\rho_0 s} N(E)$, где объем $\Omega = 1$, а q представим в виде ω/s . Тогда это

выражение сводится к $E_1^2 N(E) \frac{2\pi\hbar\omega^2}{\rho_0 s^2}$. Здесь ω - максимальная частота

фонона, который может взаимодействовать с электроном с энергией E , так что $\omega/s = \sqrt{2mE}/\hbar$.

Окончательно

$$1/\tau = 4\pi E_1^2 N(E) mE/\hbar \rho_0 \sim E^{3/2} \sim T^{3/2}, \quad (2.31)$$

где T - температура электронов.

Для аморфных полупроводников и неупорядоченных систем, таких как поверхность алмазоподобных тонких пленок, общая теория была дана в работе [85], где использована модель случайных фаз.

В этой модели не действуют правила отбора; электрон может отдать энергию любому фотону, причем ω равна средней частоте фонона ω_0 . Таким образом, если M - масса атома, скорость потерь энергии равна $\hbar\omega_0^2 \left\{ \frac{2\pi E_1^2 N_0(E)}{Ms^2} \right\}$, где N_0 - плотность электронных состояний на один атом подложки. Член в скобках содержит только электронные энергии и, вероятно, близок к единице, исключая область энергий вблизи дна зоны, где $N_0(E)$ мала. Если этот член много больше единицы, то теория возмущений неприменима. Решение для случая сильной связи было дано в [86]; оно справедливо для скорости потерь энергии в Al_2O_3 в котором она много больше $\hbar\omega_0^2$.

Уравнение для скорости потерь энергии справедливо, когда уровень энергии пересекает край подвижности E_c и электроны из «протяженных» состояний переходят в локализованные.

2.3. Получение атомарно чистой поверхности и оценка скорости адсорбции

Если каким либо способом получена атомарно чистая поверхность для исследования, то адсорбция остаточных газов в камере высокого вакуума будет приводить за время сравнимым с длительностью эксперимента к существенным изменениям состояния поверхности. Скорость поступления частиц на поверхность определяется соотношением [87]:

$$r = P \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T m}}, \quad (2.32)$$

где P – давление газовой фазы у поверхности; m – масса молекулы.

Для практических расчетов формулу (2.32) удобно представить в ином виде, где давление выражается в миллиметрах ртутного столба, а масса молекулы заменяется ее молекулярной массой M :

$$r = \frac{3,51 \cdot 10^{22} P}{\sqrt{TM}}, \quad (2.33)$$

здесь скорость поступления имеет размерность молекула/(см²·с).

Используя соотношение (2.33), можно вычислить время образования монослоя в предположении, что поверхностная плотность атомов в завершенном поверхностном слое составляет приблизительно 10^{15} атомов на квадратный сантиметр, и все молекулы, поступившие на поверхность, остаются на ней (коэффициент прилипания равен единице).

Поскольку реальный коэффициент прилипания молекул к поверхности значительно меньше единицы, то время образования монослоя значительно больше.

Для сохранения атомарно чистой поверхности в процессе эксперимента необходимо поддерживать вакуум $10^{-9} \div 10^{-10}$ Торр.

Для получения достоверных сведений об элементном составе, химических связях и структуре поверхности необходимо в условиях сверхвысокого вакуума очистить исследуемую поверхность от примесных атомов. В настоящее время при очистке *in situ* наибольшее распространение получили следующие три основных способа:

- 1) скел в сверхвысоком вакууме;
- 2) нагрев в сверхвысоком вакууме;
- 3) бомбардировка ионами инертных газов (ионное травление).

Метод нагрева в сверхвысоком вакууме связан с возрастанием скорости десорбции поверхностных атомов с увеличением температуры образца. Эффективность этого метода определяется соотношением между энергией связи адсорбата с поверхностью и энергией теплового движения поверхностных атомов. Температура (в Кельвинах), при которой происходит интенсивная десорбция примесных атомов с поверхностей металлов, может быть оценена по формуле [88]:

$$T \approx 20 \cdot \Delta H, \quad (2.34)$$

где ΔH – энергия связи (в ккал/моль) слоя атомов газа, адсорбированного на поверхности данного металла (теплота адсорбции).

Недостатком метода бомбардировки ионами инертных газов является сильное повреждение поверхности.

Квазистационарный тепловой режим, возникающий при периодическом импульсном нагреве зондов СТМ в виде тонких металлических проволочек, по сравнению с импульсным и синусоидальным имеет дополнительную степень свободы – коэффициент заполнения γ , позволяющий независимо менять амплитуду пульсаций и среднюю температуру образца.

Малые возмущения стационарного температурного поля на подложке или температуры проволочного образца, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, могут быть представлены в виде суперпозиции температурных волн или колебаний.

При определенном соотношении между длительностью и периодом следования импульсов проявляется двойственный характер нагрева, при котором квазистационарный тепловой режим может быть описан, исходя из импульсных или волновых (колебательных) представлений. Связь между двумя представлениями дается с помощью теплофизического свойства – теплоемкости, тепловой активности или теплопроводности.

Зависимость средней длины свободного пробега от энергии электронов имеет минимум, расположенный вблизи 50÷100 эВ и до некоторой степени не зависит от вещества, в котором движутся электроны.

Для сохранения атомарно чистой поверхности в процессе эксперимента необходимо поддерживать вакуум $10^{-9} \div 10^{-10}$ Торр.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ НАНООБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

3.1. Экспериментальное оборудование и методика формирования нанобъектов

Модификация поверхности образцов тонких пленок α -СН была осуществлена в нанотехнологической установке «Луч-2» (производство Института Нанотехнологий Международного Фонда Конверсии), специально разработанной для проведения нанотехнологических операций в химически активных газовой-паровых средах [105].

Установка предназначена для разработки нанотехнологий, создания объектов нанометровых размеров, а также неразрушающего исследования поверхностей методами туннельной микроскопии и спектроскопии.

Нанотехнологические процессы в установке осуществляются за счет инъекции технологических газов (жидкостей) и создания полей сверхвысокой напряженности между зондом и образцом.

При этом в зависимости от цели производится фиксация и перемещение объектов нанометрового диапазона, полимеризация, осаждение, травление. В результате в установке могут изготавливаться объекты с двумерной поверхностной, тонкопленочной или трехмерной структурой.

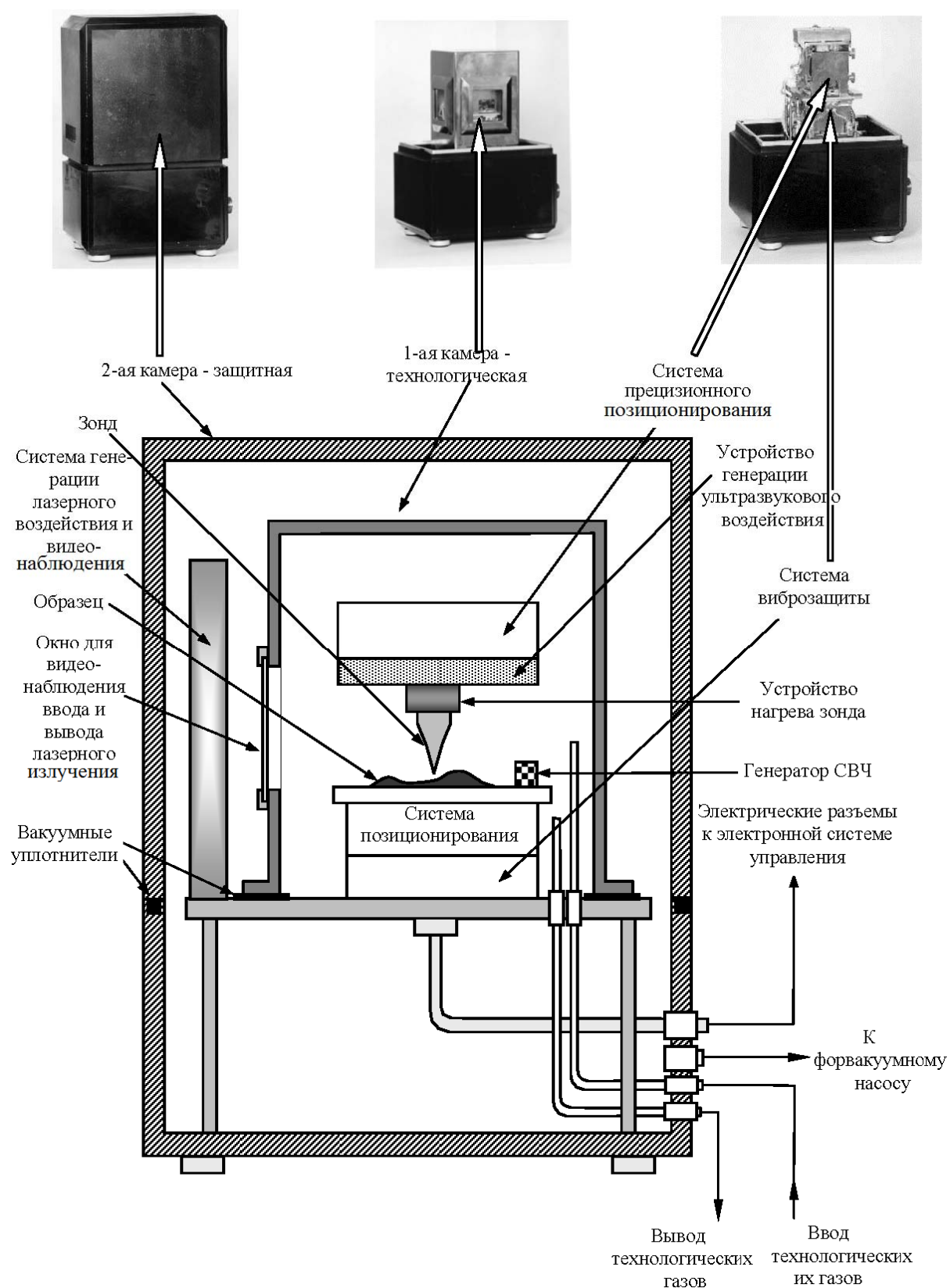


Рис. 3.1. Блок-схема технологического модуля

На рис. 3.1 представлен технологический модуль установки «Луч-2», который содержит герметизированную технологическую камеру с системой прецизионного позиционирования, блоком ввода-вывода технологических газов (жидкостей), систему защиты от внешних сейсмических и акустических воздействий. Имеет разъемы для соединения с системой управления и резервуарами газов (жидкостей).

Модуль рекомендуется размещать в вытяжном шкафу, расположенном в месте минимальных производственных (сейсмических и акустических) шумов.

Созданы различные варианты технологических модулей: с внутренним хранением технологических газов, миниреакторы для работы с малыми технологическими объемами

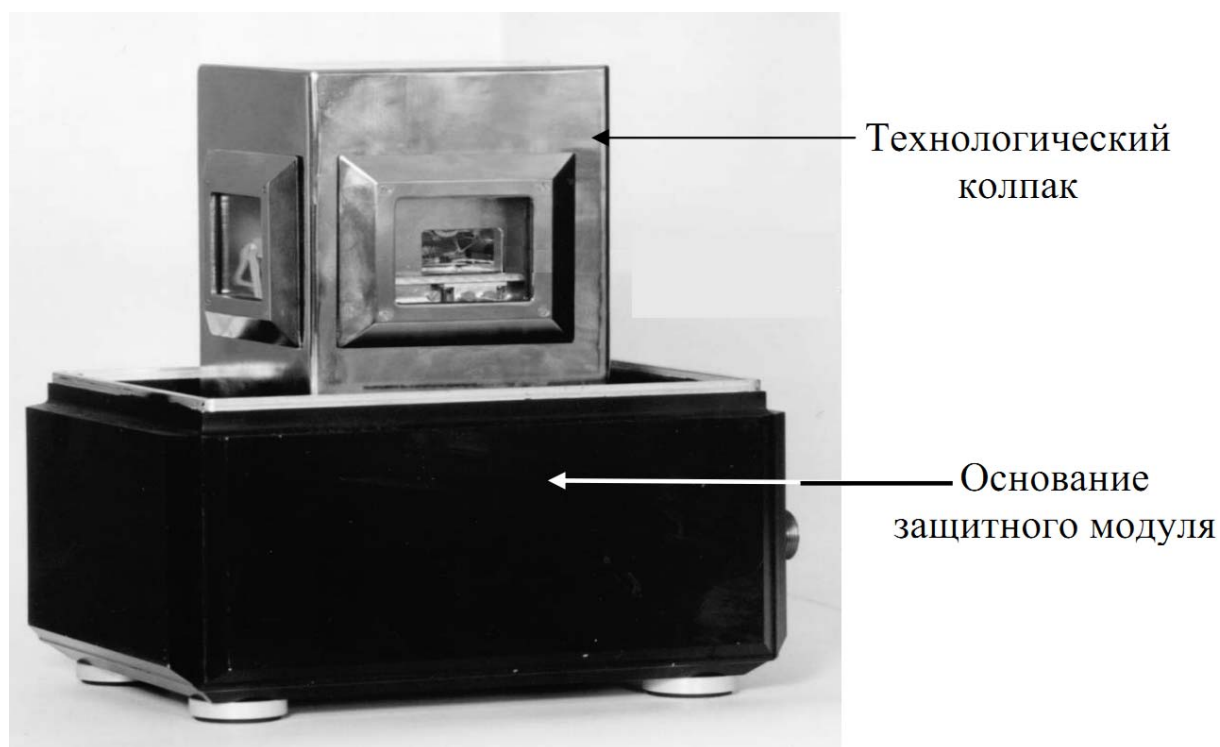


Рис. 3.2. Внешний вид нанотехнологической установки «Луч-2» с открытым наружным кожухом.

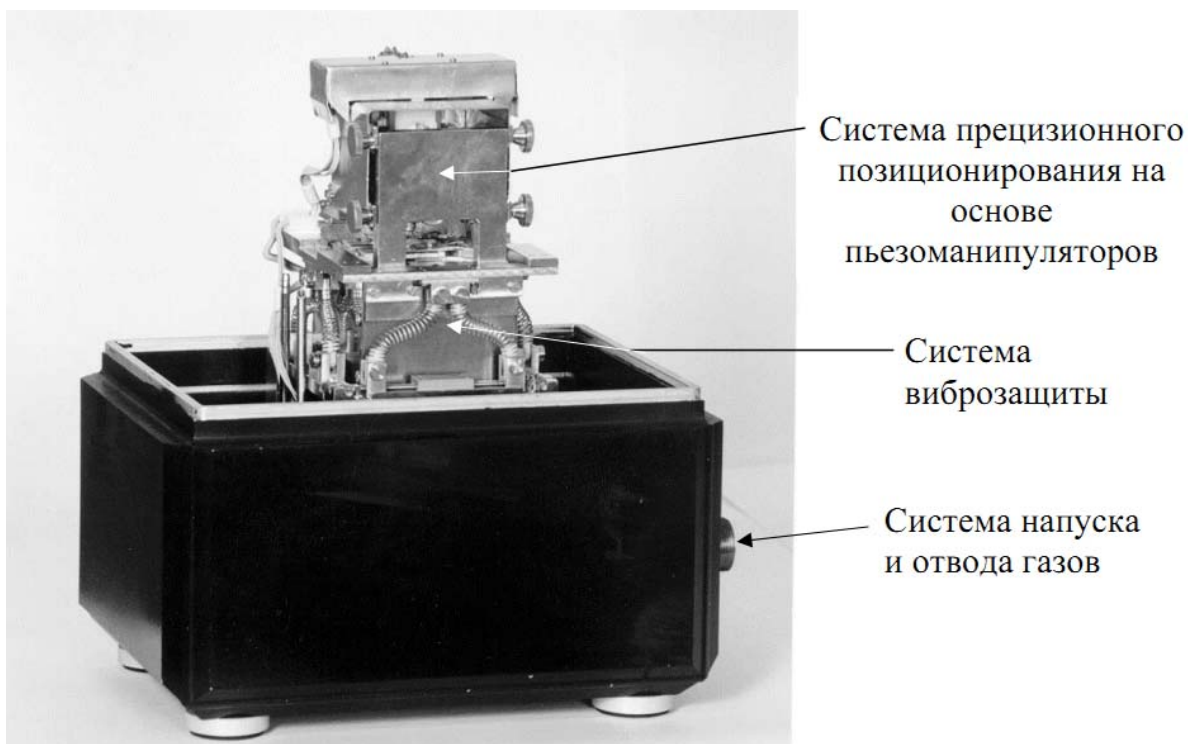


Рис. 3.3. Внешний вид нанотехнологической установки «Луч-2» с открытым внутренним кожухом

Технологический модуль соединяется с форвакуумным насосом и системой напуска технологических газов вакуумными шлангами.

Блок сопряжения и преобразования сигналов располагается вне вытяжного шкафа. Блок электроники располагается на компьютерной стойке или на столе рядом с компьютером. Устройство этих блоков, в совокупности с предусилителем туннельного тока представляющих собой электронную систему управления нанотехнологической установкой (А.Н.Косяков, О.В.Объедков, см., например, [89]) (в совокупности с предусилителем туннельного тока), подробно описано в Приложении 1.

Управление нанотехнологической установкой производится по локальной сети или с удаленного компьютера. Подготовка нанотехнологической установки к работе включает в себя несколько этапов:

- Установка зонда
- Установка образца
- Герметизация технологической и защитной камер наноконтекста.
- Запуск системы управления составом технологических сред.
- Включение электронной системы управления.
- Первичный подвод зонда к поверхности образца.

Дистанционно-управляемая работа на нанотехнологической установке производится в режимах измерения нанообъектов и поверхности, а также проведения технологических воздействий. Блок-схема функциональных режимов приведена на рис.3.5.

Область туннельного зазора, в которой осуществлялись химические реакции разложения углеводородов из газовой фазы и их последующие «пришивки» к поверхности алмазоподобной тонкой пленки, показана на рис. 3.4.

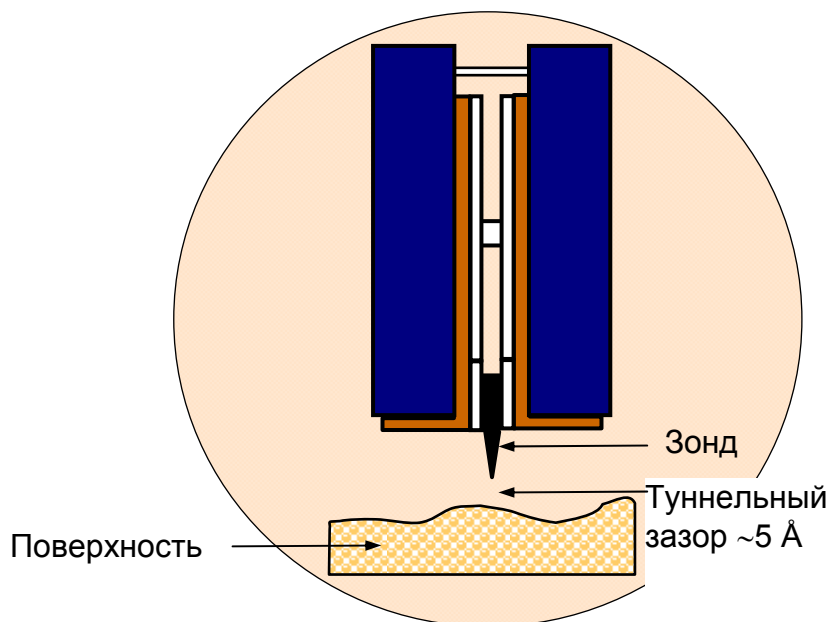


Рис. 3.4. Схема быстродействующего пьезоманипулятора с зондом



Рис. 3.5. Блок-схема режимов работы нанотехнологической установки

Для начала работы необходимо мышью ЭВМ активировать значок с надписью “*Nanotechnology*”, в результате на экране появится основная панель с изображением перечня выполняемых функций (рис.3.6.).

Внутри данной панели выведено окно *System Condition*.

Окно *System Condition*, содержит информацию о параметрах туннельного зазора, режима подвода и Z-сторожа, а также индикаторы текущих значений ЦАПов и АЦП. Внешний вид окна *System Condition* представлен на рисунке 3.7.

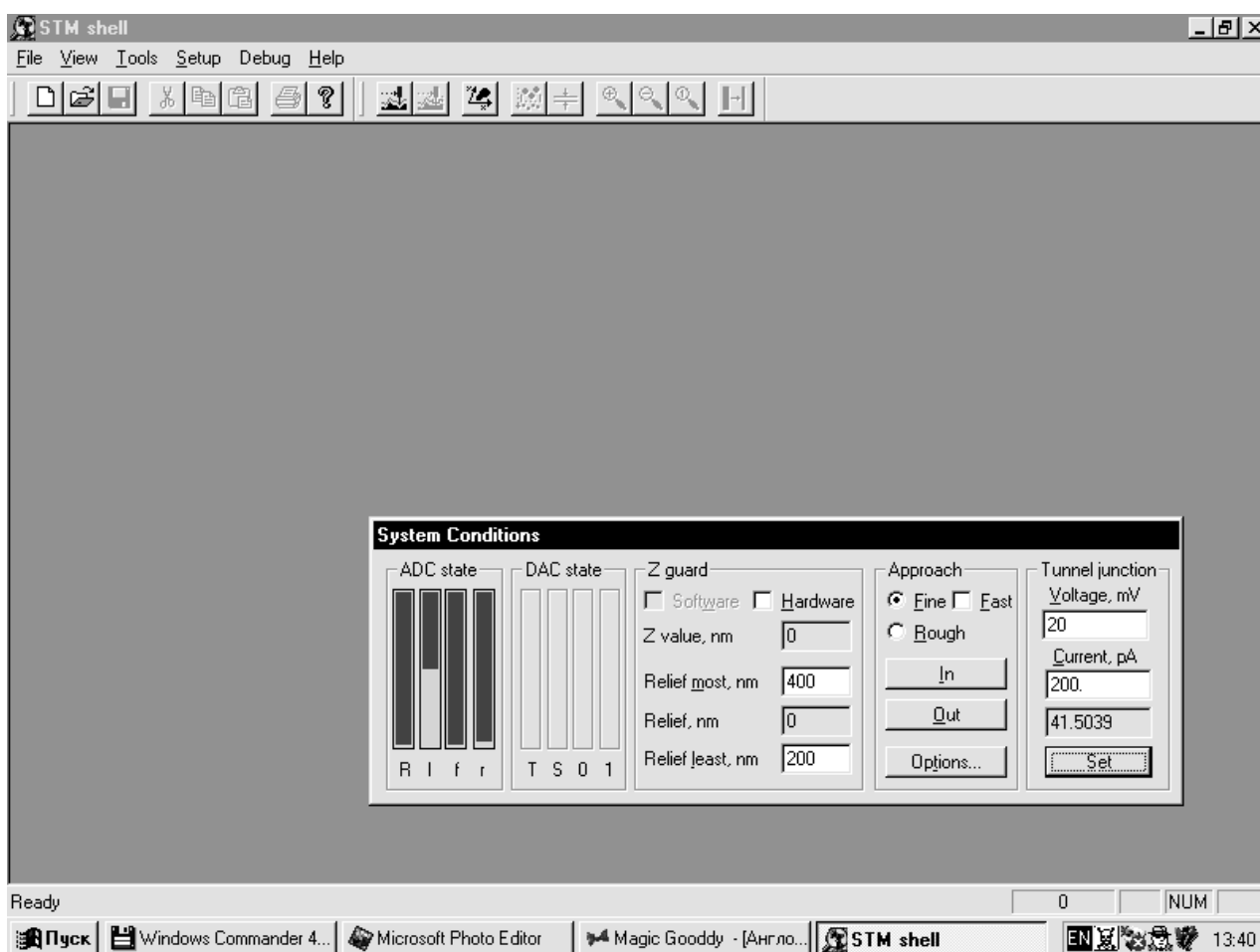


Рис. 3.6. Основная панель с изображением перечня выполняемых функций программы управления нанотехнологическим комплексом «Луч-2»

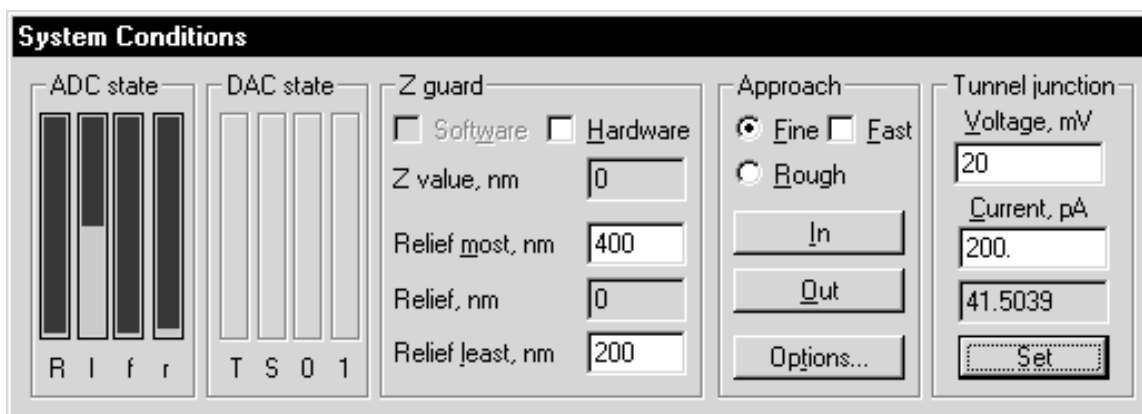


Рис. 3.7. Окно System Condition, содержащее информацию о параметрах туннельного зазора, режима подвода и Z-сторожа, а также индикаторы текущих значений ЦАПов и АЦП

Раздел *Tunnel Function* позволяет изменять параметры туннельного зазора: напряжение между образцом и зондом *Voltage* и величину туннельного тока *Current*, а также показывает текущее значение туннельного тока. Изменение параметров производится путем набора соответствующих новых величин вместо существующих. Для ввода измененных параметров необходимо нажать кнопку *Set* в этом же разделе.

Подвод и отвод зонда к образцу осуществляется в разделе *Approach*. Существует несколько режимов подвода/отвода: *Fine* – “точный” подвод образца (для сканирования быстродействующими манипуляторами) и *Rough* – “грубый” подвод образца (для сканирования широкодиапазонными манипуляторами). Выбор режима подвода осуществляется выбором соответствующей кнопки. Существует также режим “*Fast*” для ускорения операций подвода/отвода, активируемый флажком. Кнопка *In* активирует процесс подвода, кнопка *Out* – процесс отвода. Кнопка *Options* вызывает окно *Approach options*, в котором содержатся параметры режима подвода/отвода (рис.3.8.).

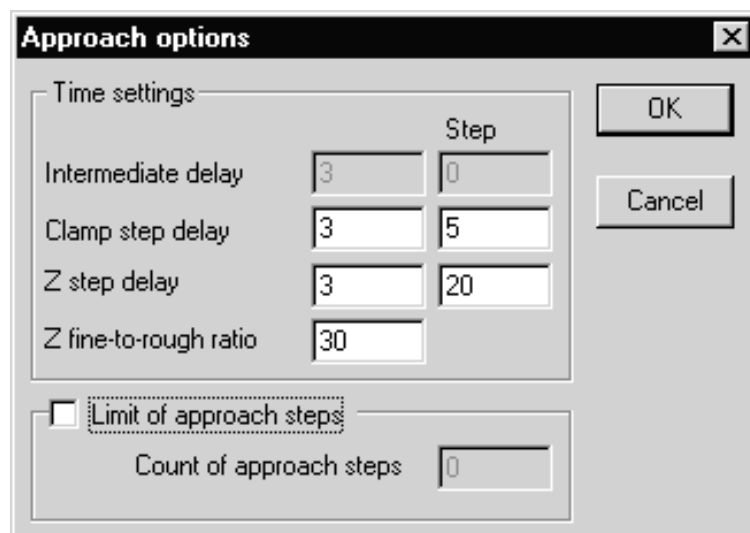


Рис. 3.8. Окно Approach options, в котором содержатся параметры режима подвода/отвода.

Подвод производится до появления скачка туннельного тока.

Подвод зонда к образцу, в соответствии с выбранным режимом, осуществляется автоматически после нажатия кнопки *In* в разделе *Approach* и проходит в два этапа: грубый подход “шагающим” двигателем до обнаружения туннельного тока и “плавный” за счет широкодиапазонного Z-двигателя. При активации операции подвода/отвода открывается окно состояния *Wait, Please* в котором отображается стадия процесса в виде соответствующих пиктограмм: в режиме работы “шагающего” двигателя это ползущая змея, а при плавном подходе – змея изучающая препятствие. В случае сбоя выдается сообщение об ошибке. Для прекращения операции подвода/отвода нужно нажать на кнопку *Stop* в окне состояния.

При подводе зонда на расстояние в несколько ангстрем начинает появляться туннельный ток (скачкообразно или по другому закону).

Проведение нанотехнологических процессов является основным режимом работы нанотехнологической установки. В данном режиме

осуществляется задание области проведения нанотехнологических процессов, типов и параметров воздействий.

Режим активируется после проведения сканирования нажатием правой кнопки мыши в окне результатов сканирования. В возникшем вспомогательном меню нужно выбрать пункт *Litography*. При этом открывается одноименное окно. Внешний вид окна *Litography* представлен на рисунке 3.9.

Тип воздействия устанавливается с помощью опции Influence Type (рис. 3.10). В программе допускается активировать устройства, обеспечивающие следующие воздействия: электрическим полем, механическим воздействием, тепловым нагревом, ультразвуковым и колебаниями, СВЧ и лазерным излучением.

В базовой конфигурации "Луч-2" встроены устройства для выполнения первых двух типов воздействий. Однако программное обеспечение допускает сопряжение с программами управления

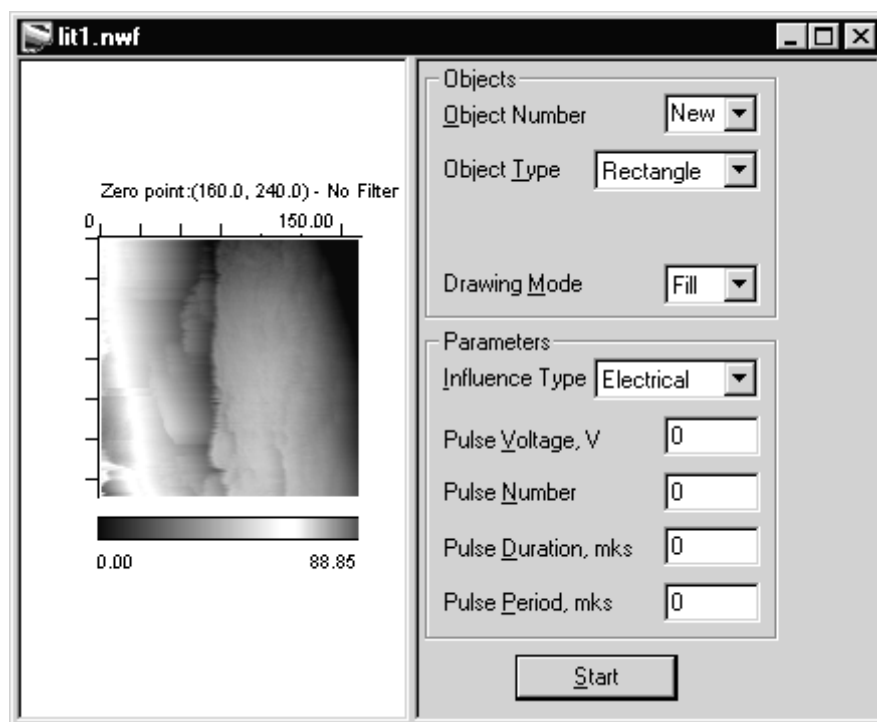


Рис. 3.9. Внешний вид окна *Litography*

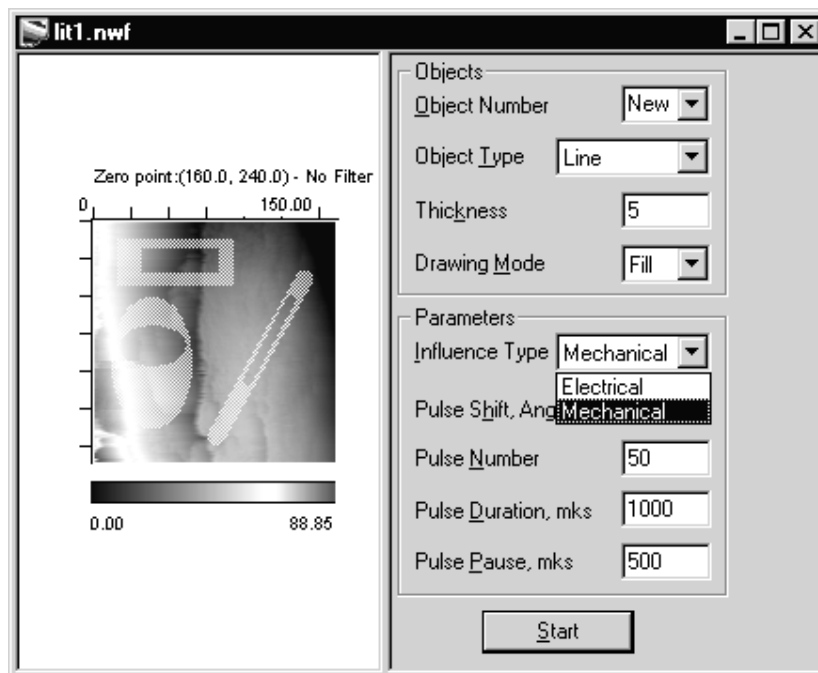


Рис. 3.10. Установка типа воздействия и его параметров

дополнительными устройствами осуществляющими другие типы воздействий. Подключение дополнительных устройств позволяет расширить спектр выполняемых воздействий.

После выбора типа воздействия производится задание его параметров. Для электрического воздействия, которое применялось в данной работе, это: *Pulse Voltage* – величина напряжения импульсов литографии, *Pulse Number* – количество импульсов литографии, *Pulse Duration* – длительность импульсов литографии, и *Pulse Period* – период импульсов литографии.

При проведении процесса производится сканирование в области предыдущего кадра. В процессе сканирования изображение областей, по которым уже произведено сканирование покрывается сеткой белых точек. В выделенных для проведения режима воздействий областях, в каждой точке включаются соответствующие устройства, осуществляющие воздействие с заданными параметрами.

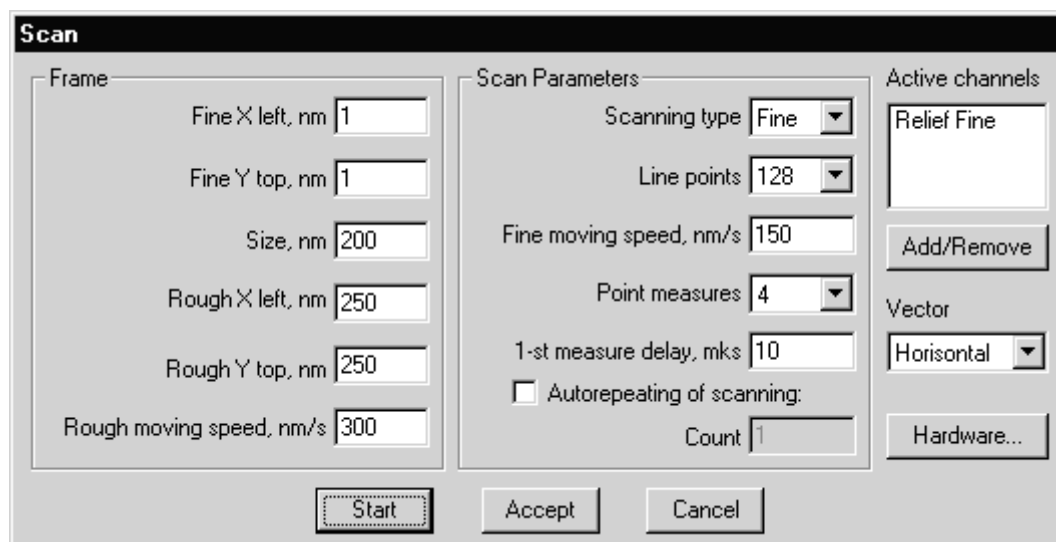


Рис. 3.11. Окно Scan

По завершении процесса литографии автоматически запускается режим сканирования поверхности, результаты которого выводятся в самостоятельное окно результатов.

Режим измерения нанообъектов и поверхности используется до, и после проведения нанотехнологических процессов. Для его активации необходимо выбрать в меню пункт *Tools/Scan*. При этом открывается окно Scan, содержащее несколько разделов. Внешний вид окна *Scan* для различных режимов представлен на рисунке 3.11.

Раздел *Frame* содержит информацию о размере области сканирования (*Size*), а также значения начальных координат области сканирования (*Fine X left*, *Fine Y top*, *Rough X left*, *Rough Y top*), причем сверху задаются координаты по тем осям, по которым производится сканирование (задается опцией *Scanning type* и может быть или *Fine* или *Rough*), внизу же задаются координаты по пассивным, т.е. не смещающимся во время сканирования, осям и скорость выхода по ним зонда в область сканирования (опция (*Fine/Rough*) *moving speed*). Если заданная область сканирования выходит за допустимые пределы, то

выдается соответствующее сообщение и происходит автоматическая корректировка некорректных параметров.

Раздел *Scan Parameters* содержит информацию о параметрах скана: *Scanning Type* – тип сканирования, т.е. тип осей по которым производится сканирование, *Line points* – формат кадра (количество строк и количество точек в строке), *(Fine/Rough) moving speed* – скорость перемещения зонда над поверхностью образца по осям сканирования, *Point measures* – количество измерений в точке, *1-st measure delay* – задержка перед первым измерением в точке, *Autorepeating of scanning* – включение режима автоповторения сканирования заданное в опции *Count* количество раз.

Кнопка *Add/Remove* вызывает окно *Input Cannel*, содержащее кнопки выбора режимов измерения нанообъектов и поверхности. Возможные режимы:

- *Fine Relief* – измерение рельефа поверхности быстродействующими манипуляторами;
- *Rough Relief* – измерение рельефа поверхности широкодиапазонными манипуляторами;
- *Itun* – специальный режим измерения туннельного тока (при сканировании с отключенной системой стабилизации туннельного зазора);
- *Spectrum(Z)* – измерение пространственного распределения dI/dZ (работы выхода);
- *Spectrum(Bias)* – измерение пространственного распределения dI/dU ;

При сканировании поверхностей с большой шероховатостью или расположенных под большим наклоном, перепад высот рельефа может превысить ход быстродействующего Z-двигателя. При этом может произойти потеря туннельного тока или столкновение с поверхностью. Для продолжения сканирования в подобных ситуациях необходимо скорректировать положение зонда за счет широкодиапазонного Z-двигателя. Для этого в программе предусмотрен режим коррекции

положения широкодиапазонного Z-двигателя во время сканирования – “*Hardware*”. Если значение высоты рельефа окажется больше верхнего заданного порога или меньше нижнего, то развертка приостанавливается и подается команда на перемещение широкодиапазонного Z-двигателя до такого положения, при котором значение высоты рельефа попадет в заданный интервал. В режиме ожидания система также следит за тем, чтобы текущее значение Z находилось в заданном интервале. Режим *Hardware* активируется установкой соответствующего флажка в разделе *Z guard*.

Сканирование кадра ведется с учетом заданных параметров начальной точки, размеров области, числа измерений в точке, задержек на перемещения и измерения, а также установленного режима. Во время сканирования получаемое изображение в реальном масштабе времени отображается построчно на экране в окне результатов, что дает возможность наблюдать за ходом выполнения операции. Процесс сканирования может быть прерван кнопкой *Stop* в окне состояния. После каждой отсканированной строки происходит нормировка полученного изображения поверхности. По завершении процесса сканирования окно состояния закрывается.

На экране могут одновременно находиться несколько окон результатов. Так как результаты сканирования представлены в псевдоцвете, каждое окно результатов содержит шкалу, отображающую последовательность цветов в представлении высот рельефа, работы выхода и т.п. Синий цвет соответствует минимальному значению параметра, а красный – максимальному. Слева от шкалы указано минимальное значение параметра, представленного на изображении поверхности, справа – максимальное.

Далее, полученные результаты сканирования можно сохранить, обработать, использовать для литографии или для исследования локальных

характеристик в выбранных точках поверхности и т.п. Для операций сохранения/считывания полученных изображений нужно использовать следующие команды главного меню: *File/Save* для сохранения и *File/Open* для считывания.

Зонды для СТМ, как правило, получают электрохимическим травлением проволочек из вольфрама в растворе едкого кали. По внешнему виду трудно судить об их качестве, так как в реальных технологических процессах «работает» как правило, острие, которое практически невозможно визуализировать с помощью даже достаточно мощного электронного микроскопа (рис. 3.12).

В рамках данной работы была впервые разработана технология изготовления ультраострых зондов для СТМ на основе олова и его соединений, подробно описанная в Приложении 2.

Для диагностики качества зонда производится измерение зависимости туннельного тока от расстояния зонда - образец.

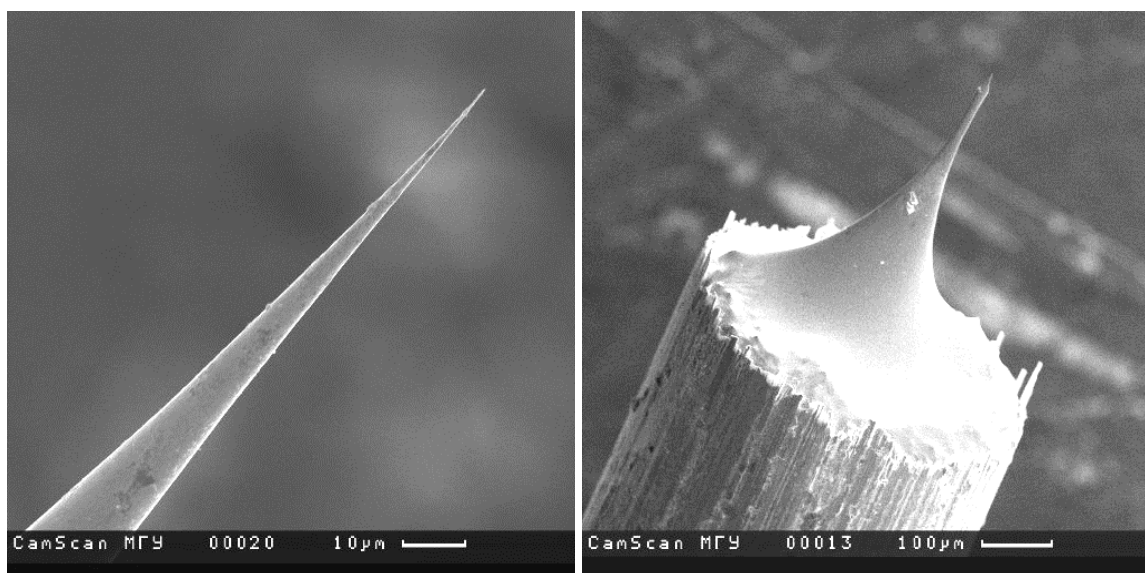


Рис. 3.12. Фотографии вольфрамовых зондов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа

Этот режим является модификацией режима измерения вольтамперной характеристики. Только в отличие от случая ВАХ здесь как параметр задается относительное смещение зонда от текущего положения в ангстремах.

Во время измерения своего начального положения и на всем протяжении отрезка смещения производятся замеры величины туннельного тока. Снятые таким образом данные отображаются в виде кривой, по форме которой можно судить о качестве зонда (рис. 3.13).

Объектами исследований служили углеродные наночастицы, сформированные на поверхности алмазоподобной углеродной пленки типа а-С:Н с помощью СТМ-литографа. В отличие от «самоорганизующихся» углеродных наноструктур, которые представляют собой существенно нерегулируемые системы, такие нанообъекты могут быть контролируемо «нарисованы» (!) на поверхности подложки с различными размерами и конфигурацией.

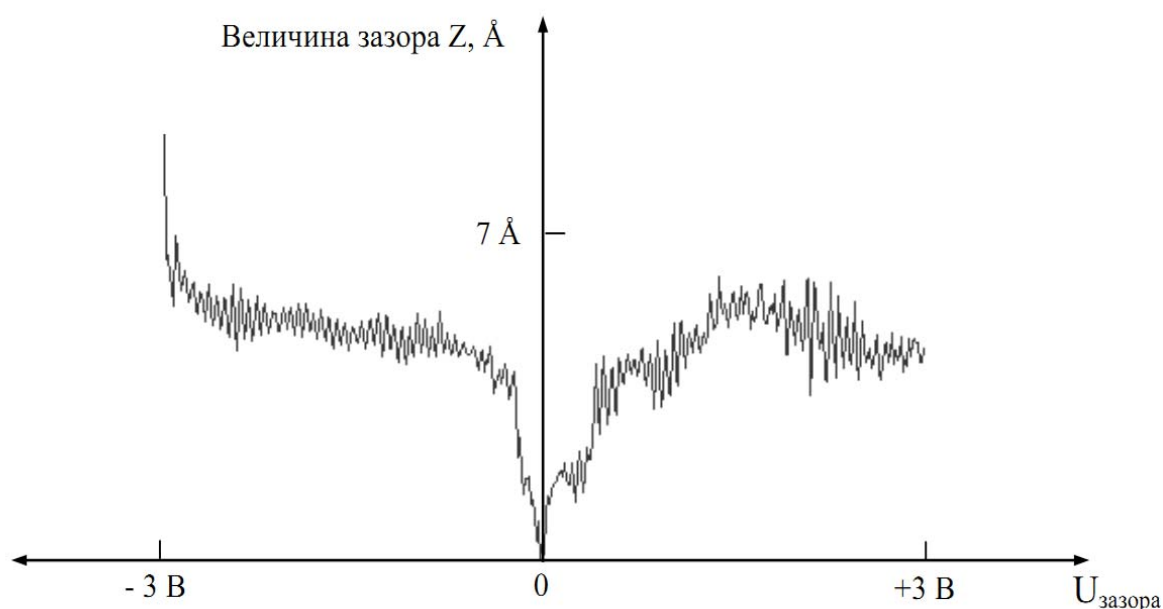


Рис. 3.13. Зависимость величины туннельного зазора от приложенного напряжения в режиме стабилизации туннельного тока

Немаловажным обстоятельством является также то, что это планарные наноструктуры и, следовательно, они удобны для зондовых исследований.

Тонкие пленки α -СН толщиной $4\div 7$ нм были выращены на металлизированных поликорковых подложках методом электрически активированного газофазного химического осаждения (bias enhanced CVD) в кольцевом ионном источнике ИИ4-015 типа «Радикал». Исходным реагентом для получения пленки служил изопропиловый спирт.

Установка вакуумного напыления состоит из блока откачного и камеры с вращающимся столиком, в которую входит ионный источник ИИ4-015 (рис 3.14), который предназначен для получения трубчатого пучка ионов.

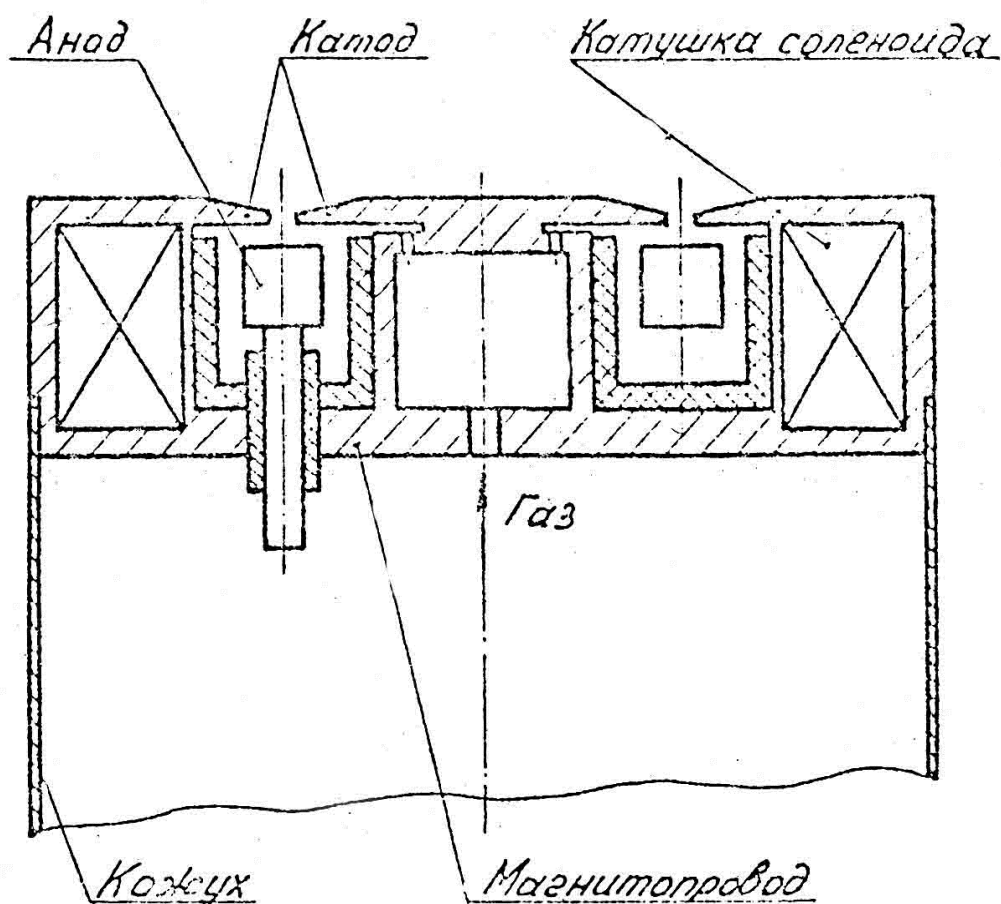


Рис. 3.14. Ионный источник ИИ4-015 типа «Радикал»

Откачка агрегата от атмосферного давления до давления 6,3 Па производится насосом НВР-16Д. Высокий вакуум в агрегате обеспечивается за счёт откачки газов турбомолекулярным насосом 01 АБ-1500-004.

Типичные параметры процесса осаждения алмазоподобных тонких пленок таковы.

1) Очистка поверхности ионами Ar:

- давление Ar - 0,17 Па;
- ускоряющее напряжение 3 кВ;
- ток разряда 100 мА;
- время процесса 15÷20 мин.

2) Осаждение плёнки α -СН:

- давление паров изопропилового спирта 0,1 Па;
- ускоряющее напряжение 0,6÷1,0 кВ;
- ток разряда 10÷20 мА;
- скорость осаждения 0,5÷2 нм/мин.

Выбор сверхтонких алмазоподобных пленок α -СН в качестве основы для образования наноструктур обусловлен следующими соображениями. Этот рентгеноаморфный твердый углерод является либо диэлектриком (в зависимости от толщины [90]), сохраняет характерную для алмаза и графита инертность по отношению ко многим средам и обладает прочностью, близкой к прочности алмаза. Однако в отличие от гомогенной поверхности пиролитического графита, поверхность пленки гетерогенна вследствие того, что сама пленка, как установлено многими исследованиями [91], представляет собой алмазную матрицу, разупорядоченную внедренными в нее кластерами графитовой структуры с поперечным размером 2÷3 нм. Вследствие этого и поверхность пленки представляет собой совокупность островов алмазной и графитовой

субструктур, обладающих разными химическими свойствами: в то время как на поверхности графита вообще нет болтающихся связей, на поверхности алмазной фазы эти связи имеются и они насыщены атомами водорода. Это, кажущееся на первый взгляд, неблагоприятное обстоятельство для пленки по сравнению с однородной поверхностью графита сыграло определяющую роль при выборе рабочей поверхности для образования устойчивых наноструктур с контролируемыми свойствами. Технологическая задача формировалась следующим образом: структуры наноразмерного диапазона должны быть связаны с поверхностью прочными химическими связями и должны содержать в себе возможность наращивания вещества посредством образования новых химических связей [92,93]. С этой точки зрения именно алмазная фаза сверхтонкой пленки α -СН представляется наиболее перспективной благодаря высокой вероятности к образованию устойчивых С – С связей с молекулами адсорбата при определенных технологических условиях. Полученные вышеописанным способом очень прочные сверхтонкие пленки α -СН содержат до 80% [35] алмазной фазы, обладает диэлектрическими свойствами.

Поликристаллические пленки состоят из кристаллитов, размер которых во внешнем слое пленки по мере ее роста увеличивается приблизительно пропорционально ее толщине и достигает нескольких микрон или даже десятков микрон. Поверхности этих кристаллитов то создают характерную гранную морфологию «ростовой» поверхности пленки (рис. 3.15). Из трех кристаллографических граней с низкими индексами, а именно, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, наиболее распространенной является последняя. Встречаются и другие типы морфологии поверхности алмазных пленок.

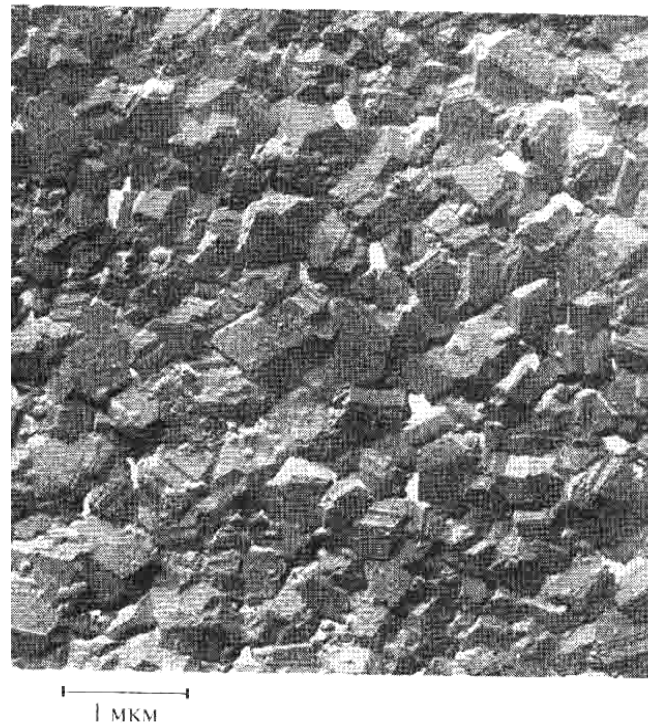


Рис. 3.15. Электронно-микроскопический снимок поверхности поликристаллической алмазной плёнки с гранной морфологией [45]

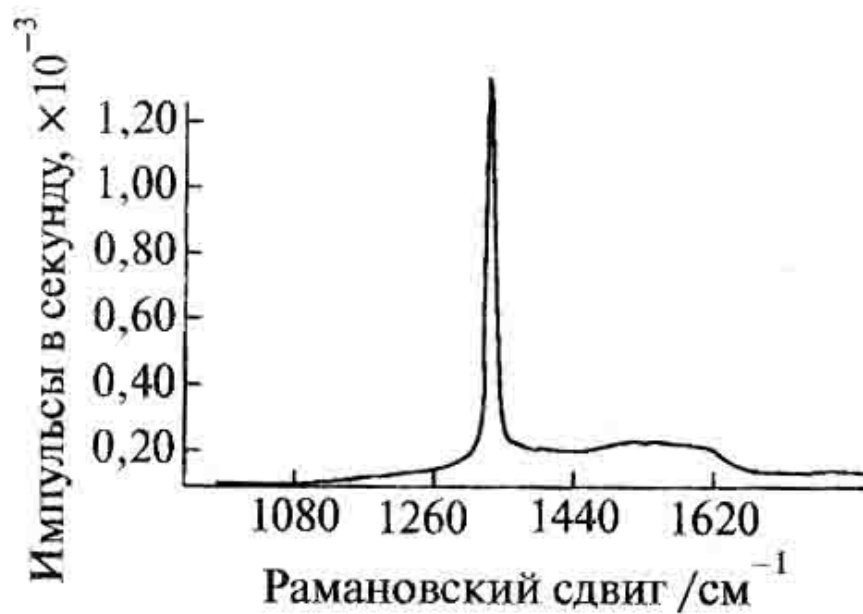


Рис. 3.16. Рамановский спектр поликристаллической алмазной плёнки [94]

Совершенство кристаллической структуры выращенных пленок контролируют, снимая спектры комбинационного рассеяния (Рамановские спектры). Типичный такой спектр приведен на рис. 3.16.

Неалмазному углероду с преимущественной sp^2 -гибридизацией орбиталей отвечают две размытые полосы при, приблизительно, 1350 и 1550 cm^{-1} . Сравнивая высоты пика алмаза и максимума sp^2 -углерода, следует иметь в виду, что чувствительность Рамановского сигнала к неалмазному углероду приблизительно в 50 раз выше, чем к кристаллическому алмазу [94]. В лучших образцах примесь неалмазного углерода не превышает 1%.

Содержание неалмазного углерода уменьшается в направлении от подложки к поверхности пленки [95]; это связано, скорее всего, с укрупнением кристаллитов, вследствие чего вклад от межкристаллитных границ снижается.

Примесь sp^2 -углерода оказывает существенное влияние на качество алмазных пленок, как электродов. И все же современные физические и оптические методы исследования (Рамановская и Оже-спектроскопия, атомно-силовой микроскоп) не дают исчерпывающей характеристики включений неалмазного углерода в поликристаллические алмазные пленки; более тонкие эффекты выявляются с помощью электрохимических измерений.

Неалмазную фазу в поликристаллических алмазных пленках часто называют графитом, но это утверждение не совсем точно. Неалмазная фаза – это, прежде всего разупорядоченный углерод межкристаллитных границ. Его удастся непосредственно наблюдать на поверхности алмаза с помощью электронного микроскопа с высоким разрешением или рамановского микронзонда; толщина межкристаллитных границ в алмазных пленках достигает нескольких нанометров. Помимо этого, в алмазных пленках присутствуют различные дефекты кристаллической решетки. В

ряде случаев поверхность алмазной пленки покрыта тонким (порядка нескольких нанометров) слоем неалмазного углерода, который часто образуется на последних плохо контролируемых стадиях роста плёнок, когда активация газовой фазы уже прекращена и реактор начинает остывать, но в него продолжает поступать реакционная газовая смесь. Этот слой оказывает существенное влияние на поверхностную проводимость алмаза, повышая ее у диэлектрических пленок, снижая у сильно легированных (проводящих). Для удаления его образцы прогревают на воздухе при $\sim 520^\circ\text{C}$ или кипятят в концентрированной HClO_4 , хромовой смеси или растворах других сильных окислителей; предполагается, что при этом неалмазный углерод окисляется до CO_2 .

Удельное сопротивление пленок алмаза определяется не только концентрацией носителей заряда (свободных дырок), но и их подвижностью. Из-за рассеяния носителей заряда на межкристаллитных гранях и других структурных дефектах подвижность дырок в поликристаллических плёнках обычно невелика, гораздо ниже, чем приведенная в таблице 1.1 для монокристаллов. Обычно эта подвижность - порядка $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, хотя в некоторых случаях она в десятки и сотни раз выше. Подвижность в монокристаллических (гомоэпитаксиальных) пленках на 1-2 порядка величины выше, чем в поликристаллических, выращенных в тех же условиях. Следует отметить, что некоторое нарушение кристаллической решетки алмаза при его легировании, обусловленное введением бора, может отрицательно сказаться на величине подвижности. В пленках аморфного алмазоподобного углерода величина подвижности на несколько порядков ниже, чем в кристаллическом алмазе.

Сопротивление межкристаллитных границ может вносить нелинейность в полное сопротивление умеренно легированных поликристаллических алмазных пленок. Был сделан вывод о том, что обсуждавшейся выше электропроводности, обусловленной движением

свободных дырок в зоне проводимости, при более высоких температурах добавляется вторая составляющая, связанная с перескоками носителей заряда между локализованными ловушками для электронов.

С помощью сильного электрического поля в межэлектродном зазоре СТМ возможна заметная поляризация молекул среды и их перестройка. За счет диполь-дипольного взаимодействия молекул и допирующих примесей возможно образование проводящих молекулярных мостиков из адсорбата электродов, или из жидкой и газообразной диэлектрической фазы.

В качестве адсорбата газообразной фазы необходимо было выбрать углеводород с легко «отрывающимся» атомом углерода, сильно поляризованной молекулой или образующей при диссоциации свободные связи предпочтительно на атомах углерода (или других атомах). Эти соображения привели к выбору трихлорэтилена C_2HCl_3 в качестве газовой среды и, в последствии, части адсорбата.

3.2. Результаты экспериментальных исследований

Основные виды взаимодействий в нанотехнологии можно классифицировать следующим образом.

1) Электрическое взаимодействие между системой и окружающей средой, обусловленное переносом электрического заряда через контрольную поверхность, Этот процесс сопровождается совершением работы:

$$dA_{эл} = \varphi dq, \quad (3.1)$$

где φ – электрический потенциал поверхности; dq – элементарный (бесконечно малый) заряд, прошедший через контрольную поверхность.

2) Изменение массы отдельных веществ, составляющих систему, происходящее при фазовых превращениях и химических реакциях. В

процессе конденсации происходит увеличение массы жидкой фазы и уменьшение массы свободных молекул в газовой фазе.

Работа «химических сил» определяется выражением:

$$dA_{\text{хим.}} = \mu dm, \quad (3.2)$$

где μ – химический потенциал; dm – элементарное изменение массы.

3) Термические взаимодействия между системой и окружающей средой:

$$dA_T = TdS, \quad (3.3)$$

где $dA_T = dQ$ – элементарное количество теплоты, Дж; T – абсолютная температура, К; S – энтропия, Дж/К.

Для различных явлений, изучаемых в термодинамике с количественной стороны, устанавливается единая форма выражения работы (количество воздействия). Соответствующую формулу, определяющую обобщенную работу любого рода, можно записать в следующем виде:

$$dA = PdE, \quad (3.4)$$

где dA – элементарная (бесконечно малая) обобщенная работа; P – обобщенная физическая величина, которая объединяет в себе электрический потенциал φ , химический потенциал μ , абсолютную температуру T и т. д. E – обобщенная физическая величина, которая объединяет в себе электрический заряд q , массу вещества m , энтропию S и т.д.

Обобщенные физические величины P и E , объединяемые правилом (3.4), играют в термодинамике наноструктурной поверхности принципиально различную роль.

E – это фактор экстенсивности или обобщенный заряд, изменение которого служит признаком наличия взаимодействия определенного рода.

Величина P характеризует интенсивность (скорость) процесса взаимодействия между системой и окружающей средой, то есть играет роль движущей силы, под действием которой происходит процесс взаимодействия, а также является количественной мерой интенсивности. Величину P называют также обобщенным потенциалом.

Общее число потенциалов, принимающих участие в процессе взаимодействия между системой и окружающей средой, равно числу внешних степеней свободы системы.

В термодинамике наносистем факторы интенсивности P_i (давление, электрический потенциал, химический потенциал, абсолютная температура и т.д.) и экстенсивности E_i (объем, электрический заряд, масса, энтропия и т.д.) в совокупности являются параметрами, полностью определяющими состояние системы.

Для системы с двумя внешними степенями свободы – термической и механической – уравнение закона сохранения выглядит следующим образом:

$$TdS = dU + pdV .$$

Если газу сообщить три степени свободы – термическую, механическую и кинетическую (теплота, работа и кинетическая энергия), то

$$dU = TdS - dL - \omega dK , \text{ где } dK - \text{ скорость течения газа.}$$

Плотность тока электронной эмиссии в туннельном зазоре можно оценить по формулам Фаулера – Нордгейма:

$$j = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\Phi} \exp\left(-6,836 \cdot 10^7 \Phi^{3/2} \cdot \frac{\Theta}{E}\right), \quad (3.5)$$

$$\Theta = 0,935 - 10,79 \cdot 10^{-8} \frac{E}{\Phi^2} ;$$

E – напряженность электрического поля, В/см;

Φ – работа выхода электрона из электрода.

Плотность тока испаряемых ионов при комнатных температурах и ниже

$$j = j_0 \chi(E - E_p), \quad (3.6)$$

где j_0 – плотность тока насыщения ионов, определяющая условиями на электроде, с которого происходит испарение:

$$\chi(E - E_p) = \begin{cases} 1, & E \geq E_p, \\ 0, & E < E_p. \end{cases}$$

Критическое электрическое поле для образования молекулярных мостиков в туннельно-зондовой микроскопии [96]:

$$E_m = \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha} \left[(\mu^2 + 2\alpha kT)^{1/2} - \mu \right], \quad (3.7)$$

μ – постоянный дипольный момент молекулы: $\mu = q \cdot l = \frac{q \cdot d}{2}$;

α – ее поляризуемость;

T – абсолютная температура;

k – постоянная Больцмана.

При $E > E_m$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении внешнего поля.

При $E < E_m$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики.

Для массопереноса в виде отрицательных ионов имеем:

$$E_p^- = \min \left\{ (\beta e)^{-3} \left(\lambda - \sum_{k=1}^{\beta} A_k + \beta \Phi \right)^2 \right\}, \quad (3.8)$$

где A_k – сродство к электрону в k -кратном зарядовом состоянии; β – кратность зарядового состояния атома; Φ – работа выхода электронов.

При $E > E_p$ возможно полевое испарение отдельных атомов и их комплексов с игольчатого электрода или подложки. Значение напряженности электрического поля для массопереноса в виде положительных ионов можно вычислить по формуле:

$$E_p^+ = \min \left\{ (\beta e)^{-3} \left(\lambda + \sum_{k=1}^{\beta} I_k - \beta \Phi \right)^2 \right\}, \quad (3.9)$$

где e – заряд электрона, β – кратность ионизации испаряемого атома; I_k – потенциал k -кратной ионизации атома; λ – энергия испарения атома; Φ – работа выхода электрона из электрода.

Отличие физических характеристик (электрических, магнитных, оптических, акустических и т. п.) низко-размерных частиц от характеристик «макроскопических» объемов материалов является одним из фундаментальных свойств твердого тела.

Задача в настоящей работе сводилась к изучению межмолекулярного взаимодействия на границе раздела, образованной гидрогенизированной поверхностью тонких пленок α -СН и радикалов трихлорэтилена (C_2HCl_3) и к установлению влияния этого взаимодействия на спектроскопические характеристики образованных нанобъектов. В значительной степени работа была посвящена поиску корреляции между размерами наночастиц и величиной электронного потенциала на их поверхности. Объектами исследований служили углеродные наночастицы, сформированные на поверхности алмазоподобной углеродной пленки типа a -C:H с помощью СТМ-литографа.

Базисные положения данного нанотехнологического метода описаны в [97]. Прибор «Луч-2» использовался также для *in situ*-измерений структуры поверхности образца и распределения поверхностного потенциала электронов до и после СТМ-воздействий с разрешением 0,3 нм и оценки локальной электропроводности нанообъектов. Детальное описание методики оценки локальной электропроводности образцов с помощью СТМ приведено в [98].

Структурные свойства тонких пленок α -СН изучены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (производство компании НТ-МДТ, Россия). Характерная топография поверхности и распределение электронного потенциала показаны на рис. 3.17.

Картографирование поверхности исходных пленок а-С:Н выявило хаотически расположенные выступы высотой в среднем ~ 3 нм и латеральными размерами 20÷100 нм. Прибор Solver P47 обеспечивает

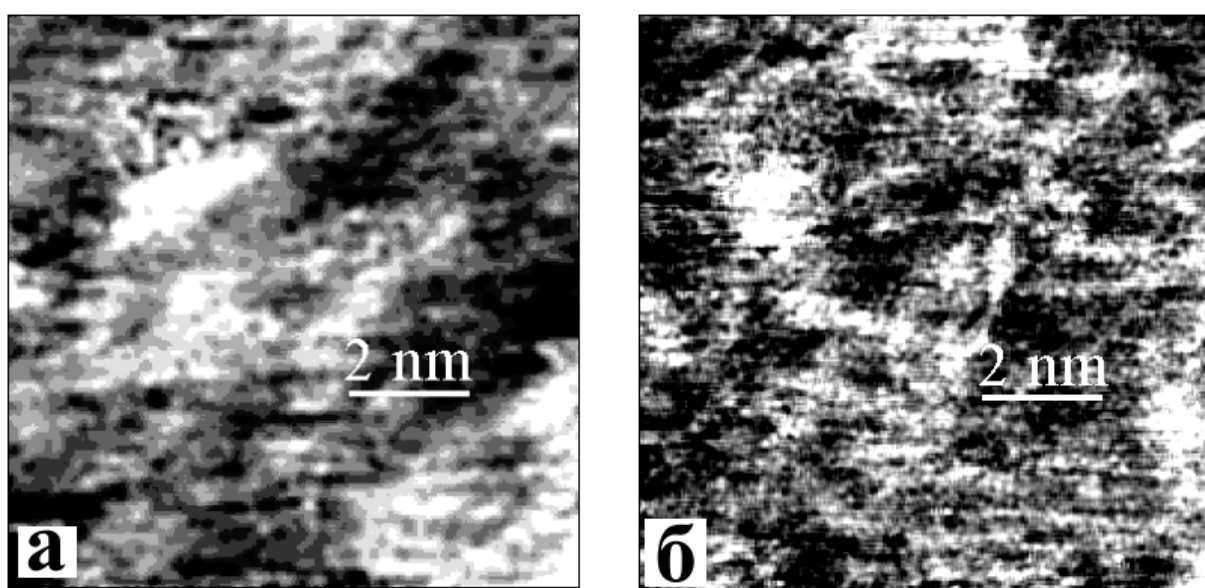


Рис. 3.17. Сравнительные СТМ карты поверхности исходной пленки: (а) топография поверхности, (б) поверхностный потенциал электронов

картографирование в режиме СТМ как рельефа поверхности, так и поверхностного потенциала электронов с разрешением 0,1 нм на воздухе.

Информационными сигналами являются:

- сдвиг h зонда СТМ нормально к поверхности исследуемого образца;
- спектральная Z-мода, т.е. амплитуда S переменного туннельного тока, возникающего в зазоре зонд-образец при высокочастотной модуляции величины зазора (приведена далее в относительных единицах).

Кроме того, этот прибор использовался нами для измерения локальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) исходных пленок. Исследование тонкой структуры пленок показало отсутствие корреляционной зависимости между ее рельефом и поверхностным электронным потенциалом (рис. 3.17).

Для того чтобы сформировать нанообъекты с требуемыми размерами и конфигурацией, в рабочую камеру с помещенной в нее металлизированной подложкой с тонкой пленкой α -СН (рис. 3.18.а) напускалась газово-паровая смесь $\text{Ar} - \text{C}_2\text{HCl}_3$ (рис. 3.18.б), и между зондом и образцом прикладывалось импульсное напряжение амплитудой $3 \div 10$ В, длительностью $0.01 \div 1$ мс и полярностью, соответствующей току электронов из образца. Вероятный сценарий развития событий на поверхности алмазоподобных гидрогенизированных тонких пленок представлен на рис. 3.19.

Согласно данным измерений ВАХ, локальная электропроводность поверхности составляет $G \sim 500 \text{ ГОм}^{-1}$, что позволяет связать такую проводимость с туннелированием электронов через ультратонкий слой α -С:Н.

СТМ воздействие на образец приводит к образованию холмообразного нанообъекта, высота и латеральный размер которого, в

зависимости от режима воздействия, лежат в пределах $10\div 100$ нм и $3\div 40$ нм, соответственно.

Следует отметить, что неровности поверхности исходной пленки делают нецелесообразным формирование нанообъектов с меньшей высотой (в противном случае трудно определить истинную форму нанообъекта). На рис. 3.20 и 3.21 представлены топографии различных участков поверхности тонких пленок α -С:Н и распределение поверхностного электронного потенциала.

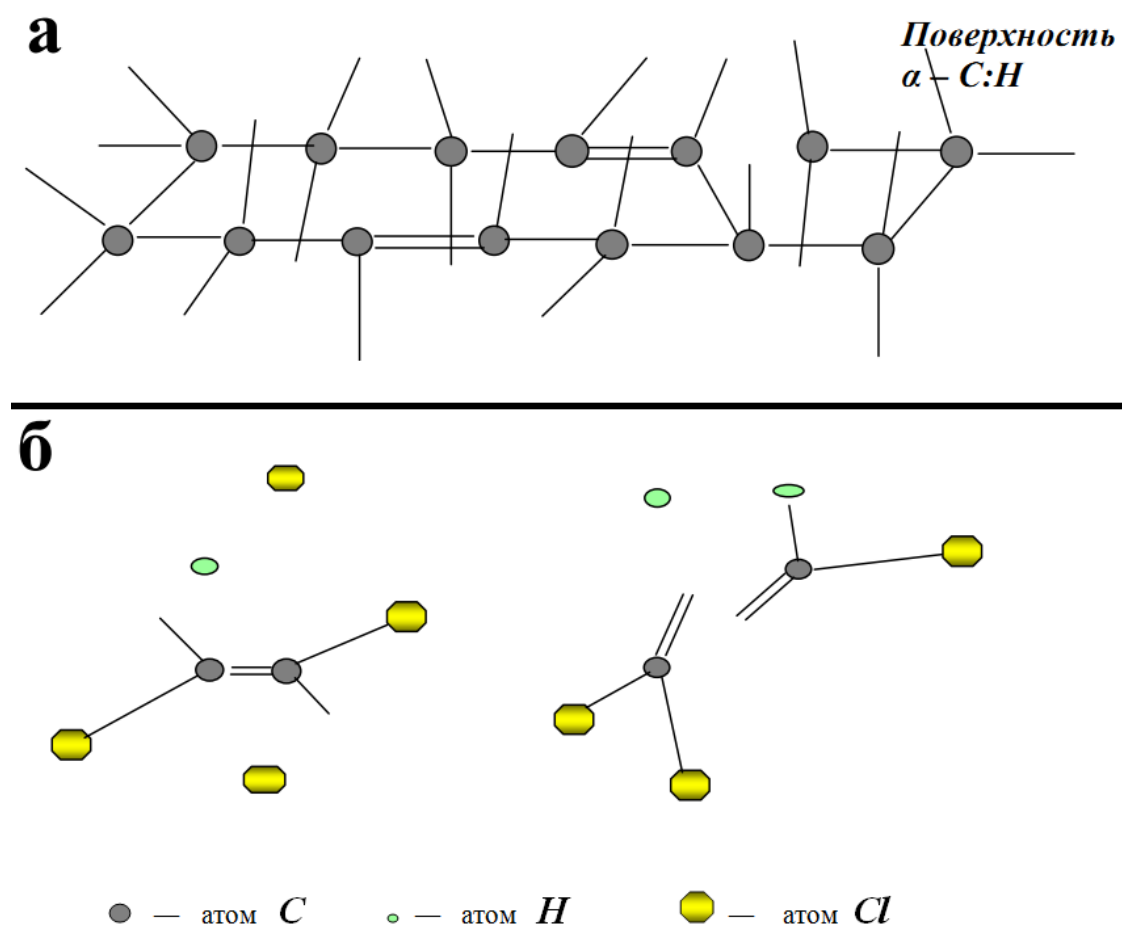


Рис. 3.18. Моделирование состояния поверхности

гидрогенизированной углеродной тонкой пленки α -СН (а) и вероятные сценарии разложения молекул трихлорэтилена на радикалы в сильном электрическом поле (б)

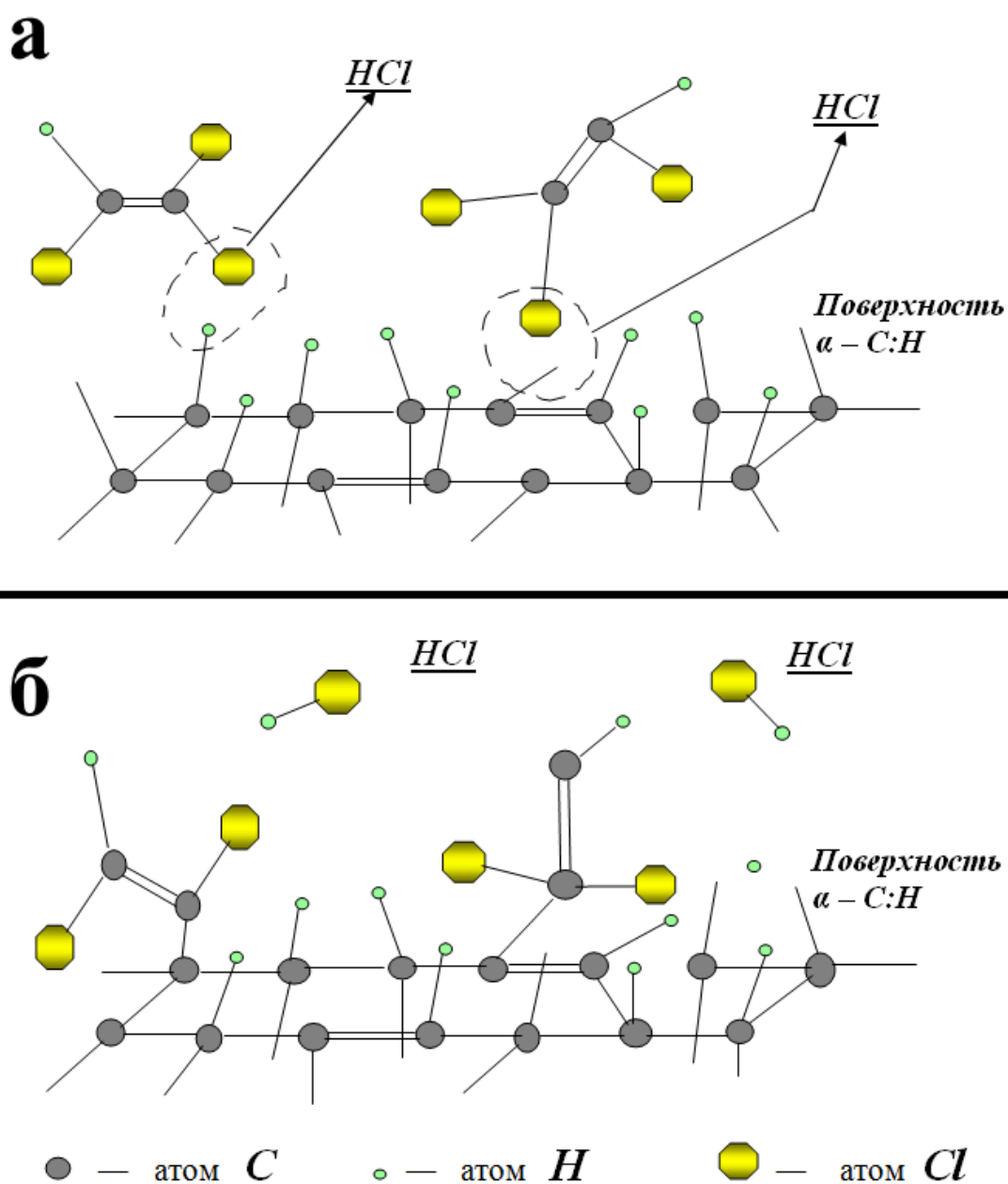


Рис. 3.19. Вероятный сценарий развития событий в присутствии молекул трихлорэтилена вблизи поверхности алмазоподобных гидрогенизированных тонких пленок α -C:H:

а) поведение молекул газовой фазы вблизи поверхности гидрогенизированной тонкой пленки α -C:H;

б) образование химических связей.

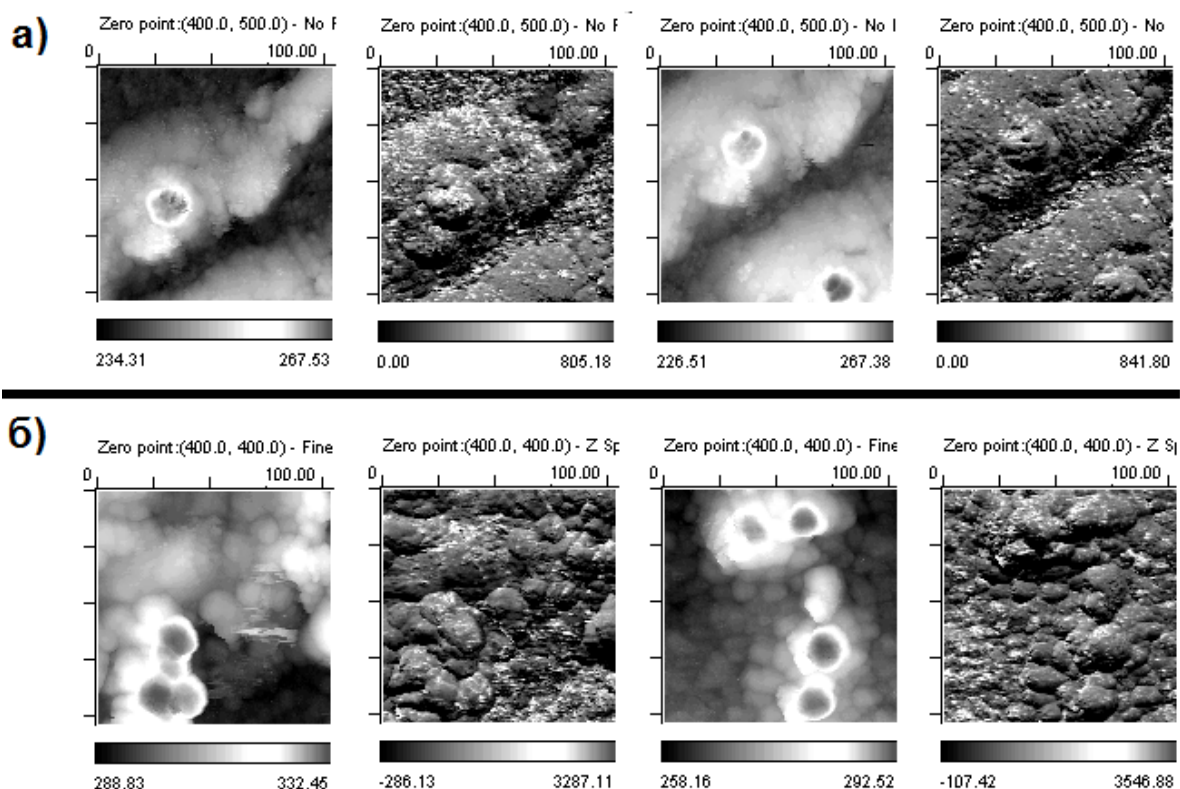


Рис. 3.20. Попарно топографии различных участков поверхности тонких пленок а-С:Н и распределение поверхностного электронного потенциала:
а) последовательное уменьшение зоны воздействия;
б) увеличение числа зон воздействия.

Следует отметить, что неровности поверхности исходной пленки делают нецелесообразным формирование нанобъектов с меньшей высотой (в противном случае трудно определить истинную форму объекта). Электропроводность нанобъектов оценена как $G > 1 \text{ ГОм}^{-1}$, что позволило осуществить контролируемое сканирование их поверхности в СТМ.

Наиболее важным результатом исследований является обнаружение корреляции между высотой нанобъекта и величиной электронного потенциала на его поверхности (спектральная Z-мода, т.е. амплитуда S переменного туннельного тока, возникающего в зазоре зонд-подложка при

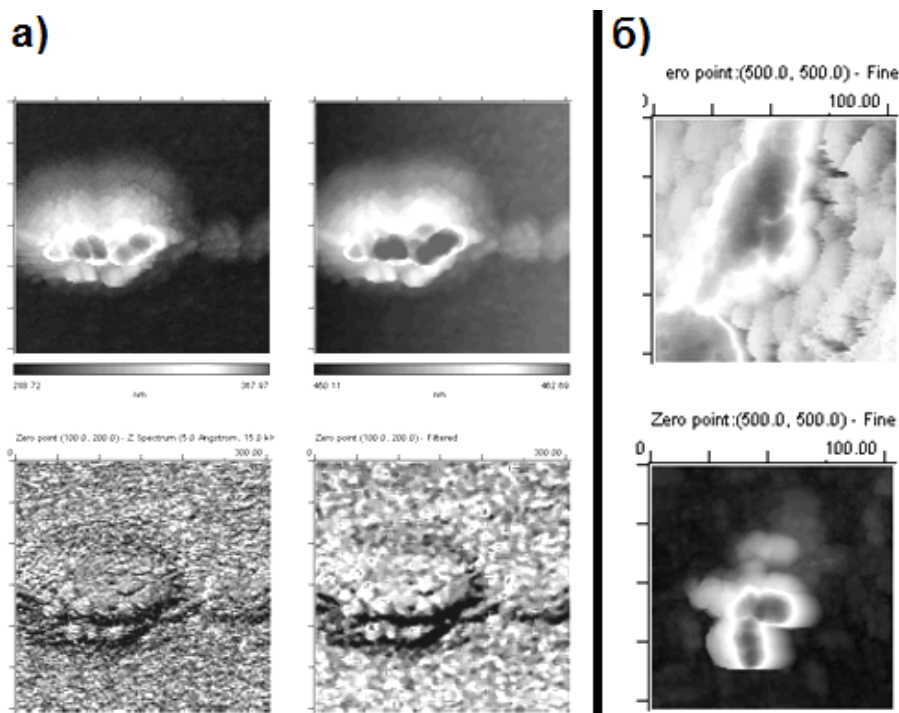


Рис. 3.21. Топографии различных участков поверхности алмазоподобных тонких пленок и распределение поверхностного электронного потенциала для областей, содержащих нанообъекты::

- а) формирование линий: попарно рельеф и соответствующая работа выхода;
 б) результат воздействия (рельеф).

высокочастотной модуляции величины зазора. Приведена далее в относительных единицах).

Эта корреляция проиллюстрирована на рис. 3.22, где представлена топография двух различных участков поверхности и их изображения в потенциальном контрасте. Карты (а), (б) показывают, соответственно, рельеф поверхности подложки и распределение поверхностного электронного потенциала для области, содержащей нанообъект высотой $H \sim 40$ нм; а карты (в), (г) – распределения этих параметров в случае нанообъекта высотой $H \sim 3$ нм.

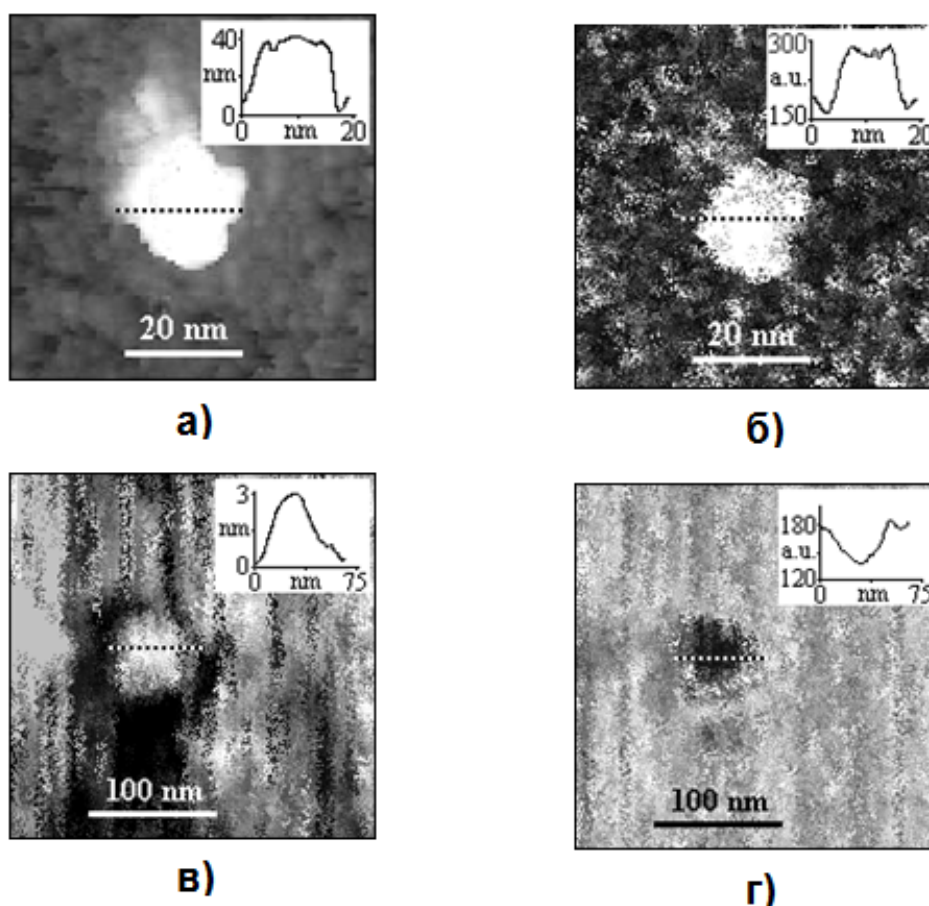


Рис. 3.22. STM карты областей поверхности образца, содержащих отдельные нанобъекты: (а), (б) представляют, соответственно, рельеф поверхности и электронный потенциал области, содержащей нанобъект высотой ~ 40 нм; (в), (г) показывают такие карты в случае нанобъекта высотой ~ 3 нм

Вставка на каждой из карт показывает ее профиль по соответствующему сечению (отмечено пунктирной линией). Как видно из сравнения карт, для нанобъекта высотой $H \sim 40$ нм поверхностный потенциал выше, чем у исходной пленки, а уменьшение высоты

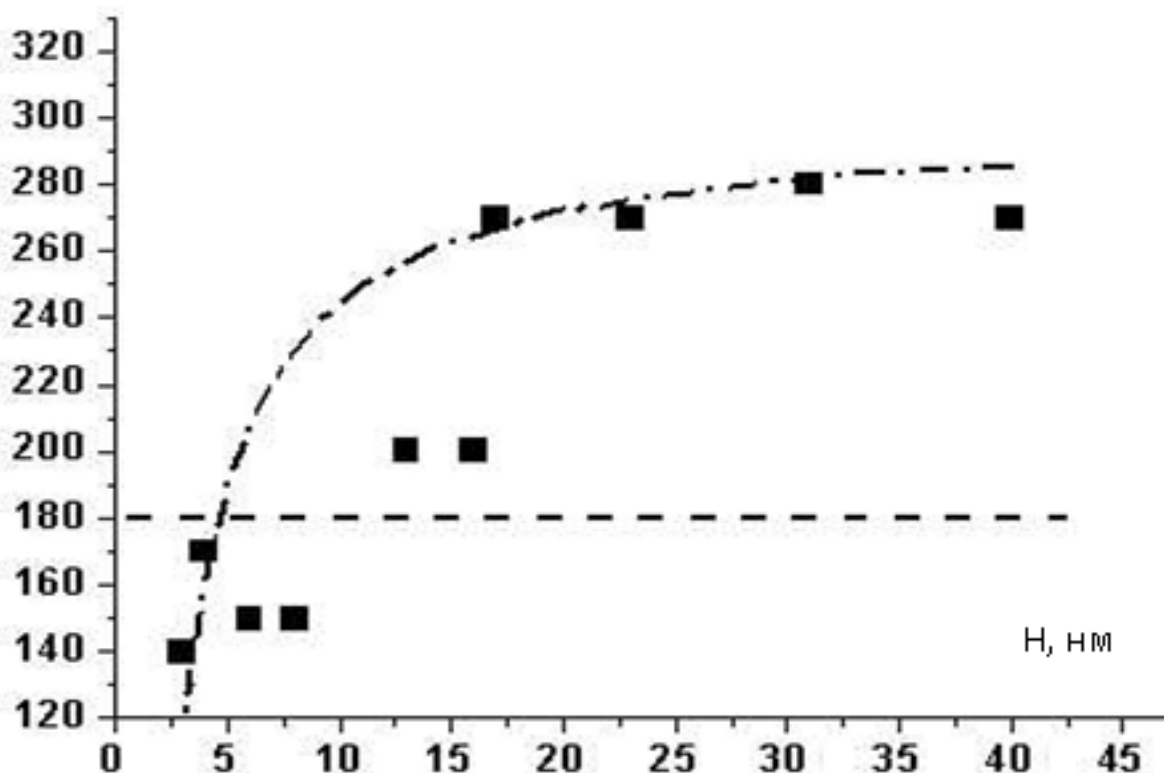


Рис. 3.23. Экспериментальные данные о S-H зависимости, снятые на нанобъектах с различной высотой

нанобъекта до 3 нм приводит к драматическим изменениям его электронного потенциала: он становится ниже уровня потенциала пленки.

Экспериментальные данные о S-H зависимости, снятые на нанобъектах с различной высотой представлены на рис. 3.23 (отмечены квадратами). Средний уровень электронного потенциала S поверхности пленки показан здесь штриховой линией. Характерные профили рельефа и поверхностного потенциала электронов для этого случая демонстрируются на рис. 3.24.

Очевидно, что обе представленные на рис. 3.24 зависимости имеют одинаковый характер: при больших H потенциал S находится по уровню вблизи насыщения, и, начиная с $H \sim 15$ нм величина S резко падает с уменьшением H таким образом, что она становится меньше по уровню, чем потенциал подложки.

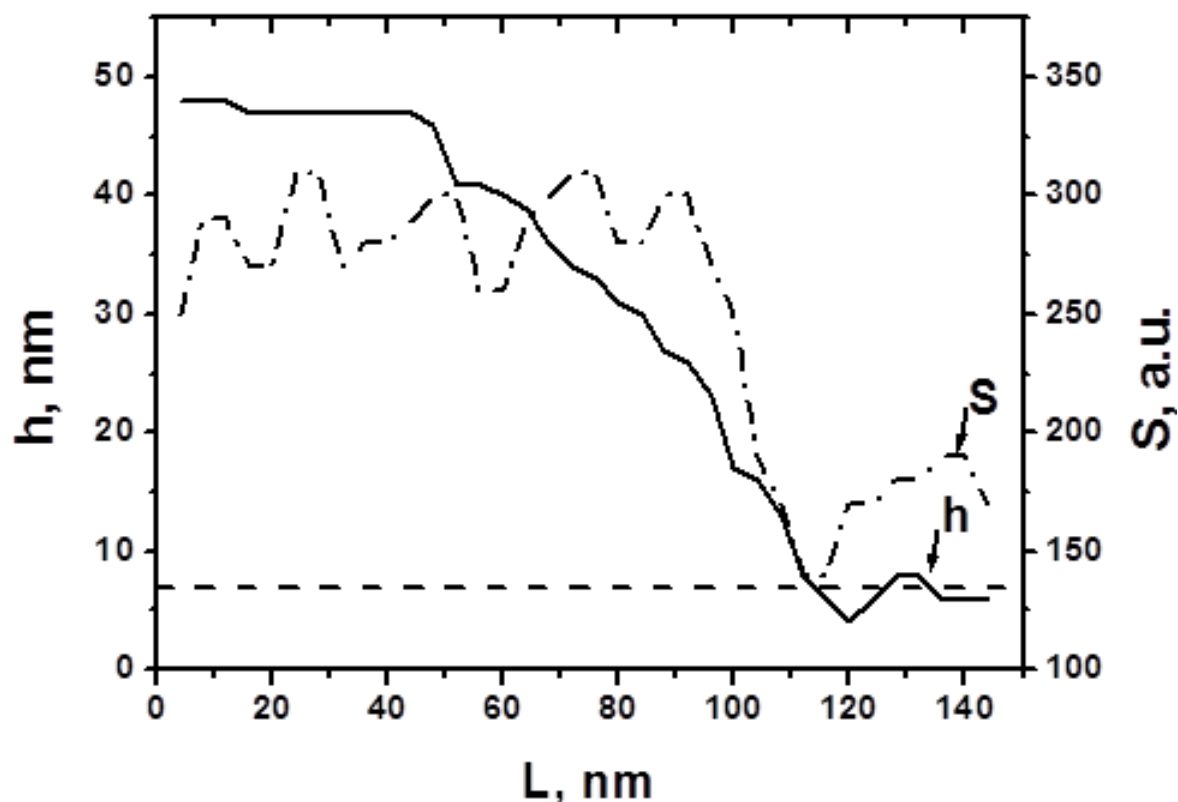


Рис. 3.24. Сравнительные профили рельефа поверхности (h) и поверхностного потенциального барьера (S), полученные путем сканирования зонда через образование со сглаженными склонами

Можно констатировать, что эффект пониженной размерности углеродных частиц оказывает сильное влияние на их поверхностный электронный потенциал и, следовательно, на вероятность эмиссии электронов. Такое свойство углеродных наночастиц представляет большой интерес не только с точки зрения фундаментальных знаний о свойствах углеродных соединений, но также ввиду перспектив практического применения таких элементов в различных электронных приборах, например, в качестве точечных источников электронов для электронных микроскопов, электронных голографических устройств, систем квантовой логики, эффективных фотокатодов.

3.3. Анализ полученных результатов

В процессе выполнения основной задачи исследований был получен ряд результатов, на которых следует остановиться, так как в исследованиях прежних лет [99÷104] не встречается экспериментов, в которых были бы искусственно созданы объекты такого уровня латеральных размеров.

Неалмазная фаза в тонких пленках а-С:Н – это, прежде всего разупорядоченный углерод межкристаллитных границ. Поверхность пленки представляет собой совокупность островов алмазной и не алмазной субструктур, обладающих разными химическими свойствами: в то время как на поверхности неалмазной фазы вообще нет болтающихся связей, на поверхности алмазной фазы эти связи имеются и они насыщены атомами водорода. Это обстоятельство сыграло определяющую роль при выборе рабочей поверхности для образования устойчивых наноструктур с контролируемыми свойствами.

Проведение нанотехнологических процессов является основным режимом работы нанотехнологической установки «Луч-2».

В отличие от «самоорганизующихся» углеродных наноструктур, которые представляют собой существенно нерегулируемые системы, углеродные наночастицы, сформированные на поверхности алмазоподобной углеродной пленки типа а-С:Н с помощью СТМ-литографа, могут быть контролируемо «нарисованы» на поверхности подложки с различными размерами и конфигурацией. Немаловажным обстоятельством является также то, что это планарные наноструктуры и, следовательно, они удобны для зондовых исследований.

Наиболее важным результатом исследований является обнаружение корреляции между высотой нанообъекта и величиной электронного потенциала на его поверхности.

ГЛАВА 4. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ИХ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДОМ СЗЛ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОМАНИПУЛЯТОРОВ

При проведении исследований поверхности твердых тел и их модификации методом сканирующей зондовой литографии предлагается использовать описанные в данной главе перспективные устройства.

4.1. Пьезоманипуляторы для наноперемещений зонда СЗМ

4.1.1. Разнообразие пьезоэлементов

Во многих технологических процессах и оборудовании необходимо контролировать рабочее расстояние зонд-образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне долей ангстрема). Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов - сканирующих элементов (пьезосканеров). Сканирующие элементы зондовых микроскопов могут быть изготовлены из пьезоэлектриков — материалов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэлектрики изменяют свои размеры во внешнем электрическом поле. Уравнение обратного пьезоэффекта для кристаллов записывается в виде [106]

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k ,$$

где u_{ij} – тензор деформаций; E_k – компоненты электрического поля; d_{ijk} – компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов.

Вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов определяется типом симметрии кристаллов.

Рассмотрим плоскую пластину из пьезокерамики (рис. 4.1) во внешнем поле [106]. Пусть вектор поляризации $\vec{P}$ и вектор электрического поля $\vec{E}$ направлены вдоль оси X . Тогда, обозначая $d_{||} = d_{33}$ и $d_{\perp} = d_{31}$, получаем, что деформации пьезокерамики в направлении параллельном полю равна $u_{xx} = d_{||} \cdot E_x$, а в перпендикулярном полю направлении $u_{yy} = d_{\perp} \cdot E_x$.

Широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы (см. рис. 4.2). Они позволяют получать достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов.

Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми.

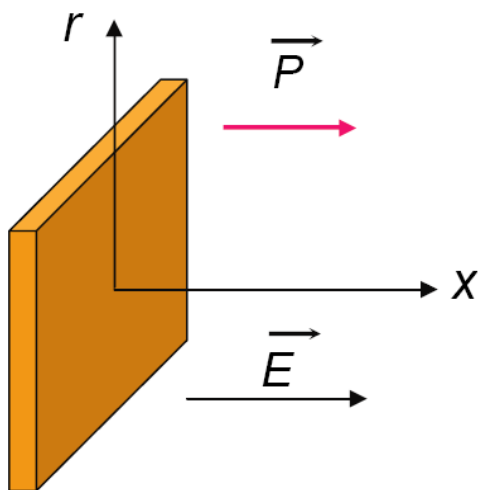


Рис. 4.1. Пластина из пьезокерамики во внешнем электрическом поле

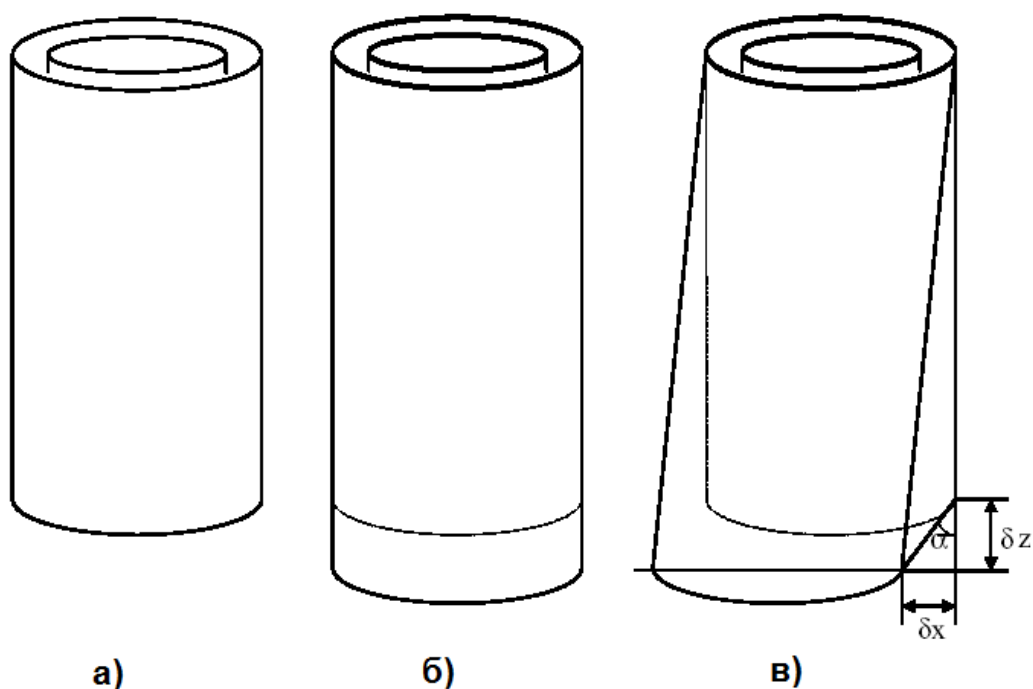


Рис. 4.2. Сканер и его работа:

- а – общий вид сканера до приложения напряжения,
- б – идеальная работа сканера,
- в – реальная работа сканера

Трубка изменяет свои продольные размеры под действием разности потенциалов между внутренним и внешним электродами. В этом случае продольная деформация под действием радиального электрического поля может быть записана в виде

$$u_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp} E_r,$$

где l_0 – длина трубки в недеформированном состоянии.

Абсолютное удлинение пьезотрубки равно

$$\Delta x = d_{\perp} \frac{l_0}{h} V,$$

где h – толщина стенки пьезотрубки, V – разность потенциалов между внутренним и внешним электродами.

Таким образом, при одном и том же напряжении V удлинение трубки будет тем больше, чем больше её длина и чем меньше толщина стенки.

Соединение трёх трубок в один узел (рис. 4.3) позволяет организовать прецизионные перемещения зонда микроскопа в трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Такой сканирующий элемент называется триподом. Недостатками такого пьезосканера являются сложность изготовления и сильная асимметрия конструкции.

На сегодняшний день наиболее широко используются пьезосканеры, изготовленные на основе одного трубчатого элемента (см. рис. 4.4).

Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

Внешний электрод обычно сплошной. Внутренний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны.

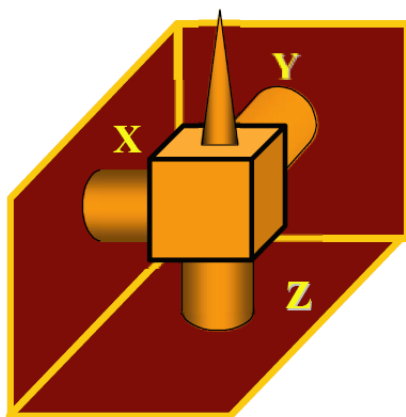


Рис. 4.3. Сканирующий элемент в виде трипода, собранный на трубчатых пьезоэлементах

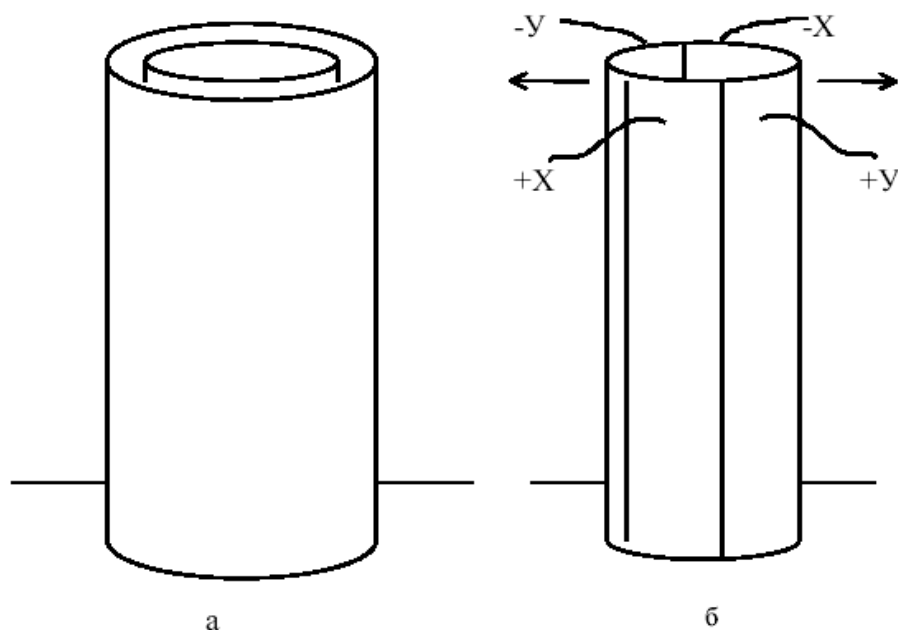


Рис. 4.4. Схематическое изображение сканера:

а – внешний вид сканера; б – внутренняя трубка

Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом, осуществляется сканирование в плоскости XY . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z . Таким образом, можно реализовать трехкоординатный пьезосканер на базе одной пьезотрубки. Реальные сканирующие элементы имеют часто более сложную конструкцию, однако принципы их работы остаются теми же самыми [106].

Широкое распространение получили также пьезосканеры на основе биморфных пьзоэлементов.

Биморф представляет собой две пластины пьезоэлектрика, склеенные между собой таким образом, что векторы поляризации в каждой из них направлены в противоположные стороны (рис. 4.5).

Если подать напряжение на электроды биморфа, как показано на рисунке, одна из пластин будет расширяться, а другая сжиматься, что

приведёт к изгибу всего элемента. В реальных конструкциях биморфных элементов создается разность потенциалов между внутренним общим и внешними электродами так, чтобы в одном элементе поле совпадало с направлением вектора поляризации, а в другом было направлено противоположно.

Изгиб биморфа под действием электрических полей положен в основу работы биморфных пьезосканеров. Объединяя три биморфных элемента, можно реализовать трипод на биморфных элементах (рис. 4.6).

Если внешние электроды биморфного элемента разделить на четыре сектора, то движение зонда по оси Z и в плоскости XU можно организовать на одном биморфном элементе (рис. 4.7).

Действительно, подавая противофазные напряжения на противоположные пары секций внешних электродов, можно изгибать биморф так, что зонд будет двигаться в плоскости XU (см. рис. 4.7,а,б). Изменяя потенциал внутреннего электрода относительно всех секций внешних электродов, можно прогибать биморф, перемещая зонд в направлении Z (см. рис. 4.7,в,г).

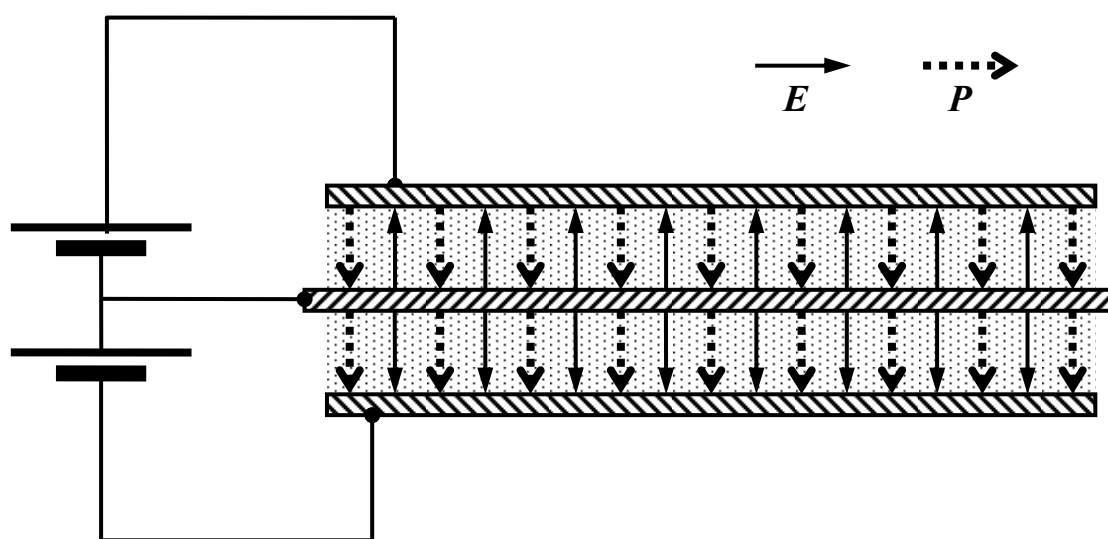


Рис. 4.5. Устройство биморфного пьезоэлемента

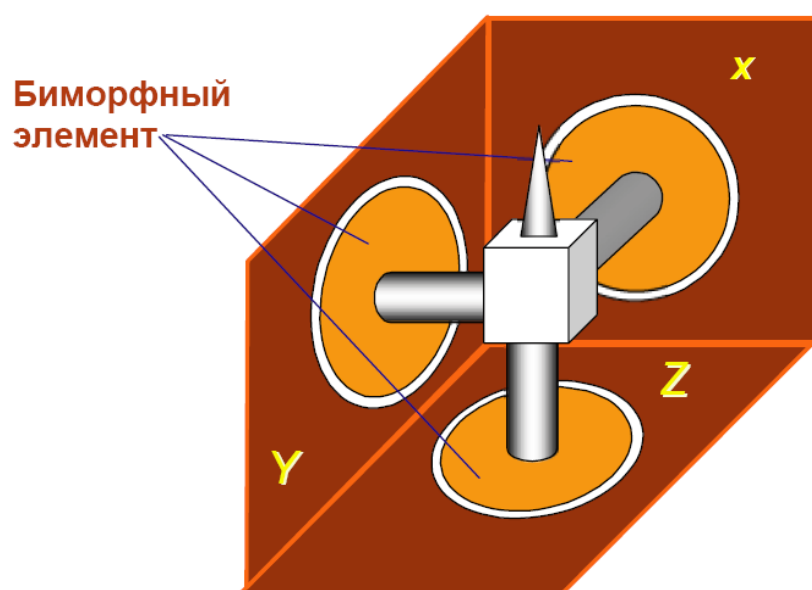


Рис. 4.6. Трёхкоординатный сканер на трёх биморфных элементах

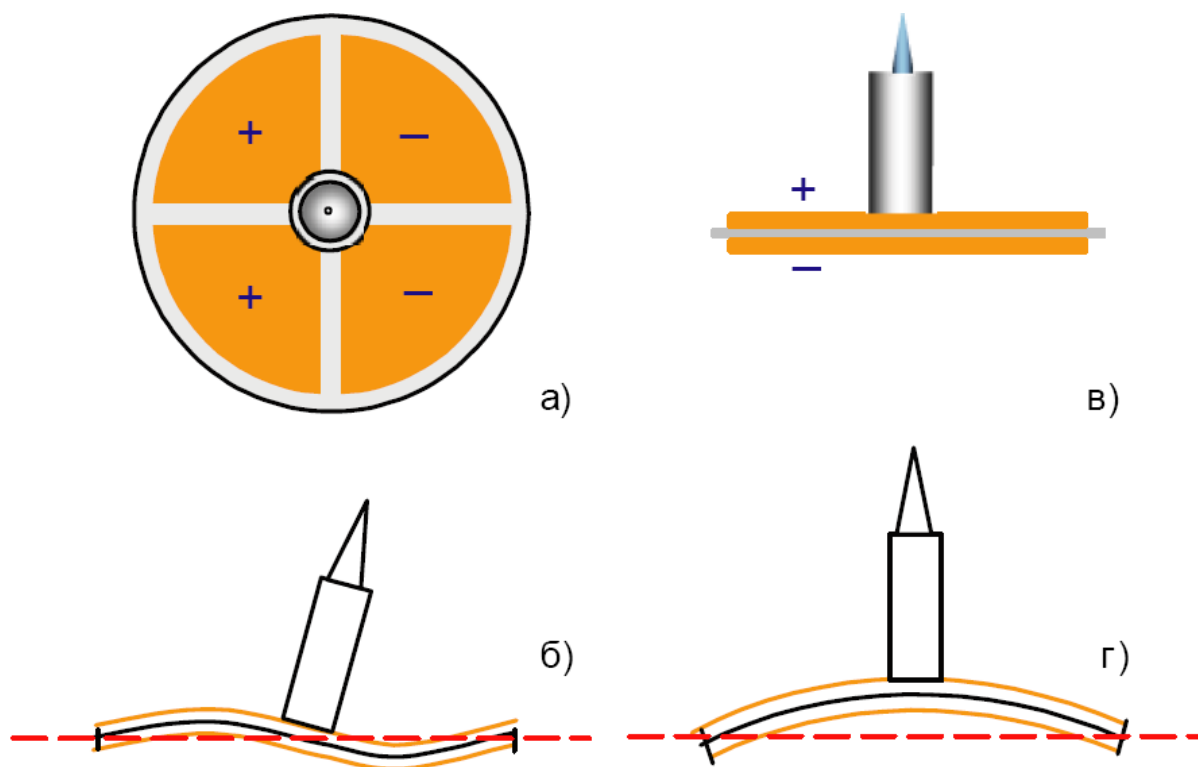


Рис. 4.7. Схематическое изображение работы биморфного пьезосканера

4.1.2. Морфологические характеристики пьезокерамических материалов

Морфологические характеристики пьезокерамических материалов представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1
Характеристики пьезокерамических материалов

материал		Электрофизические свойства							
		$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$\operatorname{tg} \delta$	k_p	$d_{33},$ пКл/Н	$-d_{31},$ пКл/Н	Q_M	$T_k,$ °C	Произ- водитель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Состав 3-1	400	0.01	0.03	90	5	10	460	Россия	
PZ-35	220	0.006	—	100	—	15	500	«Ferroperm Piezoceramics», Дания	
VP-M18	300	—	0.10	85	15	15	400	«Valpey-Fisher Corp.», США	
VP-M58	800	—	0.30	180	65	15	400	«Valpey-Fisher Corp.», США	
PMN-1	275	0.01	—	65	27	15	495	«Vernitron», США	
PMN-2	240	0.01	—	70	32	10	450	«Vernitron», США	
BM-900	300	0.01	0.07	75	10	15	490	«Sensor Technology Ltd», Канада	
BM-940	700	0.01	0.02	180	40	15	280	«Sensor Technology Ltd», Канада	
100	300	0.01	—	85	—	20	450	«SPK Electronics Co. Ltd», Тайвань	
«сегнетоэлектрические» материалы	PZTS-1	2200±200	<0.02	0.65	>600	>200	>60	—	—
	PZTS-2	2300±200	<0.02	0.66	—	>210	>60	—	—
	PZTS-3	4100±400	<0.02	0.62	>700	>300	>40	—	—

	PZTS-4	4400±400	<0.05	0.65	>1000	>300	>20	—	—
	PZTS-5	5500±500	<0.05	0.63	>1000	>300	>20	—	—
	PZTS-6	6000±500	<0.05	0.65	>1000	>350	>20	—	—
1		2	3	4	5	6	7	8	9
материалы со- “жесткости”	PZTI-1	2200±200	<0.0008	0.58	>350	>180	>450	—	—
	PZTI-2	1800±150	<0.005	0.60	—	>150	>500	—	—
“сегнотожесткие” материалы	PZTH-1	1400±140	<0.006	0.55	>300	>140	>800	—	—
	PZTH-2	1000±200	<0.009	0.50	>230	>90	>800	—	—
	PZTH-3	1000±100	<0.008	0.52	>300	>100	>900	—	—
	PZTH-4	1400±150	<0.006	0.57	>300	>120	>800	—	—
	PZTH-5	500±50	<0.007	0.52	>200	>70	>1100	—	—
	PZTH-6	470±40	<0.007	0.57	—	—	>1600	—	—
	PZTH-7	350±20	<0.006	0.22	—	—	>1900	—	—
	PZTH-8	260±25	<0.006	0.27	—	—	>2300	—	—
	PZTH-9	650±100	<0.008	0.52	—	—	>850	—	—
ЦТС-19М		1900±100	0.025	0.62	450±50	180±30	90	300	Россия
ЦТС-19		1700±200	0.03	0.55	350	160	80	290	Россия, Элпа
ЦТС-26		1700	<2.0	0.60	350	170	70	350	Россия, Элпа
ЦТС-26М		1700	<2.0	0.60	340	160	80	350	Россия, Элпа
ЦТС-36		670	<2.5	0.57	220	90	80	350	Россия, Элпа
НЦТС-1		4000	<2.5	0.60	550	260	50	175	Россия, Элпа
НЦТБС-1		5700	<2.8	0.62	650	310	40	140	Россия, Элпа
ЦТС-45		1750	<2.0	0.61	380	180	75	330	Россия, Элпа

ЦТС-46	2100	<2.0	0.61	430	190	70	260	Россия, Элпа
ЦТС-83Г	1200±100	0.025	—	300±20	160	—	360	Россия, Пьезоприбор
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЦТСБ	850±100	0.008	—	120±20	—	—	370	Россия, Пьезоприбор
ТВ-2	140±20	0.03	—	15±2	—	—	650	Россия, Пьезоприбор
ТВ-3	140±20	0.02	—	16±2	—	—	650	Россия, Пьезоприбор
НТВ-1	130	—	—	25±1	—	—	550	Россия
НТВ-2	140	0.0065	—	26±2	—	—	660	Россия, Пьезоприбор
ТНВ-1	105±15	0.02	—	10±2	—	—	930	Россия, Пьезоприбор
ТНВ-2	150	0.008	—	13±1	—	—	950	Россия, Пьезоприбор
ПКП-50	900±100	—	—	165±15	55±5	—	350	Россия
ТС-4	500	—	—	90±10	35±5	—	400	Россия
ЦТСтБС-1	4100	0.027	0.65	600	290	50	170	Россия, “Аврора-Элма”
ЦТС-24	900	0.0075	0.50	340	100	500	270	Россия, “Аврора-Элма”
ЦТС-24М	1050	0.0075	0.52	255	100	200	280	Россия, “Аврора-Элма”
ЦТССт-3	1400	0.008	0.53	290	130	800	280	Россия, “Аврора-Элма”
ЦТБС-3	2325	0.012	0.52	360	160	200	180	Россия, “Аврора-Элма”
ЦТСНВ-1	2325	0.022	0.59	425	200	60	240	Россия, “Аврора-Элма”
ПКВ-460	1450	0.003	0.59	215	145	1200	295	Россия, “Аврора-Элма”

$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ – Относительная диэлектрическая проницаемость.

$\operatorname{tg} \delta$ – Тангенс угла диэлектрических потерь в слабых полях, не более.

k_p – радиальный коэффициент электромеханической связи.

d_{33} – Пьезоэлектрический модуль d_{33} в квазистатическом режиме пКл/Н.

d_{31} – Пьезоэлектрический модуль d_{31} в квазистатическом режиме пКл/Н.

Q_M – механическая добротность.

T_k – Температура Кюри, °С.

4.2. Разработка технических решений функциональных систем и устройств на основе пьезопроводов

4.2.1. Стереометрическое устройство для наноперемещений

В основу разработки положена задача обеспечения одновременной реализации нанотехнологических процессов по трём координатным направлениям.

Стереометрическое устройство для наноперемещений (рис. 4.8) содержит основной пьезопровод 1 и три дополнительных 2, 3, 4. На основном пьезопроводе 1 и двух дополнительных пьезопроводах 2, 3 жёстко закреплены зонды 4, 5, 6. Основной пьезопровод 1 и два дополнительных пьезопровода 2 и 3, расположены по координатным осям X , Y , Z , с возможностью независимой подачи напряжения на каждый из них, от блока питания 7.

Дополнительный пьезопровод 8 установлен соосно с основным пьезопроводом 1, с возможностью поступательного и вращательного перемещения относительно координатной оси X .

Стереометрическое устройство для наноперемещения работает следующим образом. При подаче напряжения от блока питания 7 на пьезоприводы 1, 2, 3 происходит их независимое перемещение вдоль координатных осей X , Y , Z соответственно. При подаче напряжения от блока питания 7 на пьезопривод 8 происходит его независимое перемещение вдоль координатной оси X , а также и вращение вокруг координатной оси X .

Применение предложенного стереометрического устройства для наноперемещения обеспечивает одновременную реализацию нанотехнологических процессов по всем трём координатным направлениям.

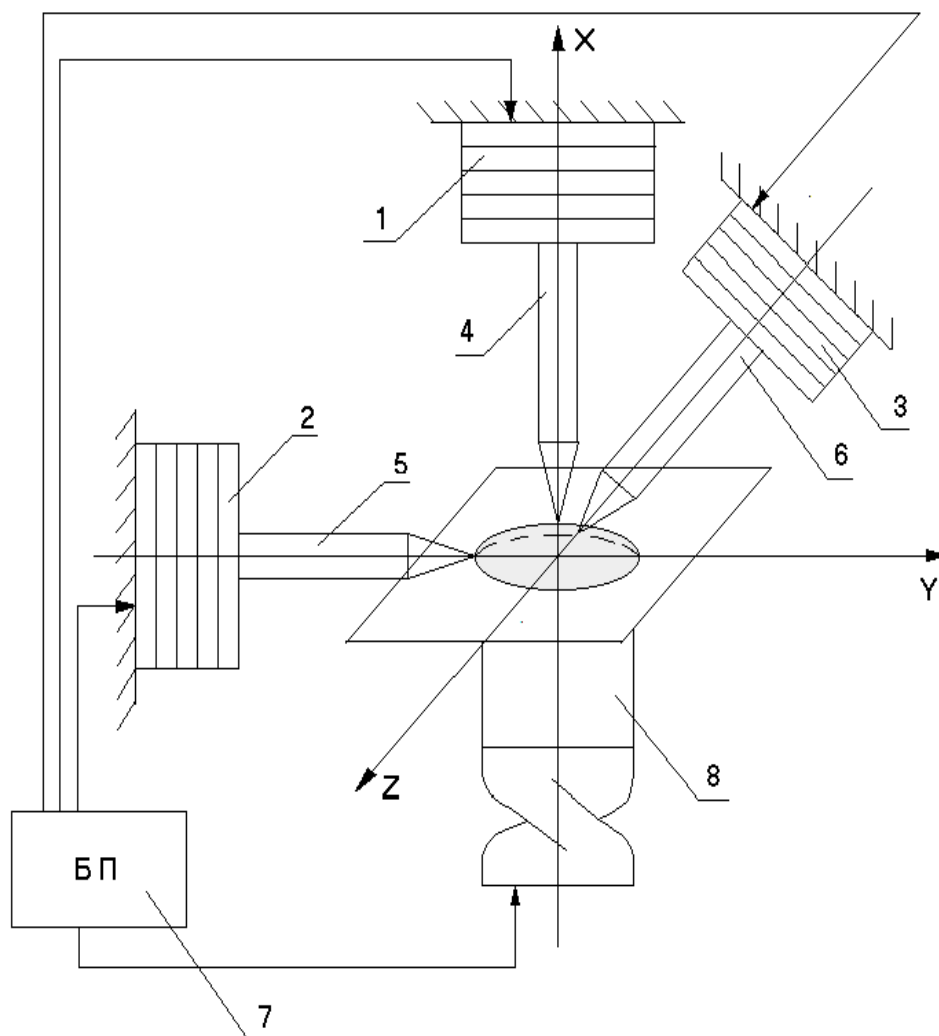


Рис. 4.8. Стереометрическое устройство для наноперемещений

4.2.2. Зондовое устройство для нанотехнологии

Зондовое устройство для нанотехнологии (рис. 4.9) содержит металлический зонд 1, жёстко закреплённый на торце 2 пьезоэлектрического привода 3. Металлический зонд 1 выполнен в виде тонких металлических игл 4 диаметром d_n , изолированных друг от друга посредством диэлектрического материала 5. Каждая тонкая металлическая игла 4 связана с системой подачи потенциала 6. Расстояние между иглами 6 по осям составляет не менее $0,2 \div 0,4$ мм.

При подаче напряжения на пьезопривод 3 происходит одновременное вертикальное перемещение тонких металлических игл 4, изолированных друг от друга диэлектрическим материалом 5, предотвращающим электрический контакт между иглами 4. Иглы расположены на предельно близком расстоянии друг от друга – $0,2 \div 0,4$ мм. При этом на каждую тонкую металлическую иглу 4 подаётся напряжение от системы подачи потенциала 6. При наличии такого напряжения на зондовом устройстве реализуется необходимая аналитико-технологическая операция на подложке (на рис. 4.9 условно не показана).

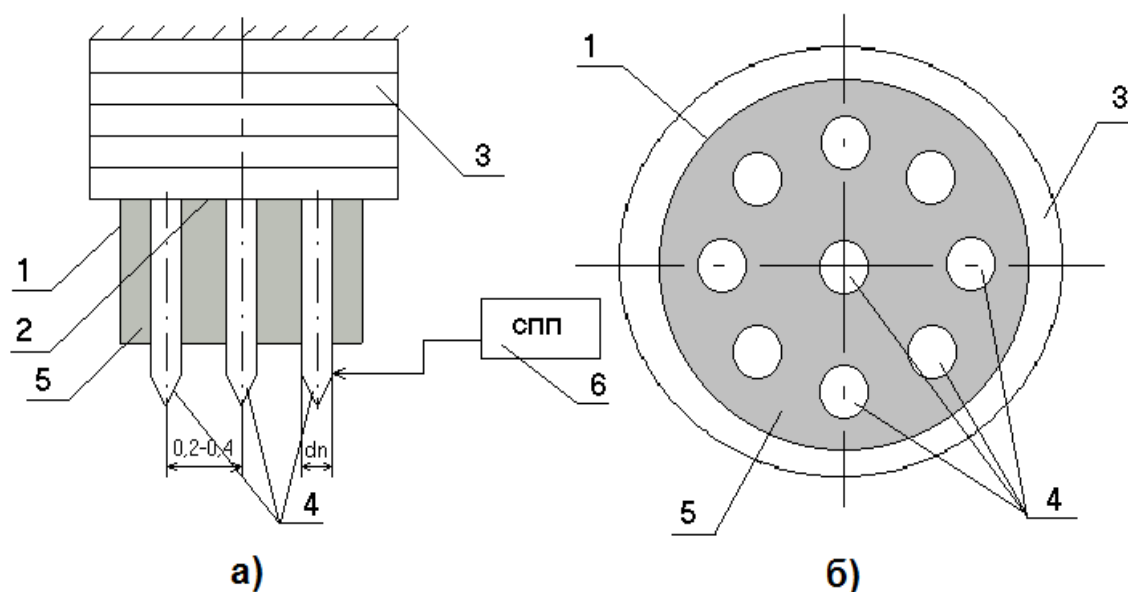


Рис. 4.9. Зондовое устройство для нанотехнологии

Применение предлагаемого зондового устройства для нанотехнологии позволяет одновременно зондировать несколько точек, расположенных на близком расстоянии друг от друга.

4.2.3. Пьезопривод для нанотехнологии

В основу разработки положена задача обеспечить возможность проведения двухстороннего одновременного зондирования закреплённой подложки.

Пьезопривод для нанотехнологии (рис. 4.10) содержит блок питания 1, связанный с тремя пьезомодулями 2, 3, 4 последовательно соединёнными между собой таким образом, что оси пьезомодулей расположены по координатным осям X , Y , Z . Основной зонд 5 жёстко закреплён на пьезомодуле 4. Пьезомодуль 6 связан с блоком питания 1 и закреплён на П-образном элементе 7.

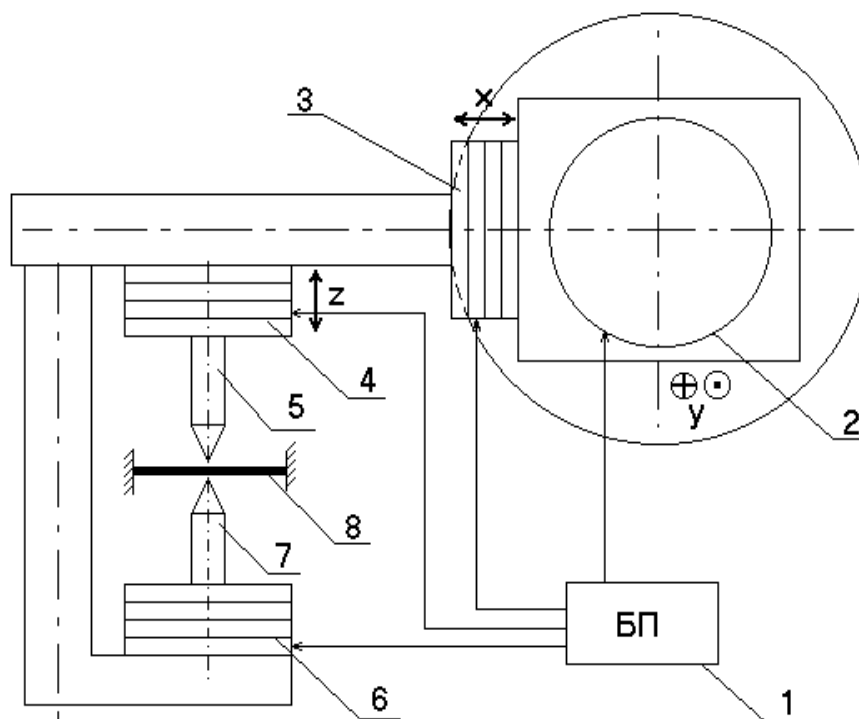


Рис. 4.10. Пьезопривод для нанотехнологии

На пьезомодуле 6 жёстко закреплён дополнительный зонд 8. Зонды 5 и 8 установлены соосно и направлены навстречу друг другу, обеспечивая возможность проведения двухстороннего одновременного зондирования закреплённой подложки 9.

При подаче напряжения от блока питания 1 на пьезомодуль 2 происходит его независимое перемещение вдоль оси Y . При подачи напряжения от блока питания 1 на пьезомодуль 3 происходит его независимое перемещение вдоль оси X . При подаче напряжения от блока питания 1 на пьезомодули 4 и 6 происходит их независимое перемещение вдоль оси Z , таким образом, что зонды 5 и 8, закреплённые на пьезомодулях 4 и 6, перемещаются навстречу друг другу и к поверхности подложки 9.

4.2.4. Нанотехнологическое устройство перемещения

Нанотехнологическое устройство перемещения (рис. 4.11) состоит из неподвижного основания 1 и установленного на нём трёхкоординатного пьезопривода 2, связанного с зондом 3. Данный зонд электрически связан с подложкой 4, установленной на подложкодержателе 5, который закреплён на неподвижном основании 6. Трёхкоординатный пьезопривод 2 связан с зондом 3 посредством кантиливера 7. Зонд 3 выполнен составным, причём цилиндрическая часть зонда сделана из магнитномягкого материала 8, а острие из электропроводящего материала. Подложкодержатель выполнен с возможностью контактного взаимодействия только по периферии подложки.

Устройство дополнительно снабжено электромагнитом 9, установленным соосно с зондом на противоположной от него стороне подложки 4 на вспомогательном трёхкоординатном пьезоприводе 10.

Пьезопривод 10 установлен на дополнительном основании 11 которое жёстко связано с основным 1.

Нанотехнологическое устройство перемещения функционирует следующим образом. Трёхкоординатный пьезопривод 2, при подаче на него напряжения, обеспечивает требуемое перемещение связанного с ним зонда 3 посредством кантиливера 7. Так как устройство дополнительно снабжено электромагнитом 9, установленным соосно с зондом на противоположной от него стороне подложки 4, зонд перемещается под действием магнитных сил к подложке 4. При подачи напряжения на вспомогательный трехкоординатный пьезопривод 10, происходит перемещение электромагнита 9.

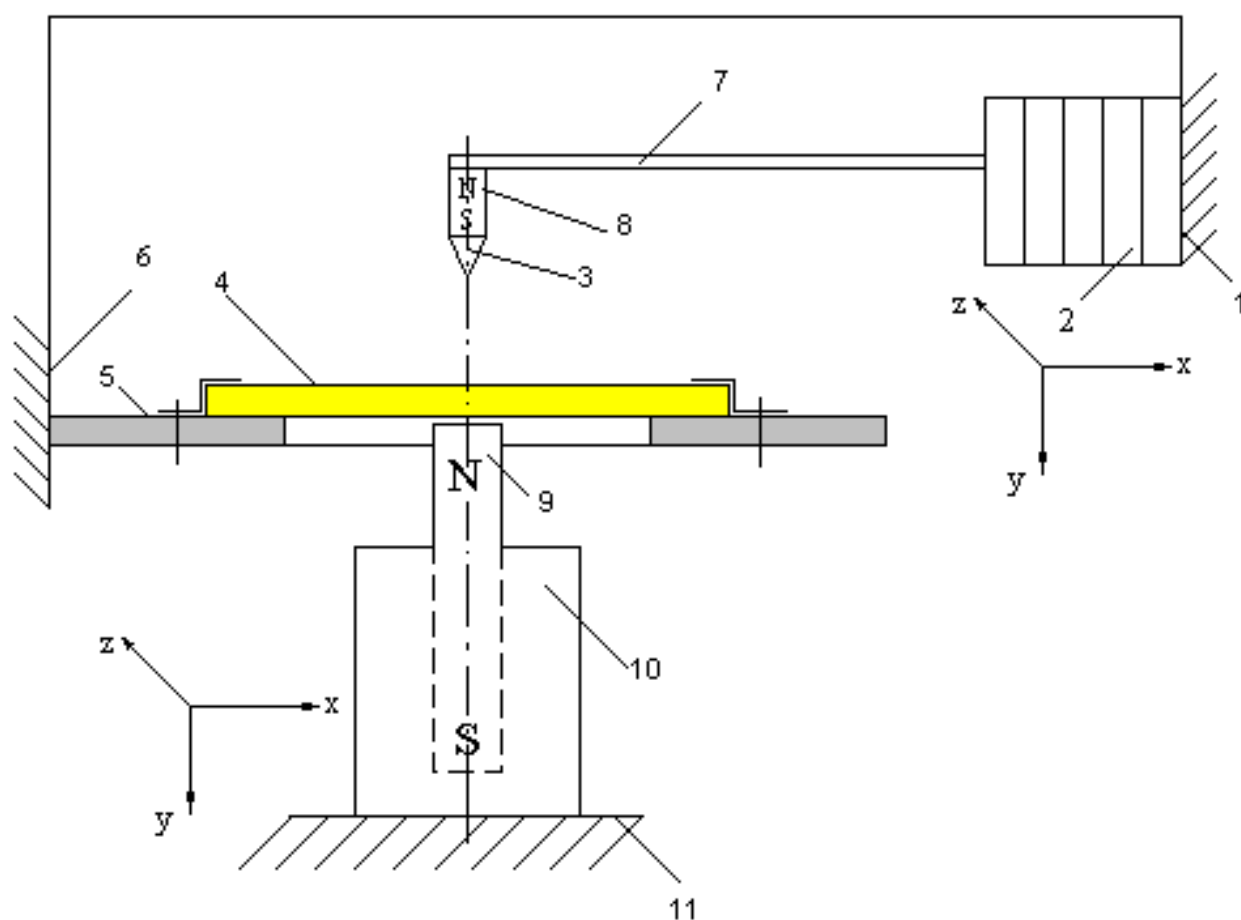


Рис. 4.11. Нанотехнологическое устройство перемещения

Применение в нанотехнологическом устройстве перемещения дополнительного электромагнита, установленного соосно с зондом на противоположной от него стороне подложки на вспомогательном трёхкоординатном пьезоприводе, позволяет уменьшить температуру в зазоре зонд-подложка. Это приводит значительному уменьшению дрейфовых явлений.

4.2.5. Технологическое устройство для наноперемещения изделия

Технологическое устройство для наноперемещений изделия (рис. 4.12) включает в себя неподвижную направляющую 1, стол 2 и пьезоэлектрические преобразователи 3, жестко связанные с неподвижной направляющей 1.

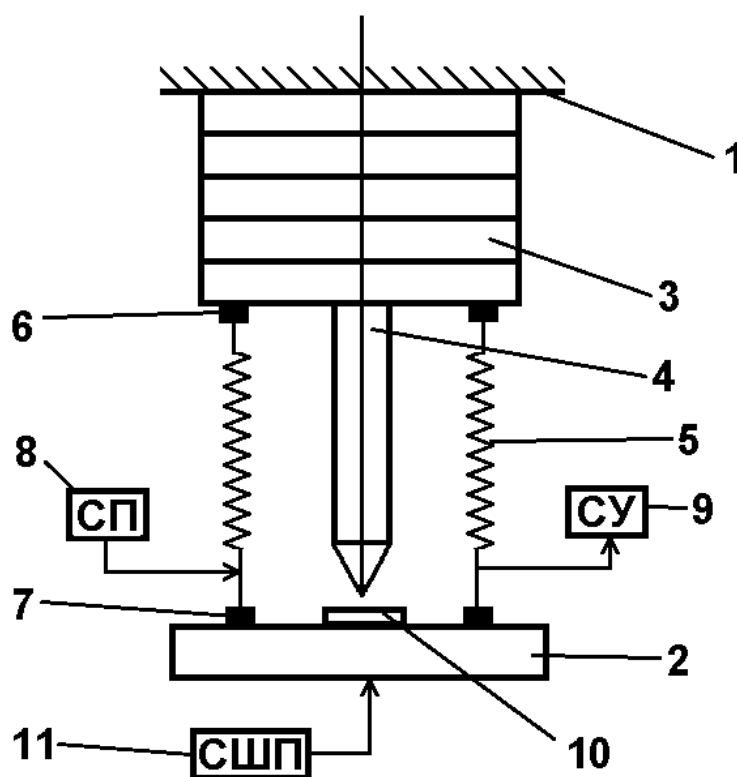


Рис. 4.12. Технологическое устройство для наноперемещения изделий

На пьезоэлектрических преобразователях закреплен зонд 4. Между неподвижной направляющей 1 и столом 2 герметично установлен диэлектрический сильфон 5, с помощью уплотнений 6, 7. Технологическое устройство для наноперемещений изделия снабжено также системами 8, 9 подачи внутрь диэлектрического сильфона 5 и удаления из него рабочей жидкости или газа.

На столе 2 установлена подложка 10 с возможностью электрического взаимодействия с зондом 4. Стол 2 снабжен системой шестикоординатных перемещений 11, выполненной по структуре l-координат.

Технологическое устройство для наноперемещений изделия функционирует следующим образом.

При перемещении стола 2 по шести координатам с помощью системы шестикоординатных перемещений 11 происходит установка подложки 10 напротив зонда 4 и герметизация пространства в котором расположены подложка 10 и зонд 4 с помощью диэлектрического сильфона 5 и уплотнений 6, 7. Внутри это пространство подается рабочий газ или жидкость с помощью системы подачи 8, а при необходимости удаляется из этого пространства с помощью системы 9 удаления рабочего газа или жидкости.

Применение предлагаемого технологического устройства для наноперемещений изделия обеспечивает возможность его работы в заданной токопроводящей рабочей среде, в качестве которой используется жидкость или газ.

4.2.6. Устройство для регистрации отклонения острия зонда

Устройство для регистрации отклонения острия зонда (рис. 4.13), содержащее прецизионный измеритель перемещений 1 связанный с

зондом 2. Прецизионный измеритель перемещений 1 выполнен в виде кварцевого резонатора, жестко связанного с зондом 2 и установленного соосно с ним. Устройство снабжено датчиком разности частот 3, электрически связанным с прецизионным измерителем перемещений 1. Зонд 2 установлен с возможностью бесконтактного взаимодействия с подложкой 4 закрепленной на основании 5.

Устройство регистрации отклонения острия зонда работает следующим образом.

Под действием сил электростатического и межатомного взаимодействия острие зонда 2 перемещается в вертикальном направлении и воздействует на прецизионный измеритель перемещений 1. В результате этого взаимодействия изменяется частота колебаний кварцевого резонатора. Датчик разности частот 3 регистрирует разность частот колебаний кварцевого резонатора до и после возникновения электростатических и межатомных взаимодействий между остриём зонда 2

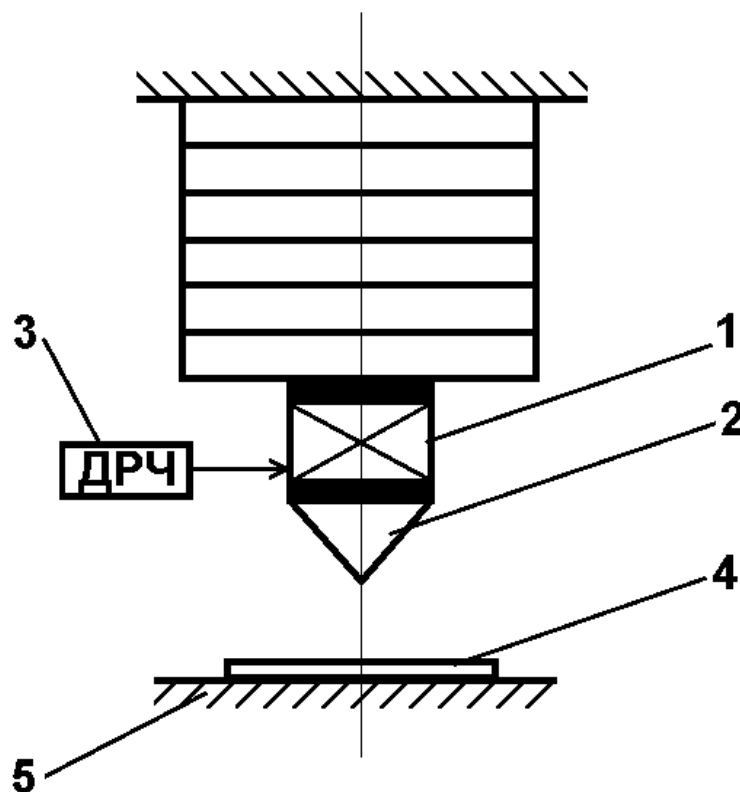


Рис. 4.13. Устройство для регистрации отклонения острия зонда

и исследуемой поверхностью 4.

Применение предложенного устройства позволяет повысить чувствительность при измерении величины отклонения острия зонда.

4.2.7. Устройство перемещения для нанотехнологии

Устройство перемещения для нанотехнологий (рис. 4.14) содержит основной пьезопривод 1, жестко связанный с неподвижным основанием 2 и подложку 3, установленную на подвижном столе 4. На основном пьезоприводе 1 установлены дополнительные 5, жестко связанные с основным 1 по средствам параллельных торсионов 6. С каждым дополнительным пьезоприводом 5, связан зонд 7. Все дополнительные пьезоприводы 5 расположены в пространстве с возможностью раздельной и независимой подачи на них напряжения от блока питания 8. При этом дополнительные пьезоприводы 5 «не мешают» друг другу: контактное взаимодействие между соседними дополнительными пьезоприводами 5, зондами 7 и торсионами отсутствует.

Каждый торсион 6, жестко связанный с ним дополнительный пьезопривод 5 и связанный с этим пьезоприводом 5 зонд 7 расположены на одной оси. Количество пьезоприводов 5 не ограничено.

Устройство перемещения для нанотехнологий работает следующим образом. При передаче напряжения на основной пьезопривод 1 происходит синхронное перемещение всех пяти дополнительных пьезоприводов 5.

Настройка каждого зонда 7 на неровную поверхность подложки 3 обеспечивается подачей напряжений на каждый дополнительный пьезопривод 5 от блока питания 8.

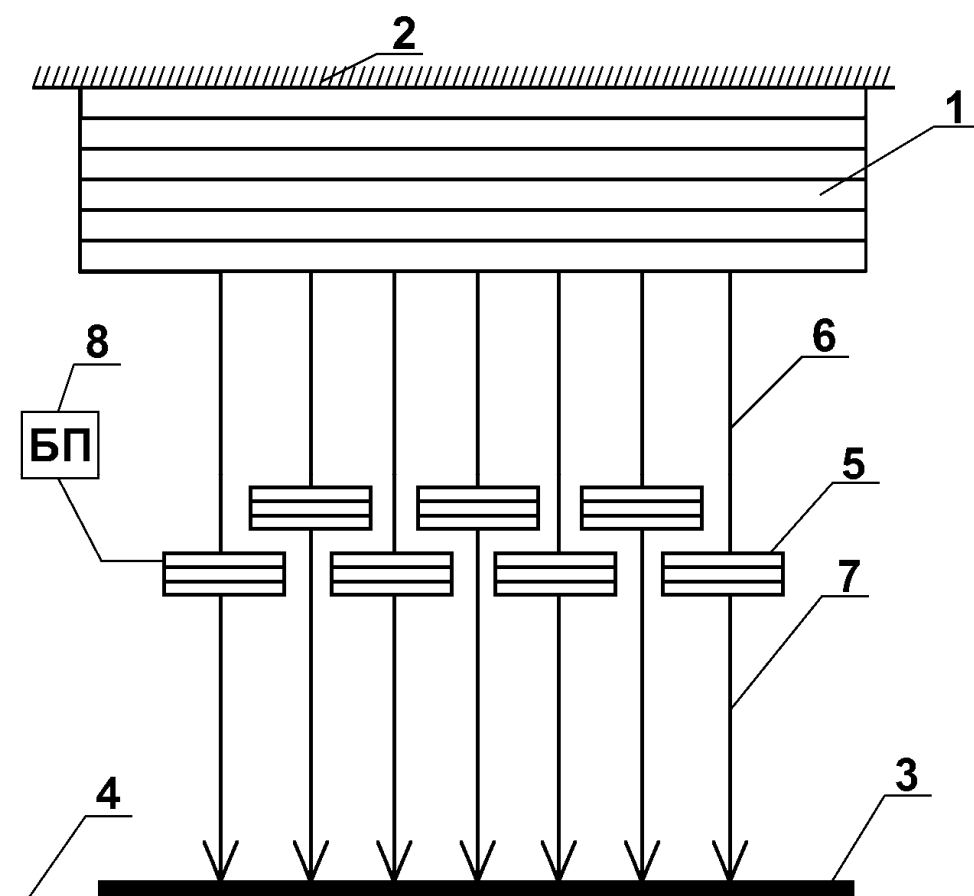


Рис. 4.14. Устройство перемещения для нанотехнологий

Применение предложенного устройства перемещения для нанотехнологий позволяет одновременно и независимо зондировать несколько точек на поверхности подложки, расположенных на близком расстоянии друг от друга, при выполнении различных нанотехнологических операций.

4.2.8. Устройство для получения наноструктур на подложке

Устройство для получения наноструктур на подложке (рис. 4.15) содержит пьезопривод 1, жестко связанный с зондом 2 и неподвижной направляющей 3, подложку 4, установленную на столе 5. На зонде 2

жестко установлена фокусирующая втулка 6, имеющая потенциал того же знака что и зонд 2. Втулка 6 электрически изолирована от зонда 2 и подложки 4 изоляторами 7,8. Внутренний диаметр втулки 6 составляет 1,5-2 диаметра зонда 2, наружный - 35 диаметров зонда 2, а вылет острия 9 зонда 2 относительно торца 10 втулки 6 равен 0,5-1 мкм. Устройство дополнительно снабжено блоком питания 11 для подачи потенциала на фокусирующую втулку 6.

Устройство для получения наноструктур на подложке работает следующим образом.

С помощью пьезопривода 1 осуществляется перемещение зонда 2, а с помощью стола 5 перемещение подложки 4, относительно зонда 2 (привод перемещения подложки 4 на рис. 4.15 условно не показан).

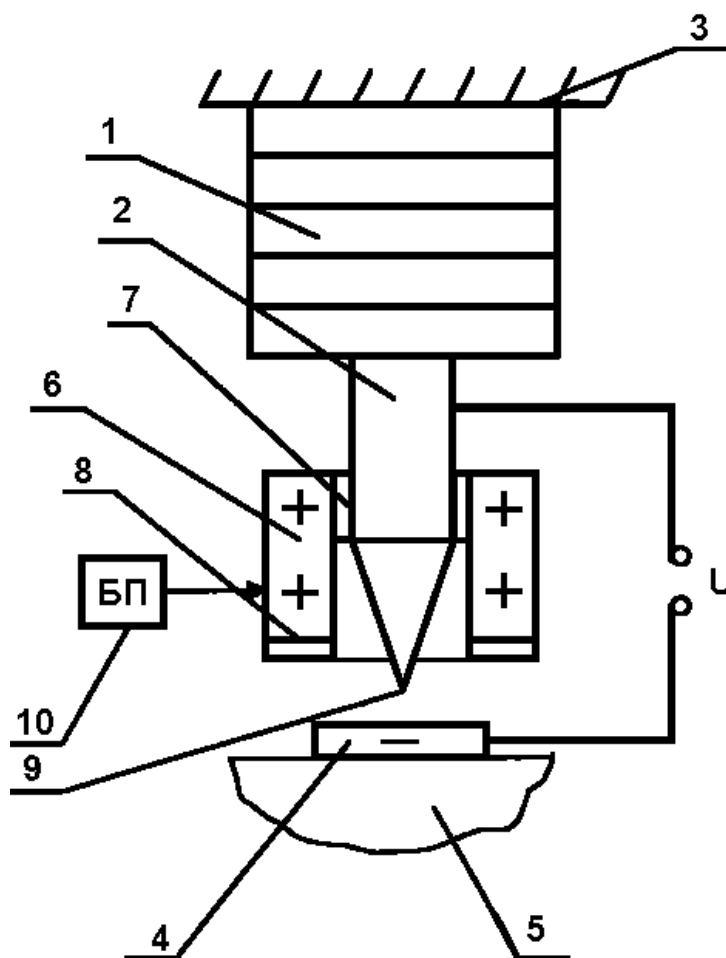


Рис. 4.15. Устройство для получения наноструктур на подложке

Зонд 2 имеет положительный потенциал, подложка 4 – отрицательный. На фокусирующую втулку 6 через блок питания 11 также подается положительный потенциал. В результате чего ионный луч от острия 9 зонда 2 к подложке 4 становится остро сфокусированным независимо от изношенности острия 9 зонда 2 и образованных на нем вискеро́в.

Применение предложенного устройства для получения наноструктур на подложке позволяет фокусировать ионный луч и тем самым обеспечивать более точную обработку поверхности подложки независимо от изношенности острия зонда.

4.2.9. Устройство наноперемещений на основе биморфных пьезоманипуляторов

Устройство наноперемещений (рис. 4.16) содержит пьезопровод 1, жёстко закреплённый на неподвижной платформе 2 и зонд 3 связанный с пьезопроводом 1. Пьезопровод 1 выполнен в виде пластин-биморфов 4, связанных между собой концами 5 и 6, причём к свободному концу 7 нижней пластины 8 прикреплён зонд 3, а общее количество пластин-биморфов – четыре.

Устройство наноперемещений работает следующим образом. При подаче напряжения на пластины-биморфы 4 происходит их изгиб. При изгибе одной пластины реализуется нелинейное перемещение зонда 3, а при изгибе второй пластины происходит так же нелинейно перемещение зонда 3, но в другую сторону. Таким образом два нелинейных перемещения в противоположенные стороны в сумме обеспечивают линейное перемещение зонда 3 в вертикальной плоскости. Суммарное линейное перемещение зонда 3 обеспечивается при наличии пластин-биморфов 4 одинаковой жёсткости. Регулируя напряжение подаваемое на

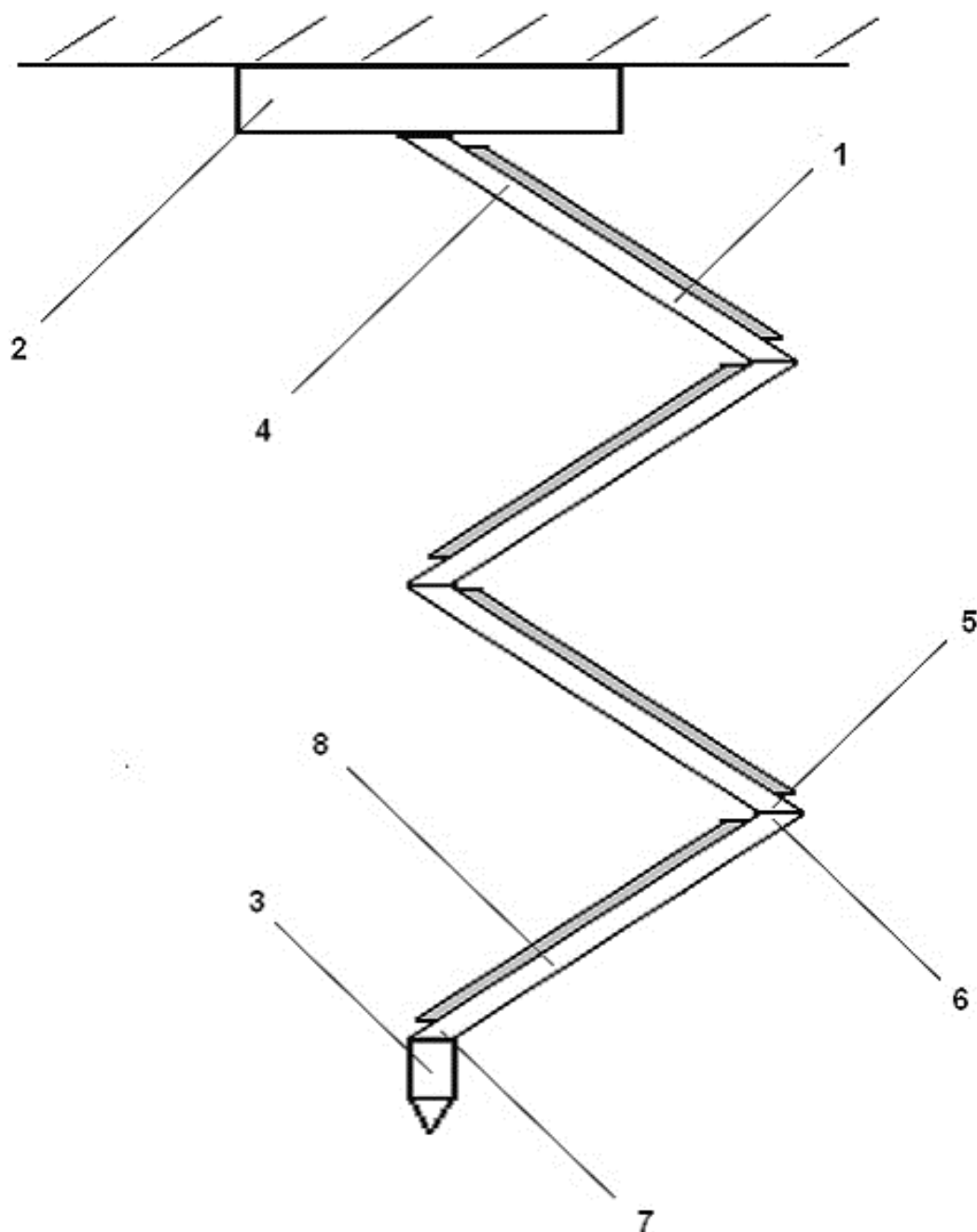


Рис. 4.16. Принципиальная схема устройства наноперемещений

пластины-биморфы 4 можно регулировать линейное перемещение зонда 3 в достаточно широких пределах.

Устройство наноперемещений выполнено в виде чётного числа пластин-биморфов и позволяет повысить диапазон перемещений при сохранении прямолинейного характера движения зонда.

4.2.10. Технологическое устройство метрологического обеспечения нанотехнологии

В основу разработки положена задача обеспечения возможности регулирования ширины полосы сканирования подложки в пределах $3 \div 9 \text{ \AA}$.

Технологическое устройство метрологического обеспечения нанотехнологии (рис. 4.17) содержит неподвижную направляющую 1, стол 2 с подложкой 3, пьезоп привод 4 жестко связанный с направляющей, переходник 5 между пьезоп приводом и биморфами, основной зонд 6, биморфы 7 и дополнительный зонд 8.

При прикладывании рабочего напряжения между зондами 6 и 8 возникает туннельный ток, вследствие испускания электронов одним из зондов под действием внешнего электрического поля высокой напряженности. При приближении зондов 6 и 8 к подложке 3 до расстояния действия межатомных электростатических сил, электроны, вышедшие из зазора между зондами, отклоняются под действием электростатического поля. Вследствие этого изменяется сопротивление в цепи зонда, которое фиксируется прецизионным измерителем тока. При подаче напряжения на биморфы 7, происходит их деформация и, как следствие, изменение расстояния между зондами, что позволяет регулировать ширину области сканирования подложки 3.

Применение предлагаемого технологического устройства метрологического обеспечения нанотехнологии позволяет проводить измерения на диэлектрической подложке с изменяемой шириной полосы сканирования в пределах $3 \div 9 \text{ \AA}$, используя систему основного и дополнительного зондов с туннельным зазором между ними.

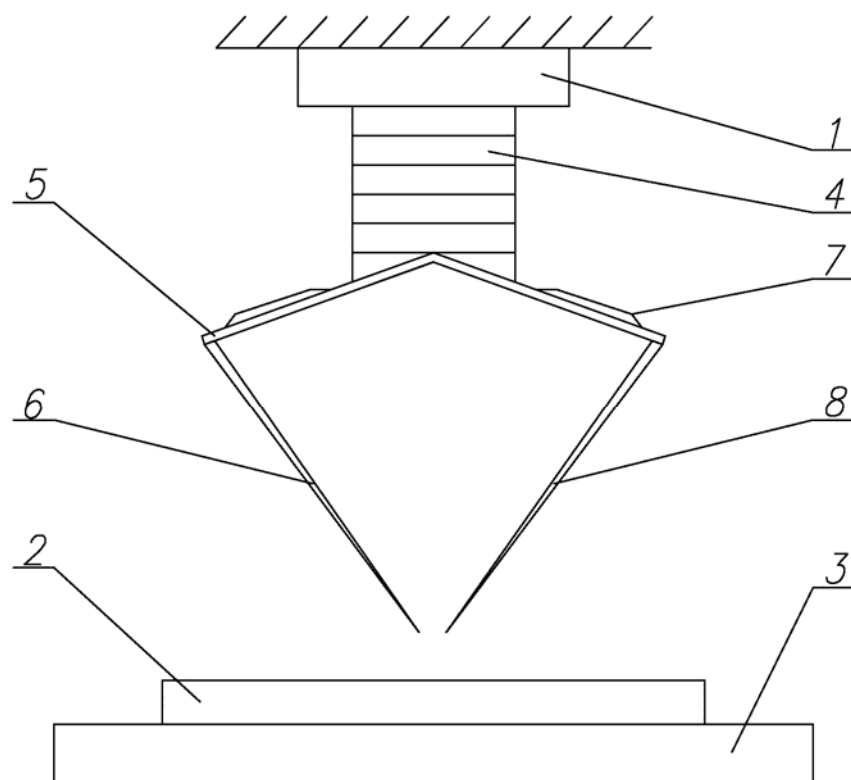


Рис. 4.17. Принципиальная схема технологического устройства метрологического обеспечения нанотехнологии

4.2.11. Система перемещения с охлаждаемыми пьезоэлементами

Система перемещений для нанотехнологии (рис. 4.18) содержит пьезопривод 1, выполненный в виде пьезокерамических дисков 2, между которыми расположены металлические пластины 3 и зонд 4, жестко связанный с пьезоприводом 1. В пьезокерамических дисках 2 и металлических пластинах 3 выполнены осевые отверстия 5, образующие полости 6, 7, 8, а в первом 9 и последнем 10 пьезокерамических дисках 2 выполнены входное 11, выходное 12 радиальные отверстия и соединительные отверстия 13. Система дополнительно снабжена устройством 14 подачи хладагента 15 в полости пьезопривода 1. В качестве хладагента может использоваться жидкий гелий или азот.

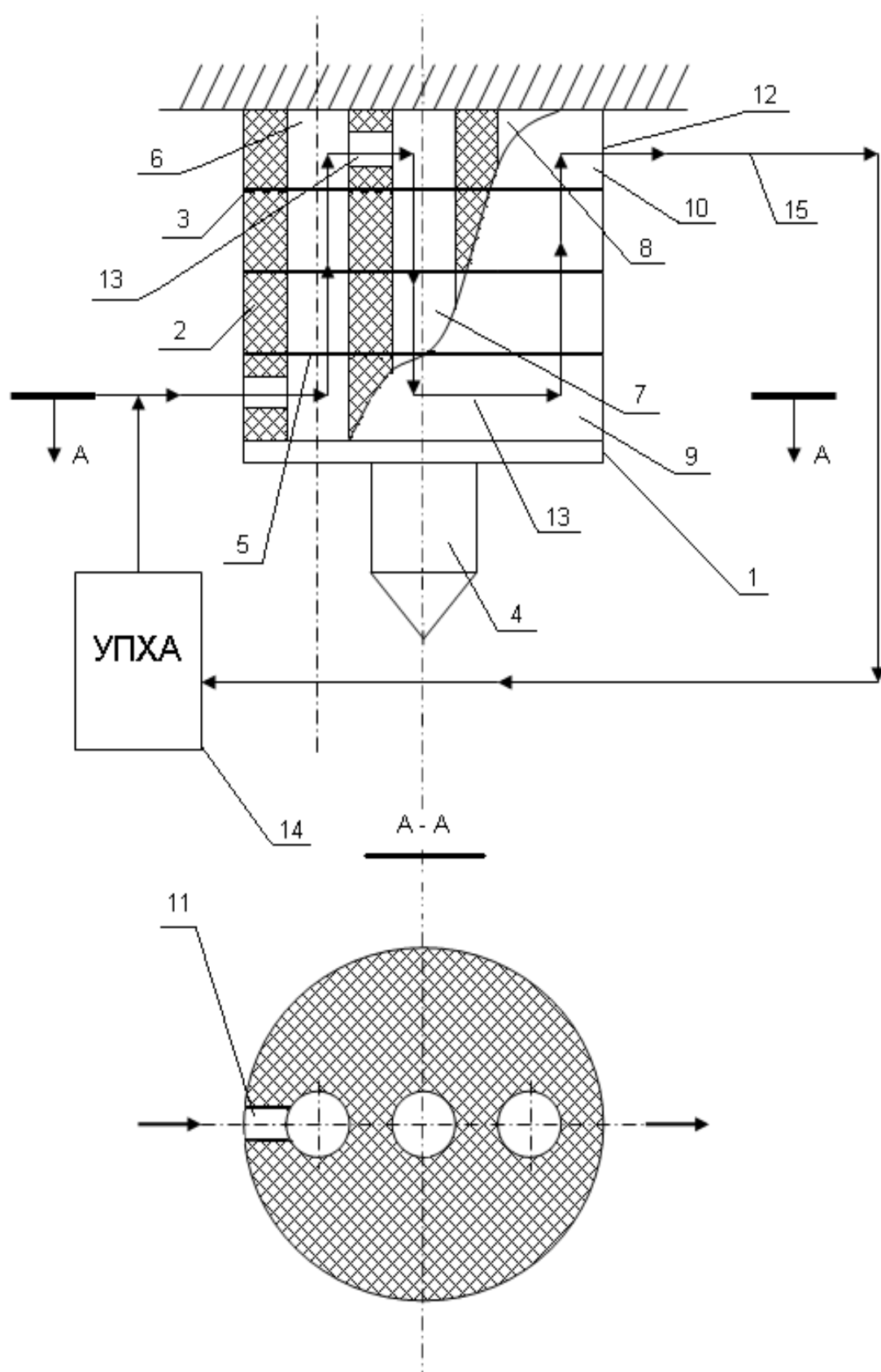


Рис. 4.18. Система перемещений с охлаждаемыми пьезоэлементами

При подаче на металлические пластины 3 рабочего напряжения пьезопровод 1 начинает перемещать зонд 4. При работе пьезопровода 1, из устройства 14 подачи хладагента 15, через входное радиальное отверстие 11, хладагент 15 поступает в первый пьезокерамический диск 9, а затем через осевые отверстия 5, полости 6, 7, 8 и соединительные отверстия 13 хладагент 15 перемещается по пьезопроводу 1. Через выходное радиальное отверстие 12 хладагент 15 из пьезопровода 1 поступает обратно в устройство подачи хладагента 14. Таким образом осуществляется охлаждение пьезопровода 1, что повышает точность его перемещения.

Применение предлагаемой системы перемещений для нанотехнологии позволяет увеличить точность перемещения пьезопровода за счет охлаждения пьезокерамических дисков и уменьшения их произвольных перемещений.

Представленные в настоящем разделе технические решения защищены Патентами Российской Федерации [107÷121].

ГЛАВА 5. ПРЕЦИЗИОННЫЕ МАНИПУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОСТРИКЦИИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ

5.1. Магнитострикция. Основные сведения

Магнитострикция (от лат. натяжение, сжатие) – изменение формы и размеров тела при его намагничивании. Это явление свойственно как ферромагнитным (сильно магнитным), так и парамагнитным и диамагнитным веществам. Магнитострикция – результат проявления взаимодействий в магнитных телах. Магнитострикция неизменно привлекает внимание не только физиков, но также и инженеров с точки зрения конструирования новых приборов и технических устройств.

Магнитострикция оценивается безразмерной величиной – относительным изменением размеров магнетика

$$\lambda = \frac{dl}{l}.$$

Здесь dl – удлинение (или укорочение) при включении магнитного поля H , а l – длина образца.

В экспериментах обычно измеряется $\lambda_{\parallel}$ – продольная магнитострикция, когда напряженность поля H совпадает с направлением измерения, $\lambda_{\perp}$ – поперечная магнитострикция, когда указанные направления взаимно перпендикулярны. Величины $\lambda_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp}$ малы (даже для

ферромагнетиков), и для их измерения применяются специальные методы и установки.

Различают два вида магнитострикции: изотропную (обменную) и анизотропную (магнитодипольную и одноионную). Ниже в упрощенной и качественной форме объясняются механизмы их возникновения.

5.1.1. Обменная магнитострикция

Этот вид магнитострикции возникает в результате изменения обменного взаимодействия между магнитными моментами атомов M_{am} в кристаллической решётке. Магнетизм атома обусловлен электронами (ядро атома дает очень малый вклад в магнетизм атома, и им обычно пренебрегают). Электроны атома участвуют в создании M_{am} двояко. Во-первых, каждый электрон, вращаясь вокруг ядра, образует микроскопический замкнутый ток, величина его равна произведению микроскопического тока на площадь орбиты электрона. Этот магнитный момент называется орбитальным M_{orb} и изображается в виде вектора, направленного перпендикулярно площади орбиты. Во-вторых, каждый электрон обладает своеобразным «собственным» магнитным моментом (согласно выводам квантовой механики). Его называют спиновым $M_{сп}$ (от англ. spin — вращение).

Векторное сложение M_{orb} и $M_{сп}$ дает M_{am} . Следует отметить, что внутри атома M_{orb} и $M_{сп}$ связаны магнитными силами (спин-орбитальным взаимодействием).

В кристаллах ферромагнетиков, как было показано в 30-е годы русским теоретиком Я.И. Френкелем и немецким теоретиком В. Гейзенбергом, между электронами соседних магнитных атомов возникает особый вид взаимодействия, который они называли обменным. Это электростатическое взаимодействие, однако, оно не простое

(кулоновское), а квантовое. В механизме обменного взаимодействия электронов важная роль отводится направлению спинов соседних атомов. Обменным его назвали потому, что в процессе данного взаимодействия электроны соседних магнитных атомов как бы обмениваются своими местами. Результатом обменного взаимодействия электронов является то, что моменты M_{cn} электронов устанавливаются параллельно друг другу, возникает спонтанная или самопроизвольная намагниченность (то есть без участия внешнего поля H). Поскольку M_{cn} и M_{orb} взаимосвязаны, то можно говорить, что спонтанная намагниченность I_s создается упорядочиванием магнитных моментов M_{am} (намагниченность I_s — это число однонаправленных M_{am} в 1 см^3 ферромагнетика).

Спонтанная намагниченность обращается в нуль при температуре T_C , называемой точкой Кюри. Величину обменного взаимодействия можно оценить по величине T_C . При этой температуре тепловое движение разрушает упорядоченное расположение моментов M_{am} , созданное обменным взаимодействием. Отсюда следует, что чем больше обменное взаимодействие в ферромагнетике, тем выше должна быть температура T_C для разрушения магнитного порядка.

Возникновение обменной магнитострикции можно наглядно пояснить следующим образом. Представим себе, что имеется цепочка магнитных атомов при температурах, близких к T_C . В области T_C большинство моментов M_{am} находятся в разупорядоченном состоянии, так как действие теплового движения на атомы больше, чем обменное взаимодействие. Пусть r_0 — равновесное расстояние между атомами, соответствующее этому состоянию ферромагнетика (рис. 5.1, а). Включим, теперь поле H . Моменты M_{am} повернутся по полю (рис. 5.1, б), но это приведёт к изменению обменной энергии (поскольку, согласно теории, данная энергия зависит от направления спинов взаимодействующих электронов, принадлежащих соседним атомам).

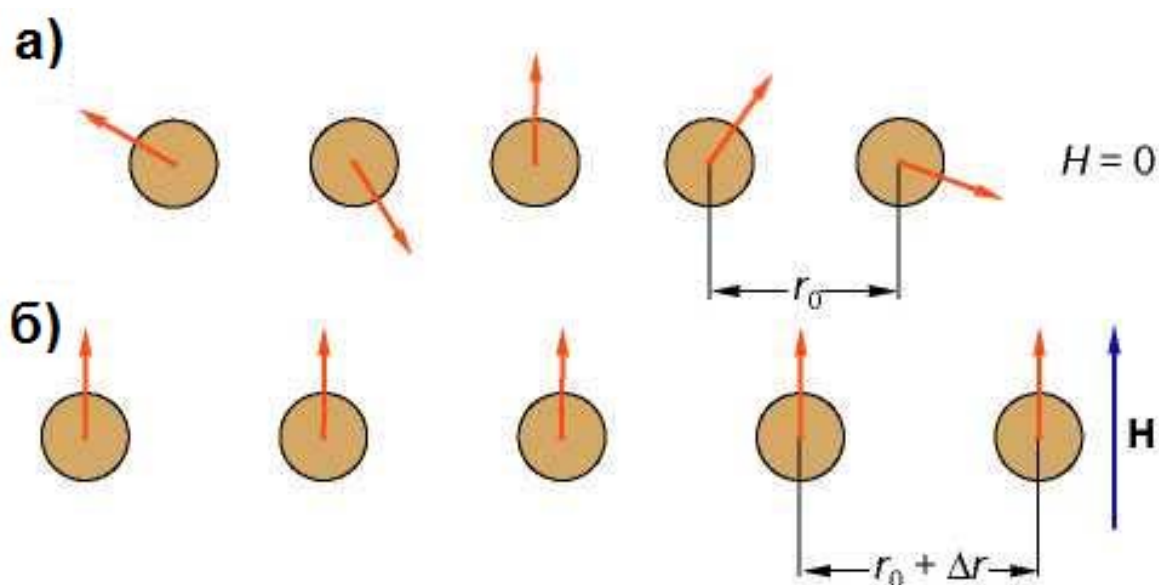


Рис. 5.1. Явление обменной магнитострикции

Состоянию ферромагнетика, представленного на рис. 5.1, б, будет соответствовать другое равновесное расстояние между атомами: $r_0 + \Delta r$, где Δr есть не что иное, как обменная магнитострикция. В ферромагнетиках, обладающих кубической симметрией, величина Δr не зависит от направления в кристалле, следовательно, обменная магнитострикция будет изотропной. Это означает, что в кубическом кристалле величина Δr будет одной и той же во всех направлениях последнего. Эта магнитострикция будет проявляться в изменении объёма кристалла $\frac{\Delta V}{V}$, при этом в большинстве ферромагнетиков она положительна, то есть при включении внешнего поля H объём образца увеличивается.

Подобного рода магнитострикция сопутствует процессу намагничивания ферромагнетика, при котором под влиянием H происходит ориентация моментов M_{am} . Процесс напоминает намагничивание парамагнетиков, поэтому он получил название парапроцесса. Парапроцесс особенно интенсивен в области точки Кюри, и обменная магнитострикция здесь достигает наибольшей величины.

В ферромагнетиках, обладающих гексагональной структурой, например, в редкоземельном металле гадолинии Gd, парапроцесс и обменная магнитострикция обладают анизотропией.

5.1.2. Спонтанная магнитострикция и инвар-эффект

Магнитострикция, обусловленная изменением обменного взаимодействия, проявляется не только при приложении магнитного поля H , но также при изменении температуры ферромагнетика (при отсутствии H). Это тепловая магнитострикция (иногда называемая термострикцией) особенно велика в области точки Кюри. В самом деле, из вида температурной зависимости спонтанной намагниченности I_s , представленной на рис. 5.2, а, следует, что число разупорядоченных моментов M_{am} особенно бурно возрастает при приближении к T_C . Это приводит к некоторому изменению обменной энергии, что, в свою очередь, вызывает обменную магнитострикцию $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)T$, однако в противоположность действию парапроцесса отрицательную, так как она сопутствует разупорядочиванию моментов M_{am} .

У некоторых ферромагнетиков эффект спонтанной магнитострикции оказывает существенное влияние на тепловое расширение, так как приводит к частичной компенсации последнего. На рис. 5.2, б штриховой линией схематически показан температурный ход коэффициента теплового

расширения $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$ ферромагнитного сплава 36%Ni + 64%Fe при

отсутствии компенсирующего действия обменной магнитострикции, сплошная кривая – зависимость $\alpha(T)$, экспериментально наблюдаемая.

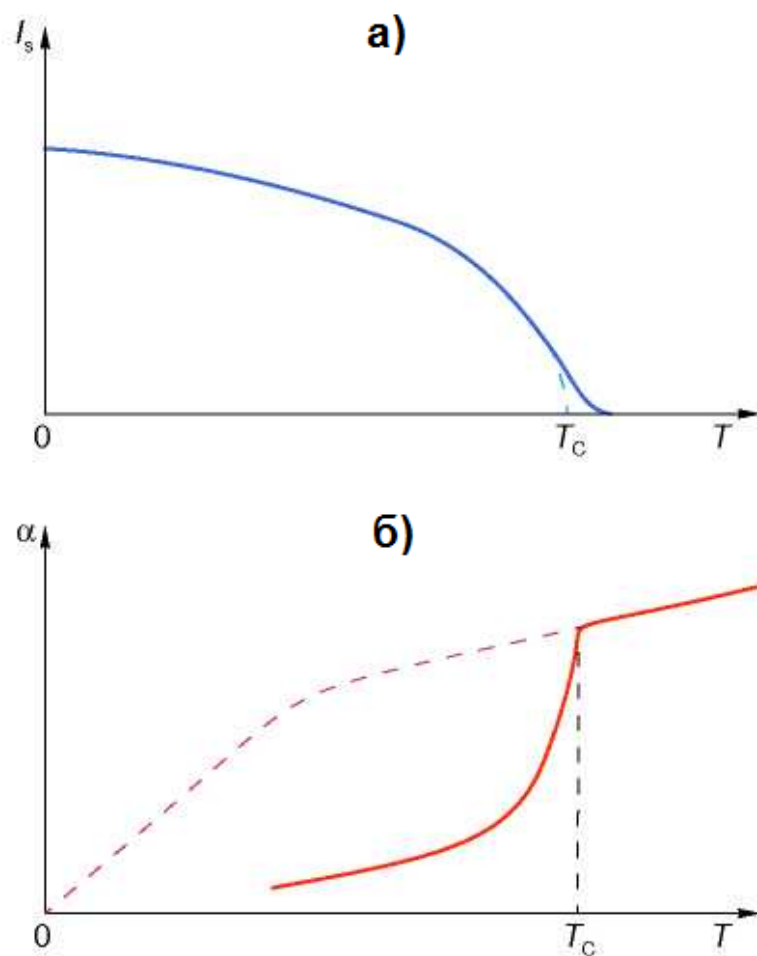


Рис. 5.2. Инвар-эффект:

а – температурная зависимость спонтанной намагниченности инварного сплава (схематически);

б – температурная зависимость коэффициента теплового расширения инварного сплава (штриховая линия – температурный ход при отсутствии влияния спонтанной магнитострикции)

Видно, что в определённом интервале температур α может приобретать очень низкие значения.

Указанный выше сплав носит название инвара (не изменяющего свои размеры при нагреве). В настоящее время существует большое число сплавов типа инвар; природа их малого коэффициента теплового расширения – магнитная. Явление компенсации коэффициента теплового

расширения спонтанной магнитострикцией получило название инвар-эффекта. В гадолинии инвар-эффект анизотропен, то есть различен по разным осям гексагонального кристалла.

5.1.3. Анизотропная магнитострикция (магнитодипольная и одноионная)

Кроме рассмотренной выше обменной магнитострикции в ферромагнетиках при приложении поля H возникает анизотропная магнитострикция. Она сопутствует процессам намагничивания в полях более слабых, чем те, в которых проявляется парапроцесс. Анизотропия её состоит в том, что λ по различным осям кристалла имеют разные величины и знаки. Характерная черта анизотропной магнитострикции состоит в том, что при ней меняется форма образца (при ничтожно малом изменении объёма).

В теории рассматриваются два механизма анизотропной магнитострикции: 1) магнитодипольный и 2) одноионный. В первом из них рассчитывается магнитное взаимодействие магнитных моментов M_{am} , расположенных в узлах кристаллической решетки. При этом, магнитные моменты M_{am} уподобляются магнитным диполям (то есть маленьким магнетикам с северным и южным полюсами).

Магнитодипольное взаимодействие в кристаллах кубической симметрии вдоль ребра и диагоналей куба будет различным, следовательно, равновесные расстояния между магнитными атомами, в этих направлениях, будут также различными, то есть магнитострикции будут разными по величине в этих направлениях. Однако данный механизм даёт малый вклад в анизотропию магнитострикции ферромагнетиков.

Как показали исследования, главным для анизотропной магнитострикции является одноионный механизм. Определяющую роль в нём играет наличие у магнитного атома или иона (то есть заряженного атома) орбитального магнитного момента $M_{орб}$. Согласно теории, в этом случае, электронное орбитальное облако приобретает несферическую (анизотропную) конфигурацию (на рис. 5.3, а оно условно изображено в виде эллипсоида).

Механизм возникновения анизотропной магнитострикции можно представить следующим образом. Пусть анизотропный магнитный ион находится в кристаллической решетке в окружении других ионов, создающих электростатическое поле (оно обычно называется кристаллическим). На рис. 5.3 условно показаны, тонкими линиями, кристаллические поля создаваемые окружающими ионами, отражающими локальную симметрию кристалла.

При приложении поля H магнитный момент иона $M_{ат} = M_{сн} + M_{орб}$ ориентируется в направлении H и одновременно с ним поворачивает

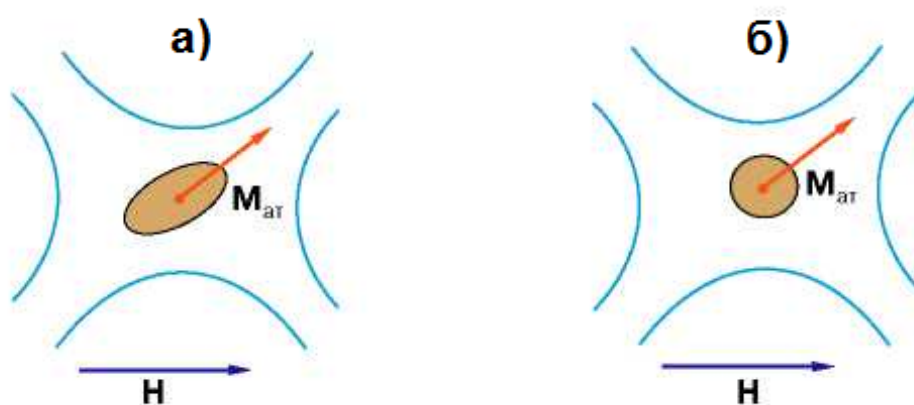


Рис. 5.3. Одноионный механизм возникновения анизотропной магнитострикции:

а – случай Tb и Dy;

б – случай Gd

анизотропное электронное облако иона, которое возмущает электростатическое поле окружающих ионов. В результате кристаллическая решетка испытывает анизотропные деформации в соответствии с симметрией кристалла. Эти деформации – анизотропная магнитострикция.

Подобного вида анизотропная магнитострикция очень велика в редкоземельных металлах (не всех), так как их ионы обладают большими величинами орбитальных моментов M_{orb} .

Редкоземельный металл гадолиний не имеет орбитального момента ($M_{orb} = 0$) и его атомный момент M_{at} содержит только спиновую составляющую ($M_{at} = M_{cn}$). Вследствие этого электронное облако его иона имеет сферическую форму. Как следует из рис. 5.3, б, при приложении поля H поворот электронного облака не приводит к возмущению кристаллического поля окружающих ионов, следовательно, здесь не работает механизм одноионной магнитострикции. В Gd и его соединениях наблюдаемая анизотропная магнитострикция, по-видимому, обязана магнитодипольному механизму.

Ситуация с анизотропной магнитострикцией в металлах Fe, Ni, их сплавах и ферритах близка к случаю Gd. Намагничивание в них происходит, в основном, за счёт спиновых моментов и в небольшой степени за счёт орбитальных моментов. В этих магнетиках кристаллическое поле так сильно воздействует на M_{orb} , что они как бы закрепляются в решетке и теряют способность вращаться в направлении магнитного поля. Это явление принято называть замораживанием орбитального момента. Однако в некоторых из этих соединений замораживание M_{orb} происходит не полностью. Поэтому в данных веществах возникает анизотропная магнитострикция одноионной природы, но много меньшая по величине, чем в редкоземельных магнетиках.

5.1.4. Гигантская анизотропная магнитострикция

Было установлено, что анизотропная магнитострикция редкоземельных металлов тербия Tb, диспрозия Dy, их сплавов и ферритов-гранатов, при низких температурах, превышает анизотропную магнитострикцию железа, кобальта, никеля и их сплавов в десятки, сотни и даже тысячи раз (в монокристаллах). Несколько позднее, такая гигантская магнитострикция была обнаружена в так называемых интерметаллических соединениях TbFe₂ и DyFe₂. В них эта магнитострикция реализуется не только при низких температурах, но и выше комнатных температур.

В табл. 5.1 приведены результаты измерений продольной магнитострикции насыщения $(\lambda_s)_{\parallel}$ (то есть в полях $H = H_s$) при температуре жидкого азота 78K в поликристаллах Tb и Dy (для сравнения даны соответствующие значения $(\lambda_s)_{\parallel}$ для поликристаллов Fe, Co и Ni).

Таблица 5.1
Результаты измерений
продольной магнитострикции насыщения $(\lambda_s)_{\parallel}$

Металл	$(\lambda_s)_{\parallel} \cdot 10^6$
Tb	1230
Dy	1400
Fe	–15
Co	–85
Ni	–40

Огромных величин достигает λ_s в гексагональных кристаллах Tb и Dy (табл. 5.2). При этом она особенно велика вдоль гексагональной оси c и несколько меньше вдоль a . (На рис. 5.4, а показаны направления этих осей). Видно, что эти значения в сотни раз больше, чем в кристалле Ni. На рис. 5.4, б показаны направления осей кубического кристалла Ni символами $[111]$, $[100]$ и $[110]$.

На рис. 5.5 представлены кривые магнитострикции $\lambda(H)$ гексагонального монокристалла Tb вдоль его оси c и b базисной плоскости при разных температурах.

В поле, приложенном в базисной плоскости, магнитострикция сравнительно быстро стремится к насыщению (рис. 5.5,а), тогда как в направлении гексагональной оси c тенденция к насыщению не обнаруживается даже в очень сильном поле ($H = 150$ кЭ).

Таблица 5.2

Магнитострикция в кристаллах Tb, Dy, Gd и Ni

Металл	T, K	$(\lambda_s)_{\parallel} \cdot 10^6$	Кристаллическая ось
Tb	4,2	5460	$H \parallel a$
	4,2	22000	$H \parallel c$
Dy	4,2	8500	$H \parallel a$
	4,2	21000	$H \parallel c$
Gd	78 /	-80	$H \parallel a$
	78 /	-16	$H \parallel c$
Ni	78 /	-60	$H \parallel [111]$

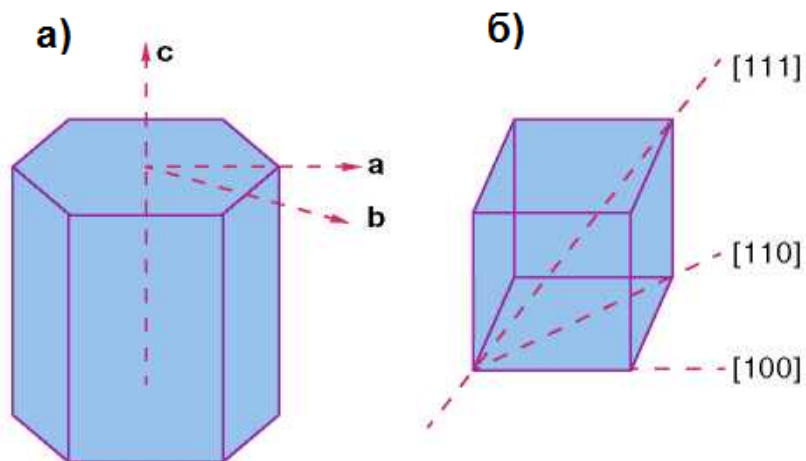


Рис. 5.4. Направления осей:

a – в гексагональном кристалле;

b – в кубическом кристалле

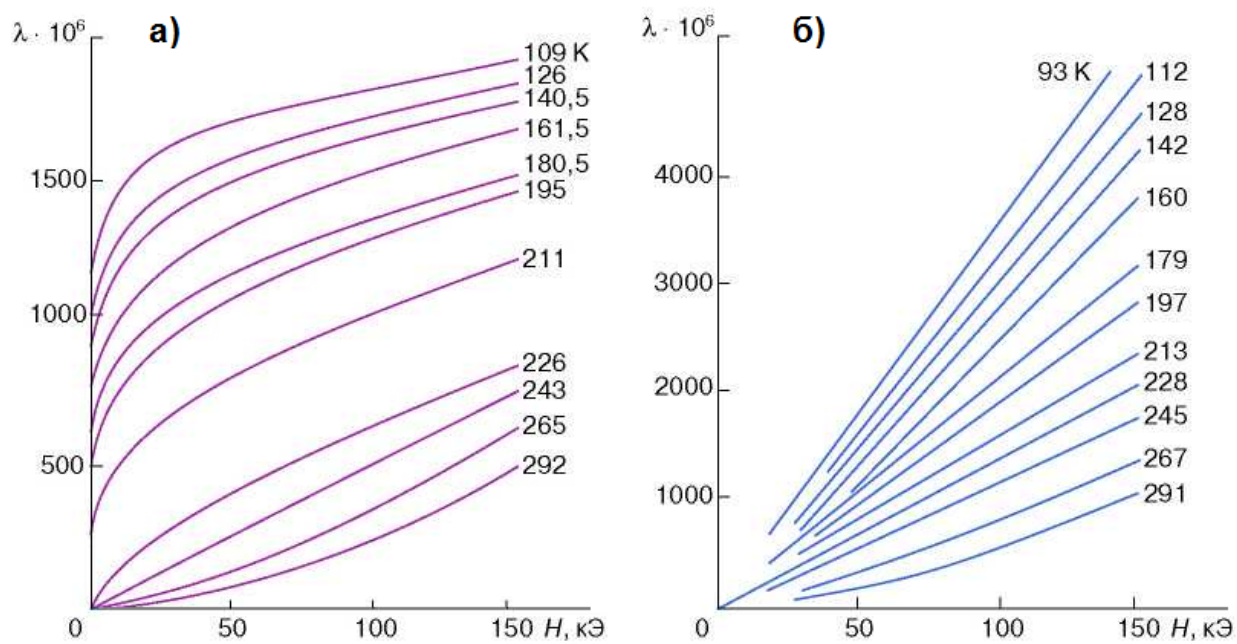


Рис. 5.5. Зависимость магнитострикции в кристалле тербия от напряженности магнитного поля H :

a – базисная плоскость ($H \perp c$);

b – гексагональная ось ($H \parallel c$)

Анализ приведённых результатов измерений показал, что за гигантскую магнитострикцию в Tb и Dy ответственны два механизма: одноионная магнитострикция и обменная магнитострикция (возникающая вдоль оси c , так как в этом направлении обменное взаимодействие сильно зависит от межатомного расстояния).

Таблица 5.3

Результаты измерений гигантской магнитострикции в кристаллах ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ ($R = Tb, Dy, Ho$)

Феррит-гранат	$\lambda_{[100]} \cdot 10^5$		$\lambda_{[111]} \cdot 10^5$	
	4,2 К	78 К	4,2 К	78 К
$Tb_3Fe_5O_{12}$	1270	67	2460	560
$Dy_3Fe_5O_{12}$	–1400	–254	–550	–145
$Ho_3Fe_5O_{12}$	–665	–82	–632	–56

Было обнаружено, что ряд ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ ($R = Tb, Dy, Ho$) в области гелиевых и азотных температур обладает гигантской магнитострикцией (порядка 10^{-3}). В табл.5.3 приведены результаты измерений её в кристаллах этих веществ. Видно, что гигантская магнитострикция носит также анизотропный характер в направлениях $[100]$ и $[111]$ и возникает, как и в металлах Tb и Dy, за счёт механизма одноионной анизотропии. Дело в том, что в ионах Tb, Dy (и других редкоземельных ионах), ответственная за магнетизм $4f$ -электронная оболочка находится в "глубине" иона. Выше располагаются другие оболочки, которые экранируют её от действия внутрикристаллического поля, в результате чего орбитальный момент M_{orb} не замораживается этим полем.

Необычайно высокая анизотропная магнитострикция наблюдалась в актинидных магнетиках (урановых, нептуниевых и др.). Так, в соединениях US при $T = 4,2$ К величина $\lambda_{[111]} = 7000 \cdot 10^{-6}$, а в NpFe_2 $\lambda_{[111]} = -8000 \cdot 10^{-6}$. В этих соединениях, так же как и в редкоземельных магнетиках, орбитальные магнитные моменты $5f$ -оболочек ответственны за возникновение гигантской анизотропной магнитострикции.

5.1.5. Материалы с гигантской магнитострикцией

Магнитострикция в кристалле создает магнитоупругую (добавочную) анизотропию, которая оказывает сильное влияние на ход кривой намагничивания. Металлы Tb, Dy, Ho, Er и ферриты-гранаты этих металлов (например, $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) при низких температурах имеют необычайно высокие эффекты магнитострикции, на два-три порядка больше, чем магнитострикция в металлах, сплавах и ферритах группы Fe (при 100К для Tb $\lambda = 5,3 \cdot 10^{-3}$, для Dy $\lambda = 8,0 \cdot 10^{-3}$, для Ni при той же температуре $\lambda = 4,0 \cdot 10^{-5}$). Установлено, что такие гигантские магнитострикции могут быть получены и при комнатных температурах путём использования ферромагнитных соединений: DyFe_2 , HoFe_2 , DyFe_3 и др. Точки Кюри этих соединений выше комнатной температуры, поскольку в них входят атомы Fe. При этом здесь, как и в случае редкоземельных материалов высокого магнитного насыщения, необходимо принять меры к снижению "вредного" влияния огромной магнитной анизотропии, то есть уменьшить величину поля насыщения H_s .

Редкоземельные магнитные материалы обладают уникальными свойствами, которые нельзя получить в материалах, синтезируемых на основе группы Fe. Использование огромных величин магнитной анизотропии и магнитострикции в редкоземельных веществах и

нахождение путей управления ими, бесспорно, будут иметь большое значение для получения магнитных материалов с заданными свойствами.

5.1.6. Влияние спонтанной магнитострикции на тепловое расширение ферромагнетиков

В ферромагнетиках ситуация становится иной при температурах ниже температуры магнитного упорядочения T_C . Здесь возникает корреляция в ориентации спинов на дальних расстояниях, вследствие чего появляется кооперативный эффект – деформация образца вследствие спонтанной магнитострикции, в которой суммируются локальные деформации вблизи атомов за счёт ориентации их спинов. Благодаря этому кооперативному эффекту сумма энергий взаимодействий отдельных атомов – внутренняя энергия образца будет несколько по-другому зависеть от средних межатомных расстояний при $T < T_C$, чем при $T > T_C$. Этот эффект можно учесть рассматривая энергетические вклады в полную энергию твёрдого тела. В первую очередь необходимо учитывать энергию обменного взаимодействия, которая при охлаждении ниже T_C возрастает пропорционально квадрату спонтанной намагниченности.

Согласно теории молекулярного поля эта зависимость может быть описана формулой

$$E_0 = -A I_s^2, \quad (5.1)$$

где A – интеграл обменного взаимодействия; I_s – спонтанная намагниченность.

Так как A зависит от межатомных расстояний и атомного объёма, то следует учесть эту зависимость. Наиболее просто сделать это для атомного объёма. В этом случае магнитоупругая обменная энергия имеет вид

$$E_{0y} = -\gamma I^2 \omega, \quad (5.2)$$

где $\omega = \frac{\Delta V}{V_0}$ – относительное изменение объёма тела; $\gamma = \frac{\Delta A}{\Delta \omega}$ – крутизна обменного интеграла, которая показывает, как резко A изменяется с атомным объёмом.

При отклонении от положения равновесия атомов изменяется также и упругая энергия:

$$E_y = +\frac{k\omega^2}{2}, \quad (5.3)$$

где k – объёмный упругий модуль, характеризующий жёсткость кристаллической решетки.

Легко показать, что минимальное значение полной энергии достигается при относительном изменении объёма ω_s :

$$\omega_s = -\frac{\gamma I_s^2}{k}. \quad (5.4)$$

Величина ω_s называется спонтанной объёмной магнитострикцией. Она налагается на обычное тепловое расширение $\frac{\Delta V}{V}(T)$ при $T < T_c$ (рис. 5.6, кривая 2). В результате кривая теплового расширения существенно трансформируется (рис. 5.6, кривая 3). Для $\gamma > 0$ получим $\omega_s < 0$ и $\omega_s > 0$ для $\gamma < 0$. Отклонения кривой теплового расширения возможны как в сторону увеличения коэффициента теплового расширения, так и его уменьшения.

Коэффициент объёмного теплового расширения может быть рассчитан по кривой 3 (см. рис. 5.6) по формуле:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V}{\Delta T}. \quad (5.5)$$

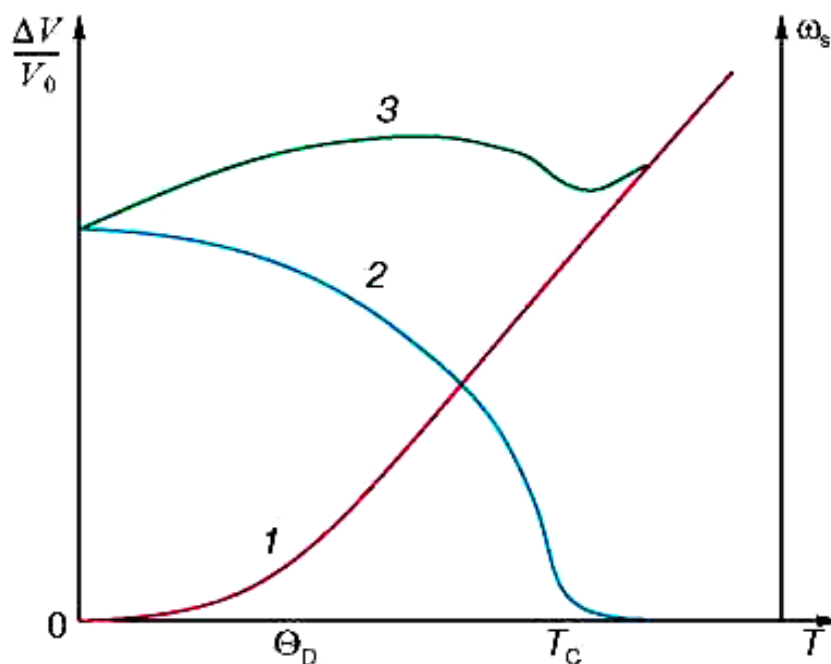


Рис. 5.6. Тепловое расширение ферромагнетика:

Температурные зависимости изменения относительного объема $\Delta V/V_0$ парамагнетика (1), спонтанной объемной магнитострикции ω_s ферромагнетика (2) и относительного изменения объема $\Delta V/V_0$ ферромагнетика (3) выше и ниже температуры Кюри T_C

Из кривой 3 (см. рис. 5.6) и формулы (5.5) следует, что a может принимать в ферромагнетике не только положительное значение, но может быть отрицательным, а также иметь нулевые значения.

Из соотношений (5.2) и (5.4) следует, что величина спонтанной магнитострикции содержит важную информацию о величине и знаке крутизны обменного интеграла γ . В анизотропных магнетиках изменение A при изменении межатомных расстояний вдоль различных кристаллографических направлений сильно отличается как по величине, так и по знаку. В этом случае аномалии теплового расширения при $T < T_C$ вдоль различных кристаллографических осей неодинаковы, а спонтанная

магнитострикция λ_c неодинакова вдоль различных кристаллографических направлений, то есть анизотропна. В ряде ферромагнетиков при $T < T_C$ существует температурная область с нулевым тепловым расширением ($\alpha = 0$). Такие температурные интервалы можно выделить на кривой 3 (см. рис. 5.6). Описанные выше аномалии теплового расширения наблюдаются не только в ферромагнетиках, но и в других магнитоупорядоченных веществах, как в кристаллических, так и в аморфных. Они получили название инварных эффектов по названию инварных Fe–Ni-сплавов, где впервые наблюдалось нулевое тепловое расширение при $T < T_C$.

Спонтанная магнитострикция и инварные эффекты наблюдаются не только в ферромагнетиках, но также и в других магнитоупорядоченных веществах (ферримагнетиках, антиферромагнетиках, спиральных магнетиках и др.). В последние годы были обнаружены гигантские аномалии теплового расширения при $T < T_C$ с относительным изменением

линейных размеров за счёт спонтанной магнитострикции $\frac{\Delta l}{l} = 10^{-2} \div 10^{-3}$ в урановых и редкоземельных магнетиках, сплавах Fe–Rh и некоторых аморфных магнетиках.

Спонтанная магнитострикция налагается на тепловое расширение, обусловленное тепловыми колебаниями атомов. Это проявляется в аномальном изменении размеров магнитоупорядоченного вещества (ферромагнетика, антиферромагнетика и других магнетиков) при нагреве и охлаждении по сравнению с неупорядоченными магнитными средами. Существует и другой родственный магнитоупругий эффект – изменение размеров магнитоупорядоченного вещества при действии магнитного поля. Этот эффект называется индуцированной полем магнитострикцией или просто магнитострикцией. Она является следствием спонтанной магнитострикции, однако на её величину влияют и другие факторы.

Рассмотрим их более подробно. Спонтанная магнитострикция

является результатом локальных деформаций, обусловленных магнитоупругим взаимодействием магнитных электронов с окружающими атомами. Его величина определяется зависимостью от межатомных расстояний обменных взаимодействий и взаимодействий электронных магнитных слоёв ионов с локальными электрическими полями.

Рассмотрим более детально магнитострикцию в ферро- и антиферромагнетиках на основе редкоземельных элементов. В них магнетизм связан с магнитным моментом $4f$ -подоболочки иона редкой земли (РЗ). Если она имеет орбитальный момент $L \neq 0$ и соответственно асимметричное распределение электронной плотности, то локальная магнитострикционная деформация (вокруг РЗ-иона) будет велика (из-за анизотропного магнитоупругого взаимодействия $4f$ -подоболочки с окружающими атомами). Суммирование этих деформаций при $T < T_C$ дает результирующую спонтанную магнитострикцию образца. Следовательно, чем больше ионов редких земель с $L \neq 0$ в магнетике, тем она больше. В общем случае она анизотропна и неодинакова при изменении угла, который образует направление магнитострикционного растяжения с намагниченностью домена I_s . Домен – это область однородного намагничивания. Известно, что реальные ферро- и антиферромагнетики имеют многодоменную структуру. Следовательно, внутри каждого домена будет существовать анизотропная магнитострикционная деформация – спонтанная магнитострикция.

При включении поля происходит рост тех доменов, у которых векторы спонтанной намагниченности I_s ориентированы наиболее энергетически выгодно по отношению к магнитному полю H . Поскольку магнитная энергия $E_m = -IH\cos\alpha$, то это означает рост доменов с векторами I_s , образующими наименьший угол α с полем H .

Величина спонтанной магнитострикции не изменяется, если направление вектора I_s изменить на обратное. В ферромагнетике, где

существует одна ось легкого намагничивания (ОЛН), имеются только два типа доменов с векторами I_s , направленными вдоль ОЛН. В одном домене $I_s \uparrow\uparrow$ ОЛН, в другом $I_s \uparrow\downarrow$ ОЛН. Поэтому в поле $H \uparrow\uparrow$ ОЛН процессы смещения не приводят к заметной, индуцированной полем, магнитострикции.

Иная ситуация возникает в ферромагнетике с несколькими ОЛН, ориентированными под определенными углами (например, 90° в кубической или 60° в гексагональной кристаллической решётке). В этом случае при включении поля H вдоль одной из ОЛН процессы смещения доменов с анизотропной магнитострикцией приводят к индуцированной магнитострикции, сравнимой по величине со спонтанной магнитострикцией.

Весьма существенным для величины магнитострикции является также высокая степень ориентации магнитных моментов ионов внутри доменов. Для выполнения этого условия необходимо, чтобы энергия взаимодействия магнитных моментов ионов μ эффективным обменным полем H_e превышала тепловую энергию:

$$\mu_0 H > k_B T \quad (5.6)$$

где μ_0 – величина магнитного момента иона; k_B – постоянная Больцмана.

Итак, для наблюдения высоких значений магнитострикции в 4f-магнетиках необходимы:

- высокая концентрация РЗ-ионов с $L \neq 0$;
- наличие многих ОЛН;
- большие обменные поля, действующие на ионы РЗ.

Всем перечисленным условиям удовлетворяют в области температур $T < 200\text{K}$ редкоземельные ферро- и антиферромагнитные металлы (тербий, диспрозий и др.). В них наблюдаются гигантские значения спонтанной и индуцированной магнитострикции ($\Delta l/l \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$). Однако в области

комнатных температур величина H_J в них недостаточно велика, чтобы преодолеть дезориентирующее действие теплового движения (температуры Кюри и Нееля не превышают $T = 300\text{K}$).

Величина эффективного обменного поля, действующего на РЗ-ионы, достигает более высоких значений в интерметаллических соединениях, содержащих кроме РЗ ионы $3d$ -металлов (Fe, Co). В этом случае "подмагниченные" $3d$ -электроны (коллективизированные $3d$ -электроны) "переносят" обменное взаимодействие от $3d$ -ионов к $4f$ -ионам. Такое косвенное обменное взаимодействие между $3d$ - и $4f$ -ионами приводит к сильному эффективному полю, действующему на РЗ-ионы, $H_J \sim 3 \cdot 10^6$ Э. Это поле достаточно, чтобы ориентировать магнитные моменты РЗ-ионов даже при комнатной температуре, в результате чего, в некоторых из этих соединений с кубической кристаллической решеткой, спонтанная магнитострикция $\lambda_c \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ существует вплоть до комнатных температур. В магнитном поле в этих материалах также индуцируется гигантская магнитострикция $\lambda \sim 10^{-3}$ при $T \sim 300\text{K}$. К таким соединениям относится ферримагнетик TbFe_2 . Для снижения величины внешнего магнитного поля, необходимого для получения максимального эффекта, разработаны композиции типа $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$, где за счёт сплавления РЗ с разными знаками констант магнитной анизотропии гигантская магнитострикция достигается в сравнительно небольших магнитных полях ($\sim 10^2$ Э).

5.1.7. Влияние всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения

К числу магнитоупругих эффектов следует также отнести смещение температур магнитного упорядочения при действии давления. Согласно

теории молекулярного поля, температура Кюри ферромагнетика с делокализованными атомными магнитными моментами $3d$ -ионов определяется соотношением

$$T_c = \frac{2}{3} zS(S+1) \frac{A}{k_B}, \quad (5.7)$$

где A – интеграл обменного взаимодействия между локализованными спинами S , z – число ближайших атомов.

Из формулы (5.7) следует, что изменение T_c с давлением:

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{2}{3k_B} zS(S+1) \frac{\Delta A}{\Delta P}. \quad (5.8)$$

Поскольку изменение относительного объёма тела

$$\Delta \omega = -\frac{k}{P},$$

где k – сжимаемость, то, определив смещение T_c с давлением, можно вычислить и крутизну обменных интегралов $\frac{\Delta A}{\Delta \omega}$.

Для температурного перехода парамагнетизм-ферромагнетизм при T_c в редкоземельных ферромагнитных металлах, где обменное взаимодействие между локализованными моментами $4f$ -ионов осуществляется через электроны проводимости, выполняется соотношение

$$T_c = \frac{2}{3k_B} G A_{\text{косв}}. \quad (5.9)$$

Здесь $G = (g_j - 1)^2 J(J+1)$ – фактор де Жана;

$A_{\text{косв}}$ – интеграл косвенного обменного взаимодействия между ионами редких земель,

g_j – фактор Ланде, определяется квантовыми числами, характеризующими основные состояния иона редкой земли,
 J – квантовое число полного механического момента этого иона.

Изменение T_c с давлением в этом случае:

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{2}{3k_B} G \frac{\Delta A}{\Delta P} . \quad (5.10)$$

Давление приводит к изменению атомного объёма и межатомных расстояний. Из формул (5.8) и (5.10) следует, что смещение температуры Кюри при всестороннем сжатии содержит информацию о зависимости обменных интегралов от давления и средних межатомных расстояний.

Проведённые исследования смещения температур T_c с давлением показали, что давление смещает T_c в кристаллических и аморфных $3d$ - и $4f$ -магнетиках со скоростью примерно $0,1 \div 10 \text{ К}$ на 1 кбар. В настоящее время во многих лабораториях существуют установки, которые позволяют создавать давление более 300 кбар. У большинства магнетиков T_c понижается с давлением, поэтому под действием столь больших давлений ферромагнетик превращается в парамагнетик.

Зависимость обменных интегралов в кристаллических магнетиках от межатомных расстояний в кристаллах с некубической решеткой, как правило, резко анизотропна, то есть значение $\frac{\Delta A}{\Delta a}$ и $\frac{\Delta A}{\Delta c}$ (a и c – параметры кристаллической решётки) могут различаться как по величине, так и по знаку. Это связано с тем, что при всестороннем сжатии изменение перекрытия электронной плотности магнитных электронов вдоль разных осей неодинаково. Заметный вклад в эффект смещения температур Кюри с давлением вносит изменение энергетического спектра электронов проводимости, а также изменение обменного взаимодействия между локализованными магнитными электронами и электронами проводимости.

Для зонных магнетиков необходимо учитывать влияние атомного объёма на параметры зонной структуры (ширина зоны и плотность состояний на уровне Ферми).

Проведённые в последнее время исследования влияния всестороннего сжатия на температуры магнитных фазовых превращений редкоземельных магнетиков установили, что сжатие вызывает главным образом усиление антиферромагнитных взаимодействий, как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Это явление объясняется возрастанием при сжатии перекрытия электронных плотностей $5d$ - и $3d$ -электронов, которые являются "переносчиками" антиферромагнитных обменных взаимодействий. В кристаллических материалах действие высоких давлений в ряде случаев приводит к превращению ферромагнетиков в антиферромагнетики с угловым расположением магнитных моментов, а в аморфных материалах – к превращению ферромагнетиков в сперомагнетики и спиновые стёкла.

Таким образом, влияние магнитного упорядочения на упругие свойства проявляется в магнитоупругих эффектах, которые содержат важную информацию о магнитоупругих взаимодействиях в твёрдых телах, о зависимости от межатомных расстояний электронной структуры, обменных и магнитокристаллических взаимодействий. Многие магнитоупругие эффекты весьма перспективны для использования в технике, а некоторые (магнитострикция) уже нашли значительное применение.

5.2. Устройства прецизионного перемещения на основе эффекта магнитострикции

5.2.1. Устройство перемещения для нанотехнологии

В основу разработки положена задача обеспечения возможности использования магнитного поля для оперативного управления величиной перемещения зонда при выполнении различных нанотехнологических операций.

Устройство перемещения (рис. 5.7) содержит привод 2, связанный с неподвижным основанием 1 и зондом 3, подложку 5, установленную на

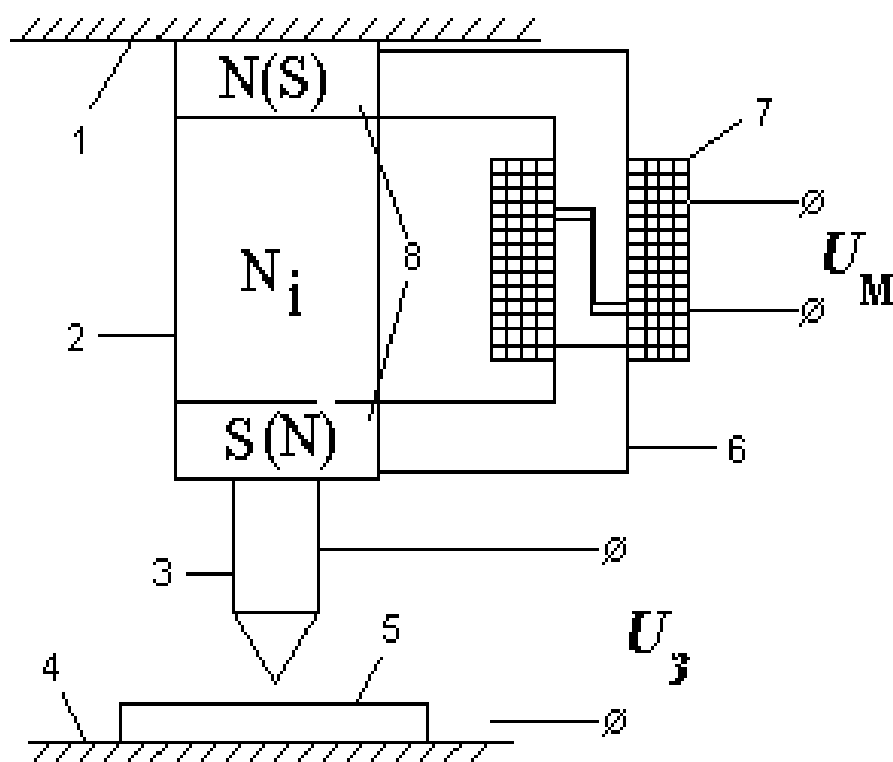


Рис. 5.7. Устройство перемещения для нанотехнологии

подложкодержателе 4. Привод выполнен в виде цилиндра из магнитострикционного материала, торцы которого связаны с полюсами электромагнита 8, жестко связанными с его сердечником 6, выполненным составным, с возможностью осевого перемещения составных частей относительно друг друга внутри катушки индуктивности 7. Один полюс электромагнита жестко зафиксирован на неподвижном основании, а другой присоединён к зонду.

При подаче напряжения на катушку индуктивности 7 происходит перемещение привода 2, а вместе с ним и зонда 3, что достаточно для реализации нанотехнологического процесса.

Применение устройства позволяет повысить точность перемещения за счёт использования магнитного поля вместо электрического, что актуально для различных нанотехнологических процессов.

5.2.2. Привод для нанотехнологии

В основу представленной разработки (рис. 5.8) также положена задача обеспечения возможности использования магнитного поля для оперативного управления величиной перемещения подложкодержателя.

Привод содержит основание 1, выходное звено 2, шесть стержней 3, шарнирно связанных одним концом 4 с основанием, а другим 5 – с выходным звеном. Приводы перемещения 6 выходного звена, кинематически связаны с соответствующими стержнями 3. Шарнирные связи 7 выполнены упругими, стержни 3 изготовлены из магнитострикционного материала и установлены в катушку индуктивности 8, связанную с источником питания.

При подаче напряжения на катушку индуктивности 8 происходит перемещение привода 6, а вместе с ним и выходного звена 2.

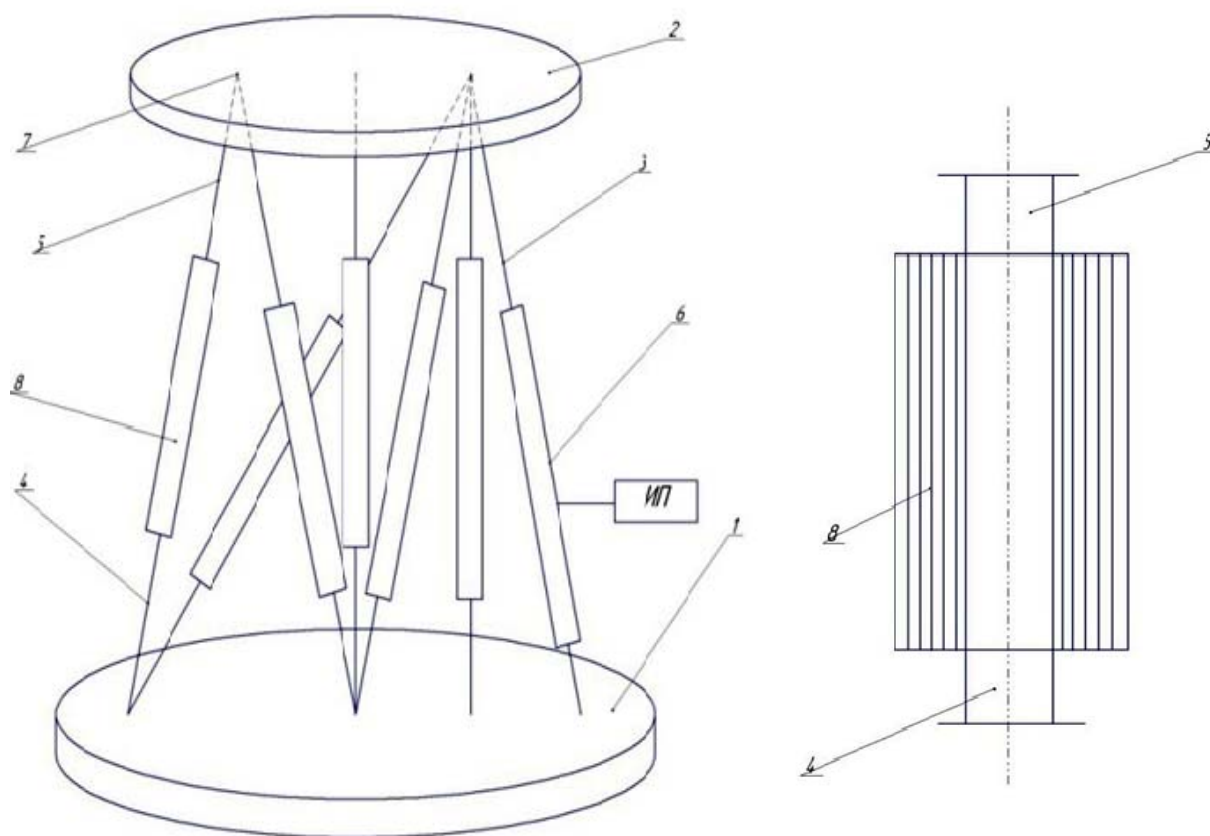


Рис. 5.8. Привод для нанотехнологии

Применение устройства так же позволяет повысить точность перемещения, посредством использования магнитного поля, вместо электрического.

5.2.3. Устройство наноперемещения зонда

Устройство наноперемещения зонда (рис. 5.9), содержит привод 1, связанный с неподвижным основанием 2 и зондом 3, подложку 4, установленную на подложкодержателе 5. Привод 1 выполнен в виде магнитострикционного биморфа в виде двух, жестко связанных между собой, пластин, одна из которых выполнена из магнитострикционного материала 6, а другая – из немагнитного, диэлектрического 7. На

консольной части привода 1 закреплен зонд 3, а другая часть выполнена немагнитной. Диэлектрическая пластина 7 жестко связана с сердечником электромагнита 8, между полюсами которого 9 расположен магнитоstrictionный биморф.

При подаче напряжения на электромагнит 8 происходит перемещение пластины из магнитоstrictionного материала 6, а вместе с ним и привода 1.

На основании результатов, полученных при тестировании уже существующих магнитоstrictionных приводов, можно говорить о повышении точности позиционирования в десятки раз по сравнению с пьезоэлектрическими приводами.

Представленные в настоящем разделе технические решения защищены Патентами Российской Федерации [122-125].

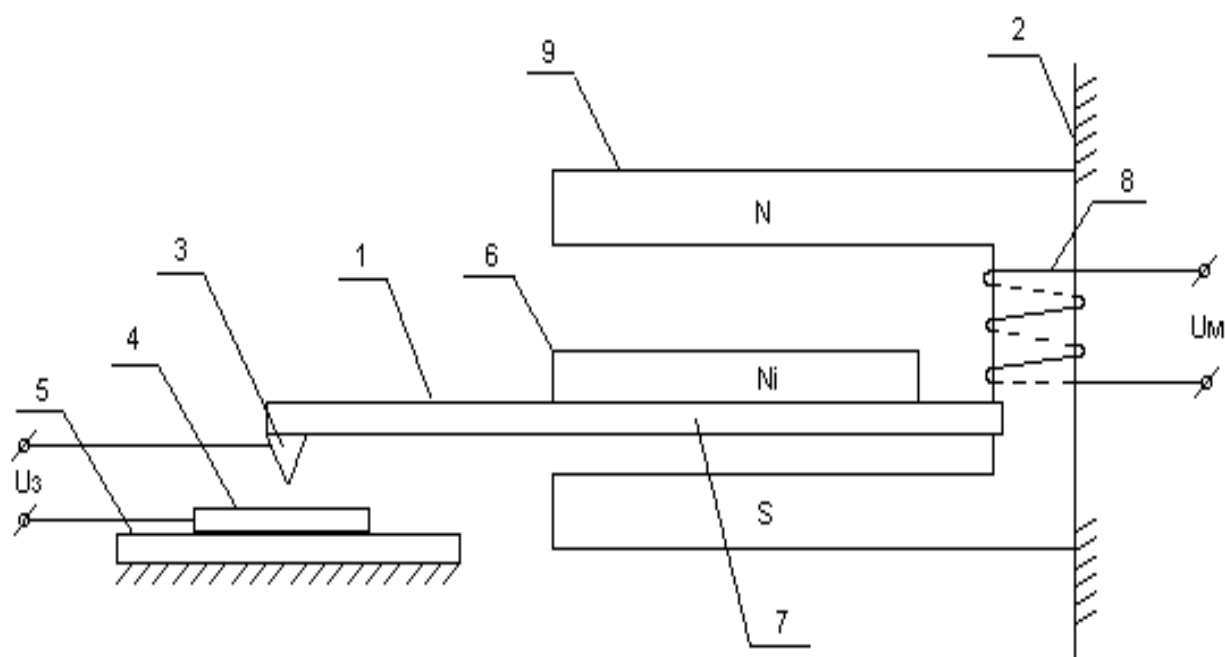


Рис. 5.9. Устройство наноперемещения зонда

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо отметить следующее.

Разработка технологии модификации поверхности углеродных структур посредством образования химических связей с молекулами газовой фазы в нанометровом диапазоне является одной из важнейших задач микро- и наноэлектроники.

Предложенная модель формирования объектов нанометрового диапазона на поверхности алмазоподобных туннельнотонких пленок позволяет теоретически оценивать влияние технологических параметров (величины порогового напряжения, плотности тока, температуры, давления, скорости ламинарного потока смеси рабочих газов, состава смеси) на структуру, морфологию и наиболее вероятный состав искусственно созданных неоднородностей.

Разработанная технология осаждения алмазоподобных тонких пленок в вакууме из газовой фазы (CVD) на металлизированных подложках реализует процесс локальной модификации поверхности с последующим получением механически прочных и электрофизически стабильных объектов нанометрового диапазона.

Рассмотренная в монографии методика исследования и модификации поверхности сверхтонких диэлектрических углеродных (алмазоподобных) наноструктур обеспечивает возможность создания стабильных механически прочных электропроводных объектов нанометрового диапазона методом СЗЛ. Исследованы свойства получаемых углеродных структур.

Предложен ряд технических решений, предлагаемых для применения в устройствах, реализующих процесс исследования и модификации поверхности твердого тела с нанометровым разрешением.

Предложенные модели, методические и технологические основы формирования электронных нанообъектов на основе модифицированных углеродных структур позволят создавать элементы различных электронных приборов, такие как точечные источники электронов для электронных микроскопов, элементы систем квантовой логики или катодные узлы автоэмиссионных микроэлектронных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливасатоса. Пер. с англ. к.ф.-м.н. А.В.Хачояна под ред. д.т.н., проф. Р.А.Андриевского, М.: Мир, 2002.
2. К.А.Валиев, А.А.Орликовский. От микро- и наноэлектроники к твердотельным квантовым компьютерам. Успехи современной радиоэлектроники, № 5-6, 2004, стр. 106-117.
3. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. М.: Логос. 2006. - 496с.
4. Ed. by Kazuaki Suzuki, Bruce W. Smith Microlithography: Science and Technology / CRC Press; 2 edition, 2007.
5. J. Orloff, M. Utlaut and L. Swanson High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications. — Springer Press, 2003.
6. Eung-sug Lee, Jun-ho Jeong, Young-suk Sim, Ki-don Kim, Dae-geun Choi, Jun-hyuk Choi. High-throughput step-and-repeat UV-nanoimprint lithography // Current Applied Physics. 6S1 (2006) e92-e98.
7. R. Fabian Pease, Stephen Y. Chou. Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics // Proceedings of the IEEE. Vol. 96, No. 2, February 2008 P. 624-627.
8. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. - М.: Техносфера, 2006. - 160 с.
9. Binning G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. IBM J.Res.Develop. V.30. №4. P.355. 1986.
10. Лускинович П.Н., Ананян М.А., Дадан Е.В., Кузькин В.И. и др. Нанотехнологические процессы и установки. Труды научного

- семинара «Математическое моделирование нанотехнологических процессов и наноструктур», 2001, вып.1, с.30-47.
11. Feynman R. There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics. Eng. Sci. 23, 22 (1960).
 12. Taniguchi N. On the basic concept of nanotechnology. Proc. Int. Conf. Prog. Eng. Part II. Tokyo: Jap. Soc. of Prec. Eng., 1974.
 13. Eigler D.M., Schweizer E.K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. Nature (1990) v.344, No. Pt. p.524-526.
 14. Drexler K.E. Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. Proc. Natnl. Acad. Sci. USA 78, 5275 (1981).
 15. New Scientist 1992, 133 (1811), pp. 42-46.
 16. Richter S., Cachen D., Cohen S.R., Gartsman K., Lyakhovistskaya V., Nanassen V. // Appl. Phys. Lett. 1998. V 73. P. 1868.
 17. Miller R.E., Shenoy V.B. // Nanotechnology. 2000. V. 11. № 3. P. 139-147
 18. Dryakhlushin V.F., Klimov A. Yu., Rogov V.V., Shashkin V.L, Suchodoev L.V., Volgunov D.G., Vostokov N.V. // Nanotechnology. 2000. V. 11. №3. P. 188-191.
 19. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.
 20. Workshop Report: SRC/NASA Ames Workshop on Emerging Opportunities and Issues in Nanotubes and Nanoelectronics; Workshop: November 12-13, 1998; (SRC/NASA), D. Herr, M. Meyyappan and V. Zhirnov
 21. «National Nanotechnology Initiative: Leading to the Next Industrial Revolution», Internal government report, supplement to the President's FY 2001 Budget, February 2000.

22. "Nanostructure Science and Technology", NSTC Report, 336 pages; Worldwide status and trends; Also: hard copy publication by Kluwer Academic Publ., October 1999.
23. "Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom", NSTC Report, 12 pages; Color brochure for the public.
24. "Russian Research and Development Activities on Nanoparticles and Nanostructured Materials" (proceedings of an August 1997 workshop held in St. Petersburg, Russia)
25. "R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States" (proceedings of a May 1997 workshop held in Arlington, VA)
26. Ормонт Б.Ф., Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Издание второе, переработанное и дополненное. М; Высшая школа. 1973. с. 389.
27. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М. : Наука. 1986.
28. Abraham F.F. CRC Crit. Revs Solid State and Mater. Sci., 1981, May, 169.
29. Wunderlich W., Ishida Y., Maurer R. Scripta Metall. Mater. 1990, 24, No. 2, P. 403.
30. Thomas G.J., Siegel R.W., Eastmen J.A. Scripta Metall. Mater. 1990, 24, No. 1, P. 201.
31. Mutschele T., Kirchheim R. Scripta Met. 1987, 21, No. 2, P. 135.
32. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Baranov A.M., Tereshin S.A. Optical and Electrical properties of quantum-dimensional Multilayer Structures Based on Carbon Films. Wide Band Gap Electronic Materials NATO ASI Series. 3 High Technology, 1995,1, P. 257-264.
33. Polyakov V.I., Perov P.I., Ermakov M.G., Ermakova O.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M. Thin Solid Films, 1992, 212, P. 226-231.

34. Баранов А.М., Елинсон В.М., Кондратов П.Е., Слепцов В.В. "Влияние толщины пленок а-С на механизм переноса носителей заряда". Письма в ЖТФ, 1989,16(3), С. 36-39.
35. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Optical absorption in ct-C:H multilayer periodic structures, Diamond and Related Materials, 1992,1, P. 570-571.
36. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Electrical and optical properties of carbon films. In Book "Physics and Technology of Diamond Materials", Poland Publishers, Moscow, 1994, p.80-87.
37. Meng F., Schlup J.R., Fan L.T. Chem Mater., 1997, 9, p. 2459.
38. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.; Усп. физ. наук, 1991. 161. N 6. 141; 1993. 163. N 7. 51.
39. Hou J.G., Wu Z.Q. Phys. Rev., B., 1990, 42, 3271
40. Dan Nir, Intrinsic stress in diamond-like carbon films and its depends on deposition parameters. Thin Solid Films, 1987,146, P. 27-43.
41. Rossi E., Andre B. Low-temperature synthesis of diamond films in termoassisted RF-plasma CVD. Japaness J, Appl. Phys., 1992, 31(3), C. 872-879.
42. Регель В.Р. и др. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., «Наука», 1974, стр. 110.
43. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I., J. Chem. Phys., 1994, 98,P.7665—7673.
44. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты. Природа, 2000, №7
45. Ю.В. Плесков, "Электрохимия алмаза". УРСС. Москва, 2003.
46. Вавилов В.С. // УФН. 1997. Т. 167. № 1.
47. Himpsel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A., Eastman D.E. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 624-627.

48. Пшеничнюк С.А., Юмагузин Ю. М., Бахтизин Р.З. // ПЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 15. С. 46-52.
49. Леонард М. Сандер, Фрактальный рост, пер. с англ., В мире науки, 1987, т.3, с.62.
50. Львов Г.А. Фрактальные среды. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001.
51. В.В.Mandelbrot, The Fractal Geometry of nature. San Francisco: Freeman 1982.
52. <http://www.ghcube.com/fractals/>
53. Бондаренко В.А.,Дольников В.Л. Фрактальное сжатие изображений по Барнсли-Слоану. Автоматика и телемеханика.- 1994. №15. с.12-20.
54. Витолин Д. Применение фракталов в машинной графике. Computerworld-Россия.-1995. №15. с. 11.
55. Карлслюу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. - М.: Наука. 1964. 488 с
56. Worthing A.G. Atomic heats of tungsten and of carbon at incandescent temperatures. // Phys. Rev. 1918. Vol.12, pp. 199-225.
57. Wallace D.C., Sidles P.H. and Danielson G.C. Specific heat of high purity iron by a pulse heating method. // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. pp. 168-176.
58. Rasor N.S., Mc Clelland J.D. Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures. // J. Phys Chem. Sol. 1960. Vol. 15. p.17.
59. Parker R. Rapid phase transformations in titanium induced by pulse heating. // Trans. Met. Soc. AГМЕ. 1965. Vol. 233. pp. 1545-1549.
60. Cezairliyan A., Morse M.S., Berman H.A., Beckett C.W. High-speed (subsecond) measurement of heat capacity, electrical resistivity and thermal radiation properties of molybdenum in the range 1900 - 2000 K. // J. Res. Nat. Bur. Stand. (US). 1970. Vol. 74A, № 1. pp. 65-92.

61. Дихтер И.Я., Лебедев СВ. Теплоёмкость вольфрама вблизи точки плавления. // ТВТ. 1970. т.8. №1. с. 55-58.
62. Corbino O.M. //Phys. Z. 1910. Vol.11. p. 413 – 417, Phys. Z. 1912. Vol.13, p. 375 - 379.
63. Kraftmakher Ya.A. The modulation method for measuring specific heat. // High Temp. High Press. 1973. Vol.5, p.433 - 454.
64. Филиппов Л.П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. - М.: Изд-во МГУ, 1967. 325 с.
65. Gaehr P.F. The specific heat of tungsten at incandescent temperatures. // Phys. Rev. 1918. Vol.12, pp. 390-423.
66. Якункин М.М. Исследование теплоемкости вольфрама методом периодического импульсного нагрева. // ТВТ. 1983. Т.21, №6, с.1115-1121.
67. Вейко В.П. Лазерная обработка пленочных элементов. - Л.: Машиностроение, 1975. - 290 с.
68. Реди Дж. Промышленное применение лазеров. - М.: Мир, 1981. - 604 с.
69. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. - М.: Мир, 1986. -504 с.
70. Веденеев Л.А., Гладун Г.Т. Физические процессы при лазерной обработке материалов. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 208 с.
71. Углов А.Л., Селищев СВ. Автоколебательные процессы при воздействии концентрированных потоков энергии. - М.: Наука, 1987. 149 с.
72. Compendium thermophysical property measure method. - N.Y. - L. 1984. 789 p.
73. Гусев В.Э., Карабутов А.А. Лазерная оптоакустика. - М.: Наука, 1991. 304 с.

74. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. - М.: Изд-во МГУ, 1970 230 с.
75. Лыков А.В. Теория теплопроводности. - М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
76. Глытенко А.Л., Любов Б.Я. Импульсно-периодический нагрев металлов. // ИФЖ. 1987. Т.53, № 4. с. 642-648.
77. Рыкалин Н.И., Углов А.А., Макаров И.И. Об оценке влияния частоты следования пичков в лазерном импульсе на нагрев металлических листов. //ДАН. 1967. т. 174. №5. с. 1068-1071.
78. Диткин В.А., Прудников А.П. Операционное исчисление. - М.: Высшая школа, 1975. - 407 с.
79. Агое К., Вацек И. Вольфрам и молибден. - М. - Л.: Энергия, 1964. -456 с.
80. Jaeger J.C Pulsed surfaces heating of a semi-infinite solid. // Quart. Appl. Mathematics. 1953. Vol. XI. № 1. P. 132 - 137.
81. Ч.Киттель. Квантовая теория твердых тел. (пер. с англ. А.А.Гусева) М. Наука, 1967. 492 стр.
82. Савельев И.В. Курс физики: Учеб.: В 3-х т. Т.1: Механика. Молекулярная физика.- М.: Наука, 1989.- 352 с.
83. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок.- М.: Мир, 1989.- 564 с
84. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - Изд. 2 — перераб. и доп. - М: Мир, 1982. - 368 с, ил.
85. Hindlei N.K., Journal of non-cryst. Solids, v.5, № 17, p. 31 (1970).
86. Thomber K.K., Feynmann R.P., Phys. Rev., B 1, p. 4099 (1970).
87. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности.- М.: Мир, 1989.- 564 с.
88. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела.- М.: Наука, 1977.- 551 с.

89. Ельцов К.Н., Климов А.Н., Косяков А.Н., Объедков О.В., Шевлюга В.М., Юров В. Ю. Сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп GPI-300 // Труды ИОФАН, том 59, 2003, стр. 45-63
90. П.Н.Лускинович, В.Д.Фролов, А.Е.Шавыкин, В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека, Е.А.Никитина. Формирование наноразмерных структур на пленке а-СН в присутствии адсорбата. // Письма в ЖЭТФ, 1995. т.62, вып. 11, стр. 868-872.
91. J.Robertson, Advanced Physics, v.35, p.317 (1986).
92. E.F.Sheka, V.D.Khavryutchenko and V.a.Zayetz, Phys. Low-Dim. Struct. 2/3, 59 (1995).
93. Шека Е.Ф., Берзигияров П.К., Заец В.А., Разумов В.Ф. Параллельный программный комплекс MP-ZAVA для проведения квантовохимических расчетов в spd-базисе. Труды научного семинара «Математическое моделирование нанотехнологических процессов и наноструктур», вып.1. М. 2001.
94. Bou P., Vandenbulcke L. // J. Electrochem. Soc. 1991. v. 138. p.2991-2994.
95. Hashimoto K., Muraki Y., Baba R., Fujishima A. // J. Electro anal. Chem. 1995. v. 397. p.339-341.
96. Неволин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии. // Электронная промышленность, 1993. № 10. с. 8-15.
97. V.D. Frolov et al. JETP Letters 62 (11) (1995) 881-886.
98. V.D. Frolov, A.V. Karabutov, V.I. Konov, S.M. Pimenov, A.M. Prokhorov: J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 32, 1999, pp. 815-819.

99. Корняков Н.В., Левин В.Л., Макаров Е.Б., Мордвинцев В.Н. СТМ в микролитографии. // Электронная техника, Сер.3, Микроэлектроника.- 1991. - В.1(140).с.3-7.
100. Mc.Cord M.A., Kern D.P., Chang T.H.P. Direct writing of submicron metallic features with STM. // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1988. v.6, №6, p.1877-1880.
101. Echrich E.E., DeLozanne A.L. Etching of Silicon (111) with a STM. // J. Appl. Phys. 1991. v.69, №5, p. 2970-2974.
102. Неволин В.К. Нанотехнология в газовых средах с помощью туннельного микроскопа. // Электронная техника, Сер.3. Микроэлектроника. 1990. Вып.1. с.27-29.
103. Неволин В.К. Пластическая нанодеформация образцов в туннельном микроскопе. // Письма в ЖТФ. 1988. т. 14, вып. 16. с. 1458-1460.
104. Ryzhikov I.A., Kuzkin V.L, Maklakov S.A., Obukhov I.A., The shade effect of STM - stimulated local deposition of the organic nano-objects // Proc. Nano-4, Abstract. Beijing, p.1 11 (1996).
105. Руководство пользователя нанотехнологической установкой “Луч-2”, М.: ИНАТ МФК, 2000.
106. Миронов. В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. – Н. Новгород: Российская академия наук. Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
107. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю. Стереометрическое устройство для наноперемещений. Патент РФ на ПМ №36924. Оpubл. 27.03.2004, Бюл. №9.
108. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Степанов М.В. Устройство для формирования наноструктур. Патент РФ на ПМ №40537. Оpubл. 10.09.2004, Бюл. №25.

109. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Степанов М.В. Привод для нанотехнологии. Патент РФ на ПМ №40538. Оpubл. 10.09.2004, Бюл. №25.
110. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Реутова М.В., Степанов М.В. Колебательный контур для наноэлектроники. Патент РФ на ПМ №40539. Оpubл. 10.09.2004, Бюл. №25.
111. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Степанов М.В. Зондовое устройство для нанотехнологии. Патент РФ на ПМ №40540. Оpubл. 10.09.2004, Бюл. №25.
112. Ивашов Е.Н., Павлов А.Ю., Пискарев Д.А., Степанов М.В. Устройство перемещения для нанотехнологии. Патент РФ на ПМ №40542. Оpubл. 10.09.2004, Бюл. №25.
113. Ивашов Е.Н., Корпачев М.Ю., Костомаров П.С., Степанчиков С.В. Устройство для формирования нанообъектов на подложке. Патент РФ на ПМ №97864. Оpubл. 20.09.2010, Бюл. №26.
114. Ивашов Е.Н., Степанчиков С.В., Якункин М.М. и др. Устройство для формирования нанодорожек на подложке. Патент РФ на ПМ №104508. Оpubл. 20.05.2011, Бюл. №14.
115. Ивашов Е.Н., Костомаров П.С., Кузнецов П.С., Степанчиков С.В. Устройство перемещений. Патент РФ на ПМ №106448. Оpubл. 10.07.2011, Бюл. №19.
116. Ивашов Е.Н., Костомаров П.С., Кузнецов П.С., Степанчиков С.В. Система перемещений. Патент РФ на ПМ №106467. Оpubл. 10.07.2011, Бюл. №19.
117. Григорьев И.Ю., Ивашов Е.Н., Степанчиков С.В. Пьезопровод. Патент РФ на изобретение №2086417. Оpubл. 10.08.1997, Бюл. №22.
118. Ивашов Е.Н., Дульцев А.А., Кузькин В.И. Устройство для получения наноструктур на подложке. Свидетельство РФ на

- полезную модель № 29926; Опубликовано 10.06.2003 г. в «Бюллетене изобретений» №16.
119. Ивашов Е.Н., Кузькин В. И., Реутова М.В. Технологическое устройство для наноперемещений изделия. Свидетельство РФ на полезную модель №30041; Опубликовано 10.06.2003 г. в «Бюллетене изобретений» №16.
120. Ивашов Е.Н., Кузькин В.И., Самухов И.В. Устройство перемещения для нанотехнологий. Свидетельство РФ на полезную модель №30033; Опубликовано 10.06.2003 г. в «Бюллетене изобретений» №16.
121. Ивашов Е.Н., Кузькин В.И., Степочкин А.А. Устройство для регистрации отклонения острия зонда. Свидетельство РФ на полезную модель №32639; Опубликовано 20.09.2003 г. в «Бюллетене изобретений» №24.
122. Александров Е.В., Домась К.И., Ивашов Е.Н. и др. Устройство перемещения для нанотехнологии. Патент РФ на ПМ №37580. Оpubл. 27.04.2004, Бюл. №12.
123. Александров Е.В., Домась К.И., Ивашов Е.Н. и др. Устройство для получения нанодорожек. Патент РФ на ПМ №42696. Оpubл. 10.12.2004, Бюл. №34.
124. Александров Е.В., Домась К.И., Ивашов Е.Н. и др. Измерительное устройство для нанотехнологии. Патент РФ на ПМ №42697. Оpubл. 10.12.2004, Бюл. №34.
125. Александров Е.В., Домась К.И., Ивашов Е.Н. и др. Устройство для регистрации химического состава. Патент РФ на ПМ №43104. Оpubл. 27.12.2004, Бюл. №36.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ЭЛЕКТРОННАЯ ЦИФРОВАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ УСТАНОВКОЙ «ЛУЧ-2»

1. Общее описание

Электронная система управления сканирующим зондовым микроскопом в составе нанотехнологического комплекса является самостоятельным электронным устройством. Электронная система управления разработана на базе программируемого процессора аналоговых сигналов (ЦСП – цифровой сигнальный процессор). Совокупность системы управления, программного обеспечения ЦСП и пользовательского интерактивного программного обеспечения высокого уровня делает систему управления гибкой и многозадачной, обеспечивая при этом высокие показатели по шумовым характеристикам и скорости работы.

2. Структура системы управления

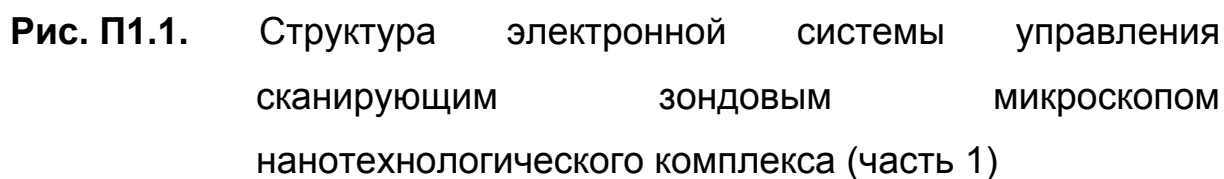
Структура электронной системы управления приведена на рис. П1.1 и рис. П1.2.

Сканирующий зондовый микроскоп, который является объектом управления, представлен отдельным блоком «МИКРОСКОП». Управляющий компьютер с интерактивным программным обеспечением – «Pentium PC».

Все остальные блоки – собственно электронная система управления.

2.1. Аналого-цифровая электронная система.

Основным ядром системы управления является аналого-цифровая электронная система. В состав аналого-цифровой электронной системы входят:



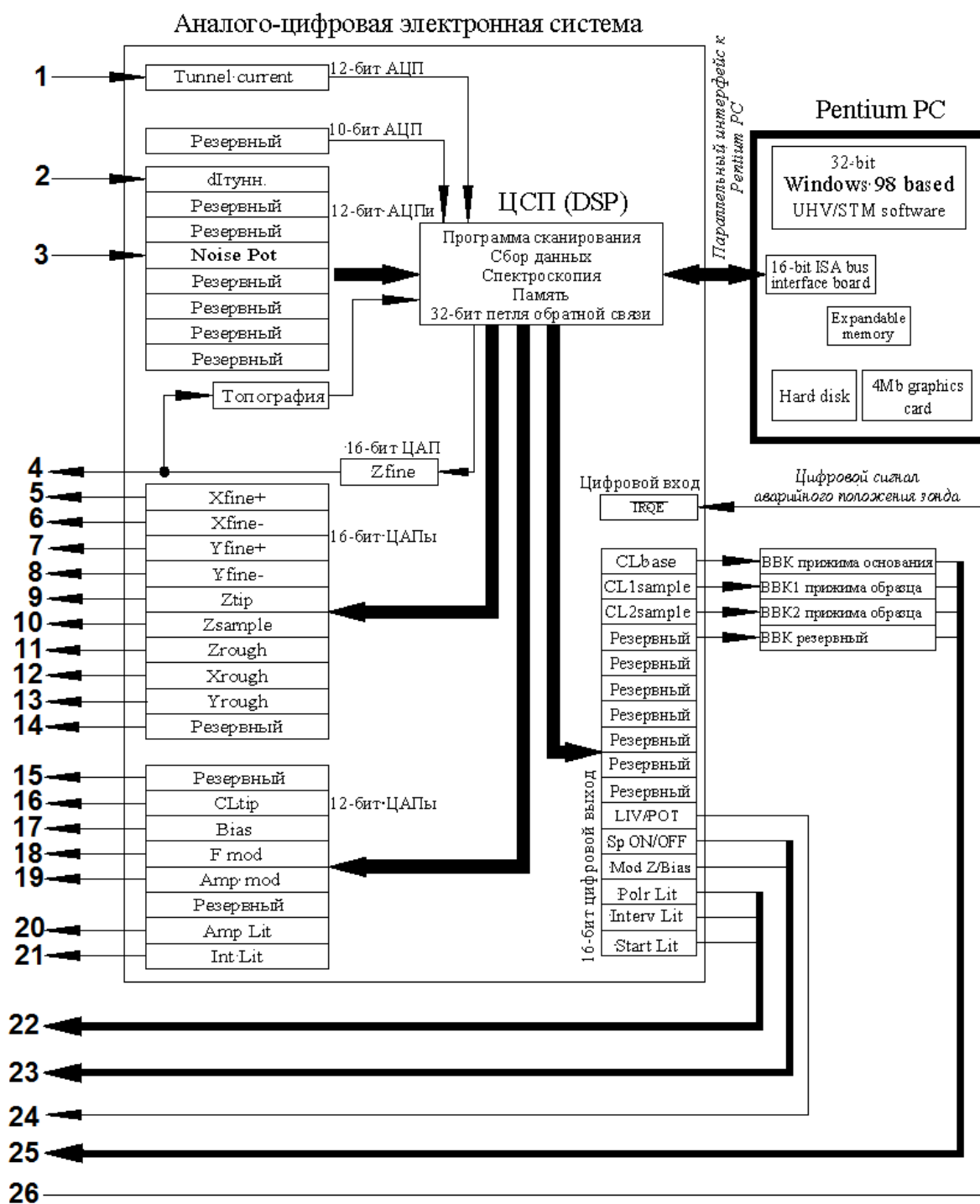


Рис П1.2. Структура электронной системы управления сканирующим зондовым микроскопом нанотехнологического комплекса (часть 2)

- цифровой сигнальный процессор ЦСП(DSP);
- 12-битный АЦП туннельного тока;
- 10-битный быстродействующий АЦП для измерения быстропротекающих процессов;
- 8-канальный 12-битный АЦП;
- 16-битный ЦАП петли обратной связи STM;
- 10 16-битных ЦАПов;
- 8-канальный 12-битный ЦАП;
- 16-битный регистр выходных логических сигналов TTL уровня;
- один логический вход TTL уровня.

Основные характеристики АЦП и ЦАП:

Устройство	Диапазон входных напряжений	Диапазон выходных напряжений	Частота преобразования
12-бит АЦП туннельного тока	$\pm 10\text{В}$	---	500 кГц
10-бит АЦП	2В (от пика до пика)	---	20 МГц
12-бит АЦП-ли	от 0 до 5В	---	200 кГц
16-бит ЦАП (Zfine)	---	$\pm 10\text{В}$	390 кГц
16-бит ЦАП	---	$\pm 10\text{В}$	100 кГц
12-бит ЦАПы	---	$\pm 5\text{В}$	125 кГц

Связь ЦСП с управляющим компьютером осуществляется с помощью параллельного интерфейса. Плата параллельного интерфейса устанавливается в ISA шину управляющего компьютера.

2.2. Высоковольтные усилители ВВУ

Высоковольтные усилители ВВУ Zточный, ВВУ Хточный+, ВВУ Хточный-, ВВУ Yточный+, ВВУ Yточный- предназначены для управления точными пьезодвигателями микроскопа в режиме сканирования точными осями. Эти ВВУ выполнены по схеме инверсных высокочастотных усилителей с низким уровнем шумов.

Высоковольтный усилитель ВВУ Zзонда предназначен для управления пьезодвигателем перемещения зонда по оси Z в режиме подвода/отвода.

Высоковольтный усилитель ВВУ Zобразца предназначен для управления пьезодвигателем перемещения образца по оси Z к зонду в режиме стабилизации положения зонда относительно образца.

Высоковольтные усилители ВВУ Zгрубый, Хгрубый, Yгрубый предназначены для управления пьезодвигателями позиционера микроскопа как в режиме сканирования грубыми осями, так и в режиме позиционирования образца по осям X,Y.

Высоковольтный усилитель ВВУ прижима зонда предназначен для управления пьезоприжимом зонда в режиме подвода/отвода.

Высоковольтные усилители ВВУ Zзонда, ВВУ прижима зонда, ВВУ Zобразца, ВВУ Zгрубый, Хгрубый, Yгрубый выполнены по схеме низкочастотных усилителей с двумя парафазными выходами.

Кроме того, в системе управления предусмотрены высоковольтные ключи ВВК для управления пьезоприжимами основания и образца. ВВК выполнены по схеме с оптронной развязкой с целью уменьшения влияния цифровых помех на аналоговую часть системы управления.

Выходные характеристики ВВУ и ВВК:

ВВУ или ВВК	Диапазон входных напряжений, V	Диапазон выходных напряжений, V	Уровень шумов, mV	F граничная, kHz
Высокочастотные ВВУ Z,X,Y точный	от -10 до +10	от 283 до 3	5 mV	15 kHz
Низкочастотные ВВУ: Z,X,Y грубый, ВВУ Z зонда, ВВУ Z образца, ВВУ Z прижима зонда	от -10 до +10 от -10 до +10 от -10 до +10 от -5 до +5	от 3 до 297 от 297 до 3	3	0.2
ВВК	0 или 4.5	0 или 300	0.5	0.07

2.3. Петля обратной связи контура стабилизации туннельного тока

Петля обратной связи контура стабилизации туннельного тока образуется следующими элементами системы управления:

- Предусилитель туннельного тока;
- Инструментальный усилитель;
- Фильтр нижних частот ФНЧ;
- 12-битный АЦП туннельного тока;
- цифровой сигнальный процессор ЦСП с 32-битным программным обеспечением ПИД-регулятора;

- 16-битный ЦАП (Zfine);
- Высоковольтный усилитель ВВУ Z точный;
- Микроскоп.

Элемент «Топография» в этом контуре выполняет роль виртуального АЦП.

ПИД-регулятор состоит из трех звеньев:

- пропорциональное звено;
- интегральное звено;
- дифференциальное звено.

Параметры ПИД-регулятора устанавливаются программно.

Оптимальное сочетание динамического диапазона и рабочей полосы частот канала измерения туннельного тока в зависимости от коэффициента передачи предусилителя туннельного тока устанавливается коэффициентом усиления инструментального усилителя путем установки резистора соответствующего номинала.

2.4. Напряжение смещения туннельного зазора U_{tun}

Напряжение смещения туннельного зазора U_{tun} формируется 12-битным ЦАП “Bias” и далее поступает через сумматор и ключ на образец микроскопа. Цифровой бит “LIV/POT” при этом должен быть в положении «0». Величина напряжения туннельного зазора устанавливается программно в диапазоне от $-5V$ до $+5V$. Уровень шумов от пика до пика находится в пределах 0.4 мВ. Рабочий диапазон частот – 100 кГц.

2.5. СЗМ-спектроскопия

Для модуляции напряжения смещения туннельного зазора U_{tun} или величины туннельного зазора по оси Z точный в режиме спектроскопии в

системе управления предусмотрен генератор модуляции (синус). Амплитуда модуляции устанавливается программно ЦАПом «Amp mod», а частота модуляции - ЦАПом «F mod».

Режим модуляции устанавливается программно битом «Mod Z/Bias». При значении бита «Mod Z/Bias» = 0 сигнал модуляции поступает через сумматор на ось Z точный, при значении бита = 1 сигнал модуляции поступает через другой сумматор на U_{tun} .

Включение режима спектроскопии осуществляется программной установкой бита «Sp ON/OFF» в положение 0.

Измерительную часть СЗМ-спектроскопии составляет синхронный детектор, предназначенный для измерения амплитуды модуляции туннельного тока. Синхронный детектор включен в цепь измерения туннельного тока до фильтра нижних частот ФНЧ. Сигнал опорной частоты «Синхросигнал» от генератора модуляции поступает на синхронный детектор.

Синхронный детектор включает в себя фильтр высокой частоты и полосовой фильтр. Настройка центральной частоты полосового фильтра на частоту модуляции осуществляется автоматически по сигналу управления «Сигнал управления ПФ», поступающего от генератора модуляции.

Амплитуда модуляции туннельного тока детектируется и измеряется АЦП «dItun».

2.6. СЗМ-литография

Для обеспечения функции СЗМ-литографии в системе управления предусмотрен генератор импульсов литографии.

Импульсы литографии суммируются с напряжением смещения туннельного зазора U_{tun} и поступают на образец микроскопа.

Генератор запускается битом «Start Lit» по положительному фронту.

Амплитуда импульсов литографии в диапазоне от 0 до 10 V программно устанавливается ЦАПом «Amp Lit». Длительность импульсов устанавливается ЦАПом «Int Lit».

Выбор диапазона длительности импульсов устанавливается битом «Interv Lit». Полярность импульсов устанавливается битом «Polr Lit».

2.7. Сканирующий шумовой потенциометр

В описываемой системе управления реализована возможность работы микроскопа в режиме сканирующего шумового потенциометра. В этом режиме измеряется локальное распределение электрических потенциалов поверхности образца.

Блок шумовой потенциометрии выполнен по схеме аналогового интегратора. Выходной сигнал интегратора делится в 1000 раз и поступает через ключ на образец. Сигнал U_{tun} при этом отключается. Таким образом, образуется вторая петля обратной связи, где туннельный ток поддерживается равным нулю. Выходной сигнал интегратора при этом пропорционален электрическому потенциалу поверхности. Выходной сигнал интегратора через согласующую схему поступает на вход 12-битного АЦП «Noise Pot». 1 код АЦП соответствует $1,22 \text{ } \mu\text{V}$ электрического потенциала поверхности.

3. Конструкция

Состав:

1. Блок электроники БЭ;
2. Плата интерфейса с PC (16-bit ISA bus interface board);
3. Кабель связи БЭ с PC (PC interface cable);
4. Плата предусилителя туннельного тока;

5. Плата сопряжения и преобразования сигналов;
6. Кабель туннельного тока (Tunneling current cable);
7. Сигнальный кабель спектроскопии и литографии;
8. Сигнальный кабель связи с ADSP;
9. Сигнальный кабель связи с головкой СЗМ;
10. Высоковольтный кабель связи с головкой СЗМ;
11. Низковольтный кабель питания системы;
12. Измерительный кабель.



Рис. П1.3. Общий вид электронной системы управления

Плата сопряжения и преобразования сигналов (рис. П1.6) должна располагаться рядом с головкой СЗМ. Это необходимо для уменьшения шумов и влияния внешних помех.

Плата предусилителя туннельного тока (рис. П1.7) устанавливается в самой головке СЗМ в непосредственной близости к месту крепления зонда.

Основные характеристики платы предусилителя туннельного тока:

Сопротивление в цепи обратной связи	12 МОм
Коэффициент преобразования ток-напряжение	12 мВ/нА
Уровень шума, приведенный к входу	170 пА
Рабочий диапазон выходного сигнала	$\pm 10\text{В}$
Рабочая полоса частот	22 кГц

3.1. Блок электроники

Блок электроники системы управления выполнен по блочно-модульному принципу и состоит из блока нестабилизированного вторичного электропитания, системной платы и субмодулей:

- плата аналого-цифровой обработки сигналов и управления на основе сигнального процессора (ADSP board);
- плата ЦАПов (DACs board);
- плата высокочастотных высоковольтных усилителей;
- 2-е платы низкочастотных высоковольтных усилителей;
- плата генератора сигналов спектроскопии и литографии.

Конструктивно блок электроники выполнен в корпусе mini-tower PC/AT.

На рис. П1.8 показан общий вид системной платы и субмодулей, входящих в состав системы управления, а также платы интерфейса, устанавливаемой в управляющий компьютер.

На рис. П1.9 показан вид на заднюю стенку блока электроники системы управления, а также передняя стенка блока электроники системы управления с открытой крышкой.

3.2. Блок нестабилизированного вторичного электропитания

Блок нестабилизированного вторичного электропитания состоит из 2-х трансформаторов, выпрямителей и фильтров.

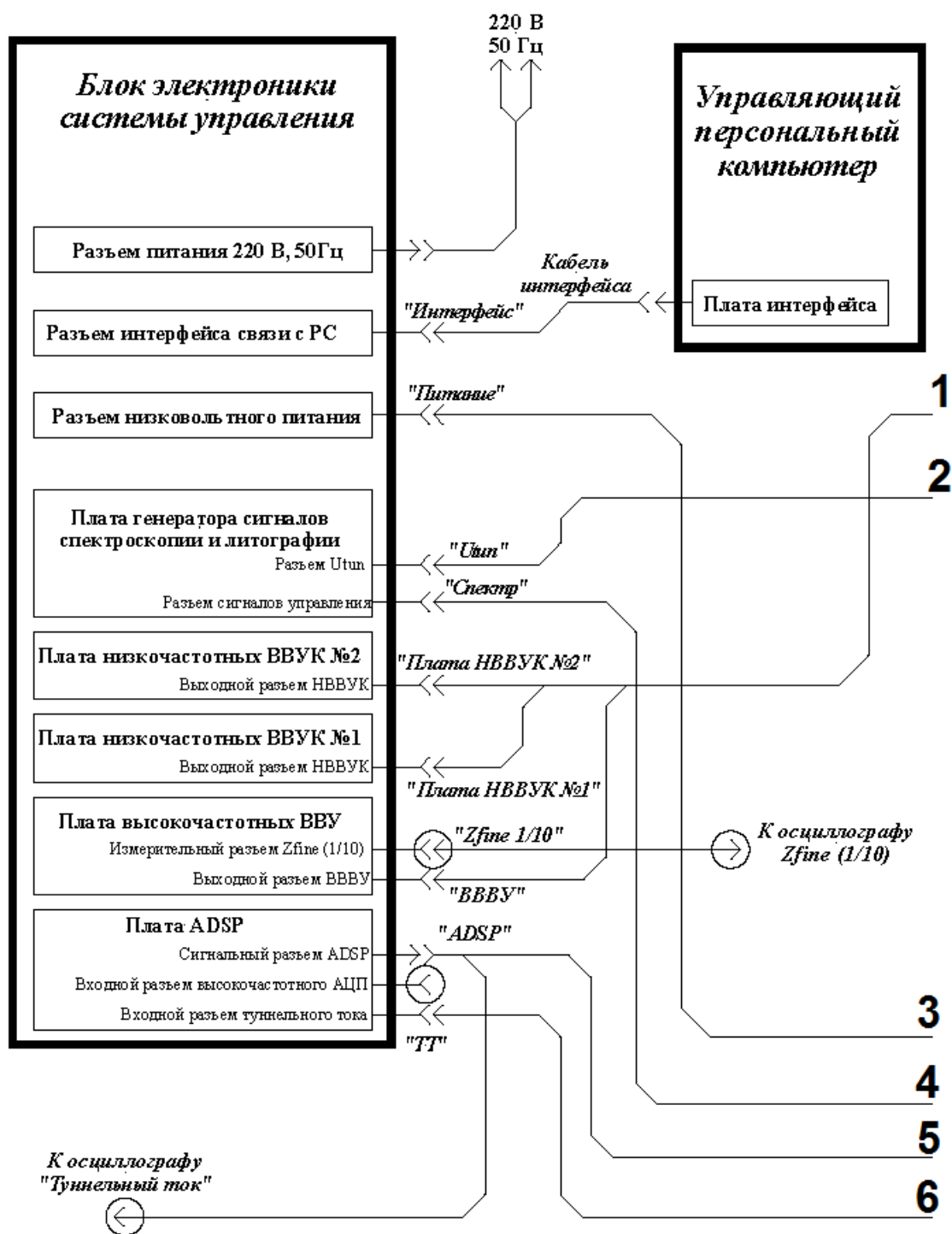


Рис. П1.4. Общая схема подключения электронной схемы управления (часть 1)

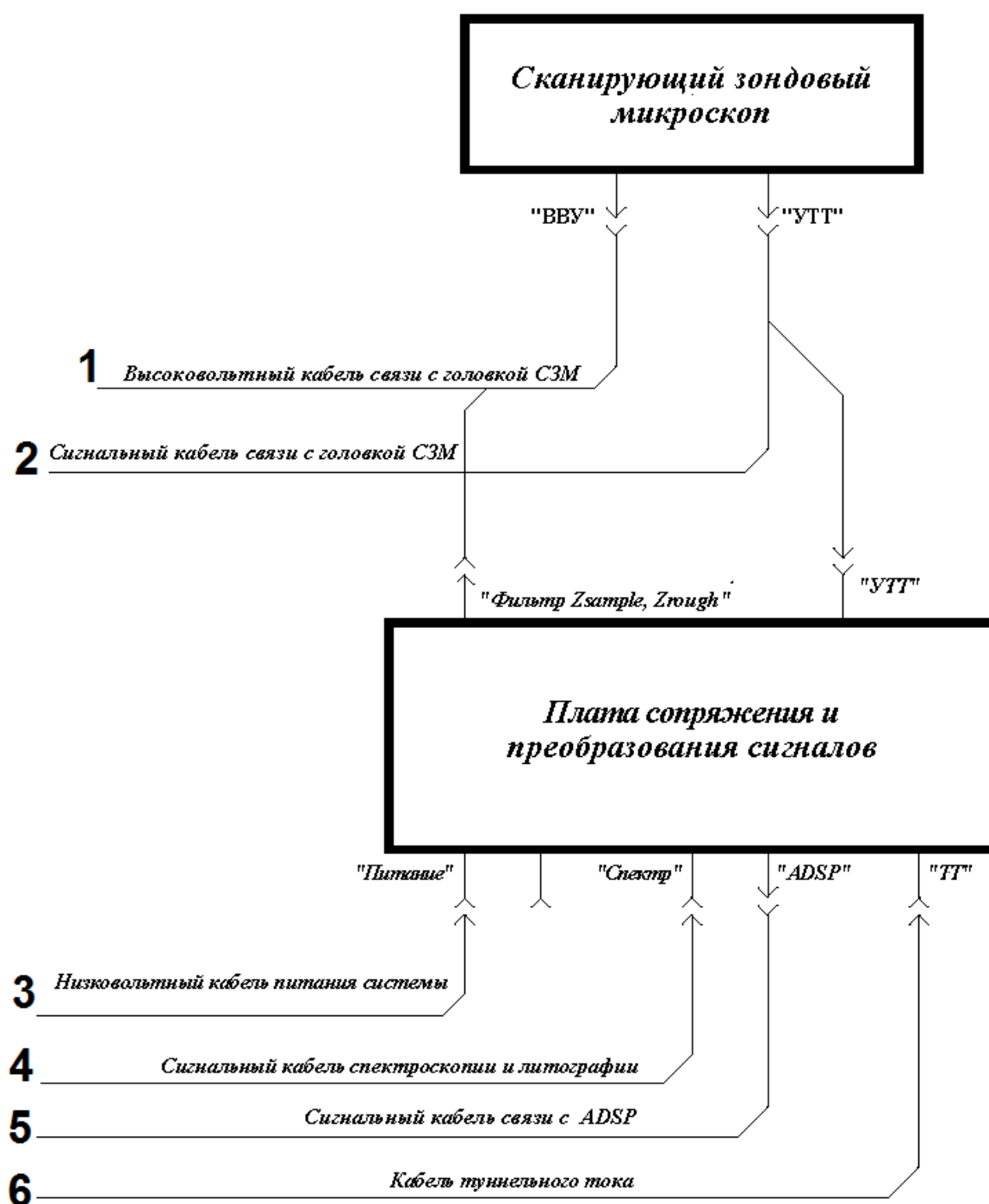


Рис П1.5. Общая схема подключения электронной схемы управления (часть 2)

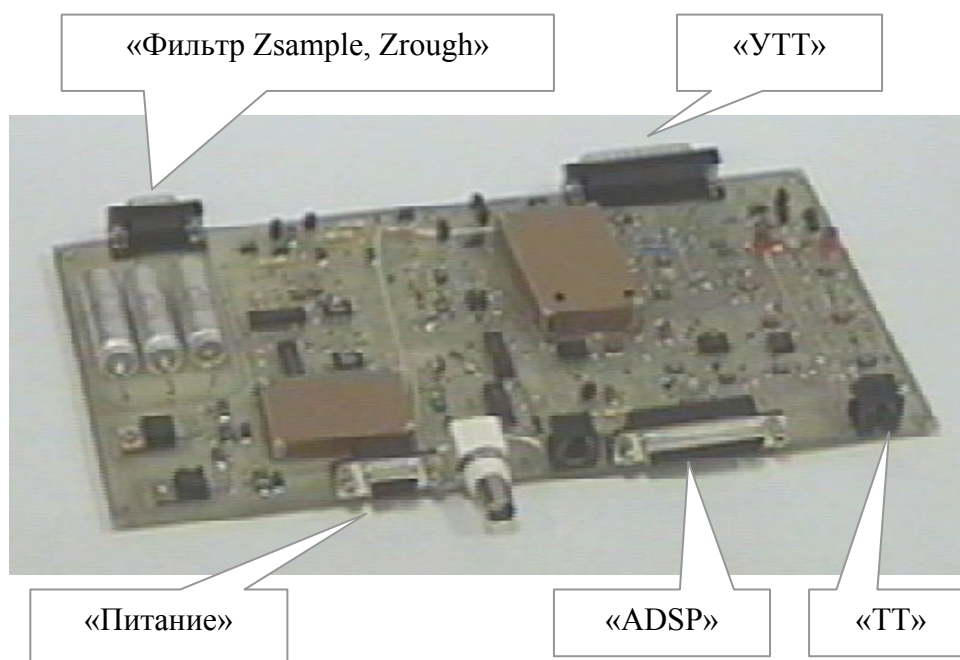


Рис. П1.6. Общий вид платы сопряжения и преобразования сигналов

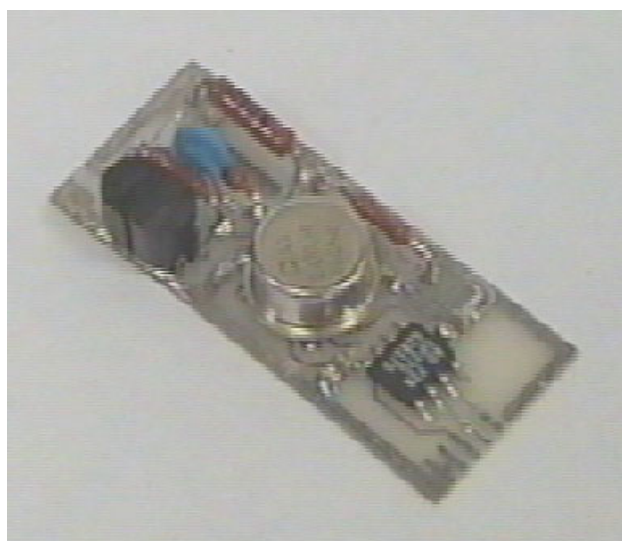


Рис. П1.7. Общий вид платы предусилителя туннельного тока

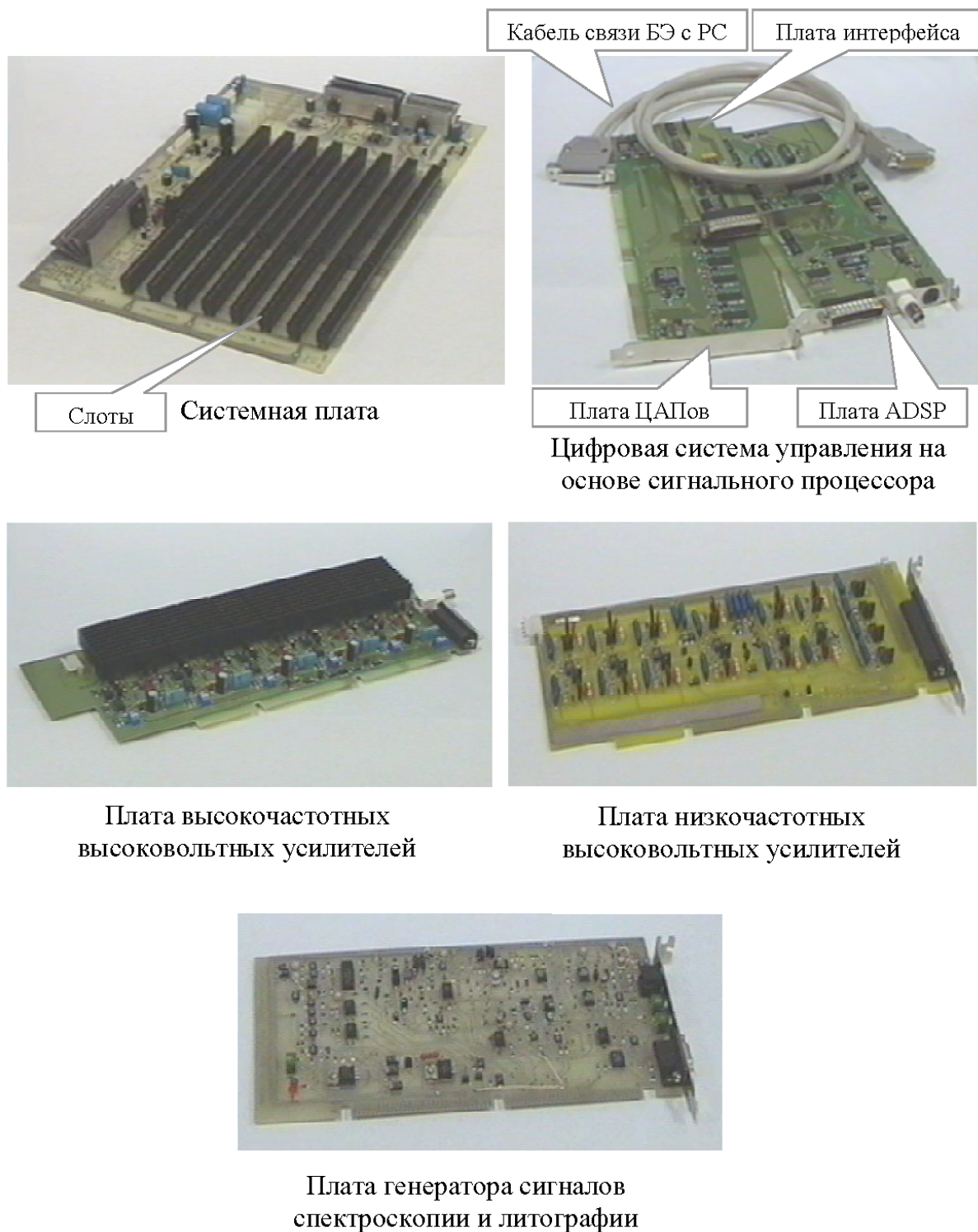


Рис. П1.8. Общий вид системной платы и субмодулей ,входящих в состав электронной системы управления

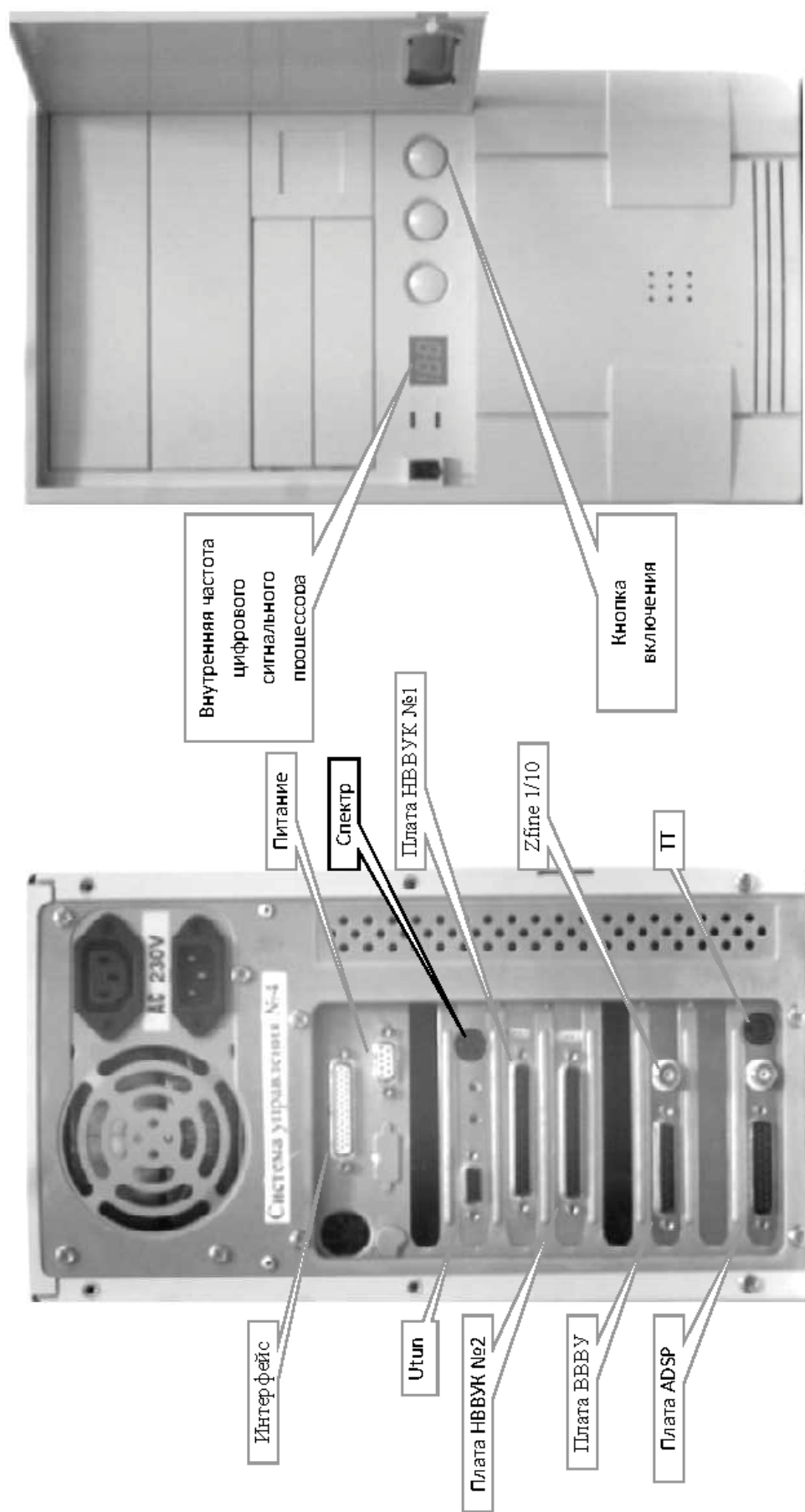


Рис. П1.9. Задняя и передняя стенки блока электроники системы управления

3.3. Системная плата

Системная плата представляет собой печатную плату с размещенными на ней 8-ю слотами (разъемами) для установки в них субмодулей и стабилизированных источников питания. Электрическая связь между слотами выполнена с помощью шин связи таким образом, что любой субмодуль можно устанавливать в любой слот материнской платы. Такое решение обеспечивает полную взаимозаменяемость субмодулей, ремонтпригодность, возможность добавления новых субмодулей для введения дополнительных функций и характеристик системы управления, замену субмодулей старых версий субмодулями новых версий.

Технические характеристики стабилизированных источников вторичного электропитания:

Напряжение питания	Выходной ток (нагрузки)	Уровень пульсаций
+300В (аналоговое)	200 мА	0,5 мВ
+18В (аналоговое)	600 мА	1 мВ
- 18В (аналоговое)	600 мА	1 мВ
+ 5В (цифровое)	500 мА	0,7 мВ

Все субмодули, а также блок электроники, плата сопряжения и технологический модуль снабжены разъемами для электрических связей между блоками системы управления с помощью кабелей. В системе управления использованы кабели с двойной экранировкой.

Электрические характеристики БЭ:

220В, 50Hz; Потребляемая мощность: 100 Вт.

4. Программное обеспечение

Программное обеспечение системы управления состоит из двух основных частей:

- собственно оболочки, обеспечивающей управление в интерактивном режиме на уровне команд высокого уровня, отображение характеристик режимов работы, результатов сканирования и измерения на экране монитора в псевдоцвете, математическую обработку данных;
- программного обеспечения ADSP, предназначенного для непосредственного управления функциональными узлами системы, а также для передачи данных в управляющий компьютер.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ПРИМЕРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАРШРУТОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ СТМ И НАНОЛИТОГРАФОВ

ФОРМИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ОСТРИЯ ЗОНДА ДЛЯ СТМ И НАНОЛИТОГРАФОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ЗАТОЧКИ

1. Предпосылки использования метода ионной заточки для формирования сверхострых зондов:

1.1. Для данного метода является несущественным материал зонда, поскольку будет иметь место эрозия материала ионами Ag^+ или ионами другого инертного газа. В случае диэлектрического материала зонда может возникнуть проблема скапливающегося положительного заряда на поверхности, которая решается современными технологическими методами.

1.2. Скорость распыления поверхности зависит от работы выхода материала зонда, энергии бомбардирующих частиц, "угла падения" (угла между нормалью к фронту ионного пучка и перпендикуляра к поверхности), а также геометрии распылительного оборудования (расстояния от ионного источника до поверхности травления и скорости вращения распыляемого объекта), то есть может изменяться в диапазоне от нескольких ангстрем в минуту до сотен ангстрем в минуту.

1.3. Существует возможность выбора газовой среды и энергии ионизируемых атомов и молекул для целенаправленного воздействия на профиль и острие зонда.

1.4. Применение специального ионного источника, разработанного для травления вращающегося вокруг собственной оси зонда с

фокусировкой ионов в районе острия, позволит осуществить метод так называемой "карандашной" заточки.

2. Основные особенности метода ионного формирования сверхострых зондов:

- 2.1.Заготовки зондов закрепляются на специальном держателе барабана карусели вакуумной камеры.
- 2.2.Геометрическое расположение держателя относительно ионного источника выбирается экспериментальным путём.
- 2.3.Возможны два метода проведения процесса: с вращением карусели и без вращения. В первом случае скорость распыления в несколько раз выше.
- 2.4.Энергия формируемых в ионном источнике частиц составляет $0,5 \div 2,5$ кэВ.
- 2.5.Расстояние от ионного источника до обрабатываемой поверхности составляет величину $0,05 \div 0,40$ м.
- 2.6.Остаточный вакуум газовой среды: $8 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.
- 2.7.Предполагаемое время обработки: 10-40 мин. (время подготовки процесса и вакуумной откачки: 60 мин.)

Маршрутный лист технологического процесса ионной заточки зондов для СТМ

1. Вставить предварительно заточенные (электрохимически) вольфрамовые зонды в специальный держатель.
2. Открыть дверцу колпака вакуумной установки.
3. Установить держатель на карусель вакуумной установки напротив ионного источника ИИ4-015.
4. Заккрыть дверцу колпака вакуумной установки.
5. Подать на вакуумную установку напряжение от сети 380 В.
6. Включить насос НВР-16Д.
7. Открыть клапан КУЭн-63-1.
8. Открыть клапан КУЭн-63-2.
9. При достижении давления 6,3 Па открыть затвор ЗЭПМ-25С.
- 10.Заккрыть клапан КУЭн-63-1.
- 11.Перед включением насоса ТМН-1500 подать воду в систему охлаждения насоса.
- 12.Включить насос ТМН-1500.
- 13.При достижении вакуума в колпаке 10^{-4} Па открыть редуктор газового баллона до избыточного давления $2\div 3$ атм.
- 14.Через механический натекагель и ионный источник ИИ4-015 напустить газ (аргон) в вакуумную камеру до получения вакуума $0,5\div 1$ Па.
- 15.Подать воду в систему охлаждения ионного источника ИИ4-015.
- 16.Включить блок питания БП-94.
- 17.Установить ток соленоида $1,5\div 2$ А.
- 18.Выставить параметры газового разряда: напряжение $1,5\div 3$ кВ, ток разряда $60\div 120$ мА.
- 19.Через $15\div 20$ минут выключить блок питания БП-94.

- 20.Перекрыть воду в систему охлаждения ионного источника ИИ4-015.
- 21.Закрыть механический натекагель напуска газа (аргон) в вакуумную камеру.
- 22.Закрыть редуктор газового баллона.
- 23.Закрыть затвор ЗЭПМ-25С.
- 24.Закрыть клапан КУЭн-63-2.
- 25.Открыть натекагель воздуха в вакуумную камеру.
- 26.Открыть дверцу колпака вакуумной установки.
- 27.Вынуть держатель с заточенными зондами.
- 28.Закрыть дверцу колпака вакуумной установки.
- 29.Через 30 минут перекрыть воду в систему охлаждения насоса ТМН-1500.
- 30.Выключить насос ТМН-1500.
- 31.Выключить насос НВР-16Д.
- 32.Выключить электропитание установки.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗОНДОВ ДЛЯ СТМ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

1. Предпосылками для осуществления данного проекта являются следующие соображения:

- 1.1. Олово – мягкий металл, имеющий низкую температуру плавления, поэтому механически и термически легко обрабатывается.
- 1.2. На воздухе олово при комнатной температуре практически не окисляется, а покрывается тонкой оксидной плёнкой, обладающей защитным действием.
- 1.3. Соединения олова с кислородом – оксид SnO и диоксид SnO_2 – являются электропроводными материалами с высокой температурой плавления: SnO_2 является полупроводником n-типа с шириной запрещённой зоны $E_g=3,97$ эВ и подвижностью основных носителей $\mu_n=200\div300$ см/В·сек и температурой плавления $T_{\text{пл}}=1400$ К.

2. Работы по созданию сверхострых электропроводящих зондов на основе олова и его соединений с кислородом – оксида SnO и диоксида SnO_2 целесообразно проводить в следующих условиях:

- 2.1. Основа метода: термическое испарение олова в атмосфере чистого водорода с последующим окислением на воздухе.
- 2.2. Работа должна проводиться с использованием микрореактора со встроенным нагревателем и вводом газов, а также с нагреваемым до 300°C подложкодержателем.
- 2.3. Водород выполняет функцию восстановителя естественного окисла на поверхности и в объёме испаряемого материала, а также на поверхности профиля зонда и на его вершине. Процесс восстановления чистого олова определяется необходимостью

получения однородного по составу, структуре и морфологии исходного материала.

2.4. Осаждение термически испарённого олова на предварительно заострённый другими методами (электрохимическое травление вольфрама с последующим гальваническим нанесением плёнки золота, электрохимическое травление медной заготовки, механическое или ионное заострение тонкой проволоки из других материалов) необходимо проводить в сильных электрических полях $10^5 \div 10^6$ В/м, т.е. в условиях частичной ионизации атомов водорода. Таким образом, процесс осаждения олова на поверхности зонда должен сопровождаться одновременной бомбардировкой слабоэнергетичными ионами H^+ .

2.5. Формирование острия должно проводиться в условиях туннельного зазора между зондом и поверхностью расплавленного олова. При существующим трёхмерном осаждении этот зазор уменьшается вплоть до касания поверхности, после чего манипулятор зонда отводится вновь на расстояние туннелирования. Рост острия проходит в условиях мощной полевой эмиссии, поэтому формирование сопровождается сложными процессами термополевой десорбции, активируемой слабой ионной бомбардировкой и термоэмиссией с поверхности острия.

2.6. В качестве заготовки зонда могут быть выбраны:

- электрохимически заострённая вольфрамовая проволока диаметром $0,4 \div 0,5$ мм с гальванически нанесённой плёнкой золота;
- электрохимически заострённая медная проволока диаметром $0,5 \div 0,6$ мм, покрытая (облуженная) плёнкой олова;

- электрохимически заострённая проволока из других материалов, образующих эвтектику с оловом.

2.7.Материал покрытия – чистое олово 99,99%.

2.8.Проведение экспериментов по подобной методике требует невысокую рабочую температуру ($T_{пл} = 232^{\circ}\text{C}$ для олова) нагрева осаждаемого материала и незначительного избыточного давления струи водорода (1,2÷1,4 атм.)

2.9.Результаты экспериментов можно оценивать качественно по характеру картины сканирования тестового объекта (рис. П2.2.), а также по электронномикроскопическим измерениям (рис. П2.1.)

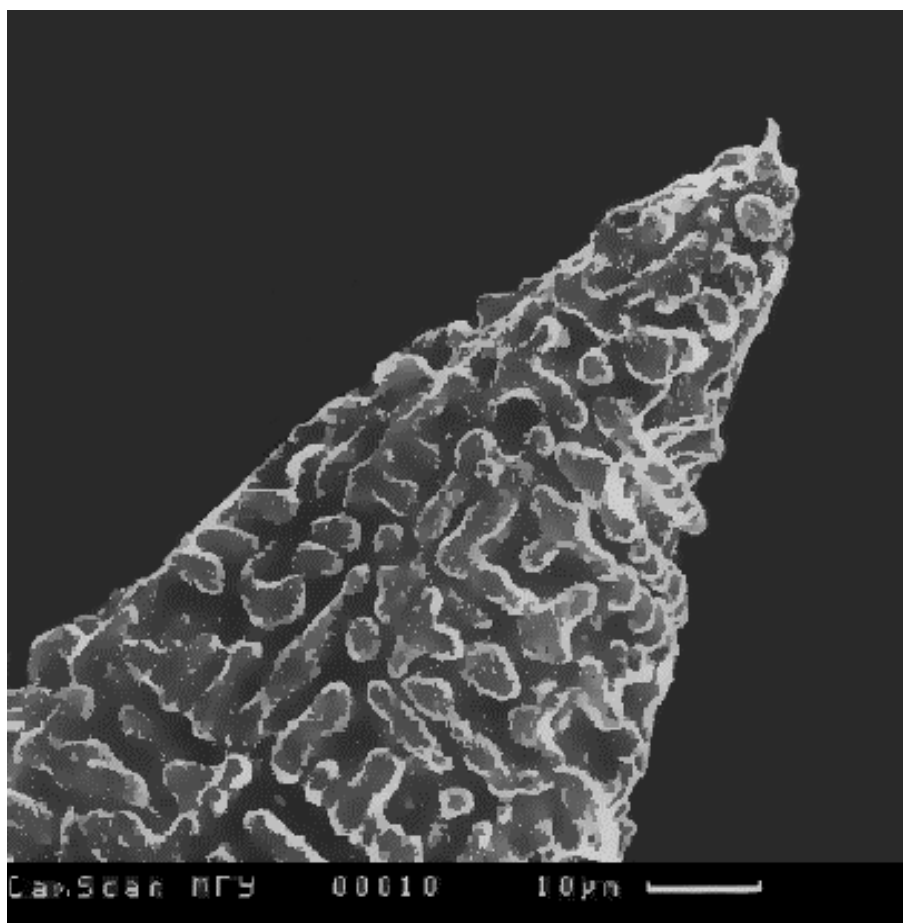


Рис. П2.1. Результат проведения экспериментального процесса формирования острия оловянного зонда на медной основе

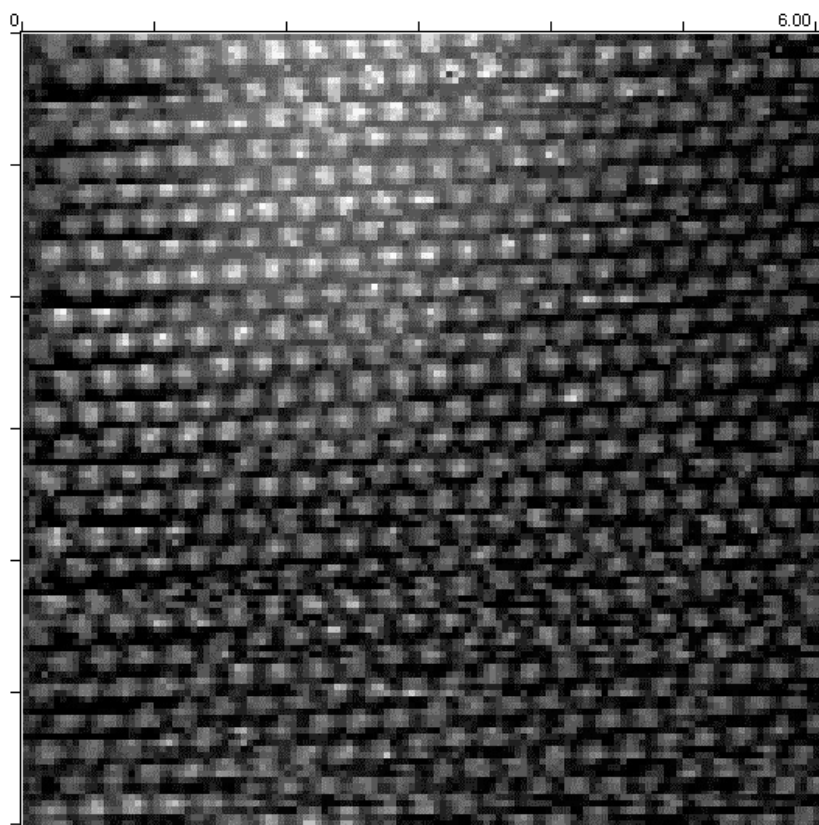


Рис. П2.2. Картина сканирования свежего скола высокорientированного пиролитического графита оловянным зондом на медной основе, полученным по описанной технологии

Перспективным в этом направлении может оказаться окисленный эвтектический сплав индия с оловом с различным процентным соотношением индия, олова и кислорода (известный в литературе под названием "ITO"), являющейся также электропроводящим.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНООБЪЕКТОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ.....	8
1.1. Основная задача формирования нанобъектов методами СЗЛ...	8
1.2. Физические аспекты формирования наноструктур на поверхности алмазоподобных тонких пленок.....	16
1.3. Технологические особенности получения тонких алмазоподобных пленок.....	25
1.4. Формирование нанобъектов фрактального типа.....	32
ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЗАЗОРЕ «ЗОНД-ПОДЛОЖКА».....	42
2.1. Термодинамика нагрева поверхностных наноструктур.....	42
2.1.1. Нестационарный электродинамический нагрев зондов СТМ туннельным током.....	46
2.1.2. Нестационарный локальный нагрев подложек приповерхностными источниками тепла.....	50
2.2. Корпускулярно-волновые аспекты полевого взаимодействия в кристаллах.....	68
2.3. Получение атомарно чистой поверхности и оценка скорости адсорбции.....	71

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ НАНООБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР...	75
3.1. Экспериментальное оборудование и методика формирования нанообъектов.....	75
3.2. Результаты экспериментальных исследований.....	97
3.3. Анализ полученных результатов.....	111
ГЛАВА 4. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ИХ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДОМ СЗЛ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОМАНИПУЛЯТОРОВ.....	112
4.1. Пьезоманипуляторы для наноперемещений зонда СЗМ.....	112
4.1.1. Разнообразие пьезоэлементов.....	112
4.1.2. Морфологические характеристики пьезокерамических материалов.....	119
4.2. Разработка технических решений функциональных систем и устройств на основе пьезопроводов.....	122
4.2.1. Стереометрическое устройство для наноперемещений....	122
4.2.2. Зондовое устройство для нанотехнологии.....	124
4.2.3. Пьезопровод для нанотехнологии.....	125
4.2.4. Нанотехнологическое устройство перемещения.....	126
4.2.5. Технологическое устройство для наноперемещения изделия.....	128
4.2.6. Устройство для регистрации отклонения острия зонда...	129

4.2.7. Устройство перемещения для нанотехнологии.....	131
4.2.8. Устройство для получения наноструктур на подложке...	132
4.2.9. Устройство наноперемещений на основе биморфных пьезоманипуляторов.....	134
4.2.10. Технологическое устройство метрологического обеспечения нанотехнологии.....	136
4.2.11. Система перемещения с охлаждаемыми пьезоэлементами.....	137
ГЛАВА 5. ПРЕЦИЗИОННЫЕ МАНИПУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОСТРИКЦИИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ.....	140
5.1. Магнитострикция. Основные сведения.....	140
5.1.1. Обменная магнитострикция.....	141
5.1.2. Спонтанная магнитострикция и инвар-эффект.....	144
5.1.3. Анизотропная магнитострикция (магнитодипольная и одноионная).....	146
5.1.4. Гигантская анизотропная магнитострикция.....	149
5.1.5. Материалы с гигантской магнитострикцией.....	153
5.1.6. Влияние спонтанной магнитострикции на тепловое расширение ферромагнетиков.....	154
5.1.7. Влияние всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения.....	160
5.2. Устройства прецизионного перемещения на основе эффекта магнитострикции.....	164

5.2.1. Устройство перемещения для нанотехнологии.....	164
5.2.2. Привод для нанотехнологии.....	165
5.2.3. Устройство наноперемещения зонда.....	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
ЛИТЕРАТУРА	170
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ЭЛЕКТРОННАЯ ЦИФРОВАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ УСТАНОВКОЙ «ЛУЧ-2»	181
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ПРИМЕРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАРШРУТОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ СТМ И НАНОЛИТОГРАФОВ	199
ОГЛАВЛЕНИЕ	207

