

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

Антонов Александр Сергеевич

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФРАКТАЛЬНЫЙ  
АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Сдобняков Николай Юрьевич

Тверь – 2017

## Оглавление

Введение.....	4
<b>Глава 1. Современное состояние исследований в области изучения морфологических характеристик наночастиц и электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец методами атомной, зондовой и туннельной микроскопии.....</b>	
	22
1.1. Теоретические и практические аспекты изучения фрактальной размерности в наносистемах .....	22
1.2. О взаимосвязи между механизмом напыления наноразмерных пленок и их морфологическими характеристиками .....	58
1.3. Исследование электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец	62
1.4. О моделировании формы зонда и механизма его взаимодействия с образцом .....	67
1.5. Об обработке изображений, полученных сканирующим туннельным микроскопом «УМКА – 02G».....	70
1.6. Заключение.....	73
<b>Глава 2. Технологические основы современных сканирующих зондовых микроскопов: обзор основных методик туннельной микроскопии, компьютерный эксперимент по моделированию взаимодействия зонда сканирующего микроскопа с образцом .....</b>	
	74
2.1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов. Метод постоянного тока и метод постоянной высоты.....	74
2.2. Изготовление зонда .....	83
2.3. О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств контакта зонд-образец с помощью сканирующего туннельного микроскопа .....	90
2.4. О проведении компьютерного эксперимента по моделированию взаимодействия зонда сканирующего микроскопа с образцом и оценка размерного и температурного диапазона для штатного функционирования .....	95
2.4.1. О применении потенциала Гупта для описания межмолекулярного	

взаимодействия между зондом и образцом.....	96
2.4.2. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования термодинамических и структурных характеристик для ГЦК нанокластеров металлов.....	98
2.4.3. Компьютерное моделирование процесса взаимодействия зонда силового туннельного микроскопа с образцом на примере системы медь (зонд) – золото (образец).....	100
2.4.4. Оценка размерного и температурного интервала штатного функционирования сканирующего туннельного микроскопа для изучения отдельных участков поверхности.....	107
<b>Глава 3. Исследование морфологии рельефа, фрактальных свойств поверхности и электрических характеристик контакта зонд-образец для наноразмерных металлических пленок на диэлектрических подложках методом сканирующей туннельной микроскопии.....</b>	<b>113</b>
3.1. Исследование морфологии рельефа и фрактальных свойств образца «золото на слюде».....	114
3.2. Исследование морфологии рельефа и фрактальных свойств образца «серебро на слюде».....	134
3.3. Сопоставление результатов по исследованию фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра: атомно-силовая и туннельная микроскопия.....	140
3.4 Исследование морфологии рельефа образца «хром на стекле».....	147
3.5. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–золото.....	152
3.6. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–серебро.....	159
3.7. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–хром.....	162
3.8. Основные результаты и выводы к главе 3.....	164
Основные результаты и выводы.....	167
Список цитируемой литературы.....	168

## Введение

**Актуальность темы.** К настоящему времени одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов науки является физика поверхностных явлений. Развитие микро- и наноэлектроники, технологий гетерогенного катализа, космических технологий и даже биотехнологий стимулируется фундаментальными исследованиями в области физики поверхности твердого тела. При этом известно, что в современной технике находят свое применение различные типы покрытий, для их получения могут быть использованы различные технологии, которые способны обеспечить получение материалов с заданными поверхностными/морфологическими, электрическими и, например, трибологическими свойствами [1]. Кроме того, необходимо учитывать роль электронных, атомных (молекулярных) и химических процессов, происходящих на поверхности твердых тел как в процессе получения нанопокрытий, так и в ходе их технологического использования. Основной задачей, развивающейся в методике эксперимента в последние годы, остается как обеспечение непосредственного наблюдения за поведением отдельных атомов на поверхности твердого тела, так и изучение закономерностей протекания процессов с участием одиночных или групп атомов.

Отметим, что в настоящее время уже существуют приборы, позволяющие отображать отдельные атомы: полевой ионный микроскоп и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения, однако оба они имеют существенные ограничения по применимости, связанные со специфическими требованиями к форме образцов. В первом случае образцы должны иметь форму острых игл из проводящего материала с радиусом закругления не более 100 нм, а во втором – тонких полосок толщиной менее 100 нм. Первые изображения атомов были получены с помощью полевого ионного микроскопа, изобретенного Э. Мюллером еще в 1951 году [2].

В 1982 году Г. Биннигом и Г. Рорером, учеными из исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе (Швейцария), был изобретен сканирующий тунNELНЫЙ микроскоп, который не накладывает ограничений на размеры

образцов. Это открытие позволило исследователям заглянуть в новый микроскопический мир, что и послужило тем фактом, что уже в 1986 году Бинниг и Рорер были награждены Нобелевской премией по физике за работу по сканирующей туннельной микроскопии [3]. Бинниг и Рорер были отмечены за разработку методов исследований на основе сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Они разделили данную премию с немецким ученым Э. Руска, конструктором первого электронного микроскопа [4]. Однако, еще в 1966 году Р. Янг высказал предположение о возможности получения рельефа поверхности путем использования тока между поверхностью и металлической остроконечной иглой. В 1971 году он опубликовал статью об устройстве, названном *Topographiner*, описание которого содержало все основные узлы современного сканирующего туннельного микроскопа [5].

Несмотря на тот факт, что исследование наноразмерных систем с использованием методов туннельной микроскопии в настоящее время широко развито, необходимо накопление экспериментальных данных по различным объектам исследования, а также необходима отработка основных методик анализа получаемых результатов, что, как оказалось, является вовсе не тривиальной задачей. В частности, для туннельной микроскопии актуальны такие проблемы, как анализ и выделение границ объектов [6] и методики расчета структурных (морфологических) характеристик нанопокрытий [7]. Методы туннельной и зондовой микроскопии, достоинства которых в исследовании наносистем неоспоримы, дают информацию о локальных участках образца. Для множества задач хорошее пространственное разрешение этих методов является весьма ценным качеством. Однако в ряде случаев, например при исследования структуры нанокомпозитов, часто требуется информация, обобщенная по плоскости образца. В связи с этим комплексное исследование структуры образца в целом и его отдельных участков, обобщенное по площади, но дифференцированное по глубине, представляет интерес с точки зрения обнаружения фрактальных структур. Кроме того, общеизвестно, что, например, для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) неприемлемо наличие механического контакта

между образом и острием или даже частичный перенос вещества острия на образец, однако данная технология может быть использована при реализации поверхностной модификации в нанометровой области образца с использованием СТМ [8]. К настоящему времени существует способ получения зондов с заданной электронной структурой при использовании ориентированных монокристаллических игл с заранее известной кристаллографической структурой [9]. Таким образом, актуальной задачей является моделирование процессов, происходящих при технологическом использовании зонда. По-видимому, одной из пионерских работ в области моделирования методом Монте-Карло эволюции сферической нанометровой конфигурации в зазоре между острием и поверхностью твердого тела является работа [10]. Однако существенными недостатками данной работы можно считать размер образца (т.е. моделируемой системы) и острия (всего 11 атомов в цепочке), используемый межатомный потенциал и его параметры, а также отсутствие дальнейшей апробации полученных результатов на реальных системах.

**Степень разработанности.** Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) «УМКА – 02G» (Тверь, Россия) позволяет исследовать структуру поверхности различных покрытий, в том числе металлических пленок, в частности на наличие фрактальных структур. Данная работа претендует на комплексный подход при рассмотрении морфологических и фрактальных характеристик металлических пленок на диэлектрических поверхностях. Кроме того, ценность исследования заключается в возможности моделировать, а значит прогнозировать изменения структуры зонда и как следствие электрических характеристик туннельного контакта при взаимодействии зонда туннельного микроскопа с образцом для реальной, а уже не модельной системы. Это позволяет оценить степень влияния характеристик туннельного контакта и структуры зонда на получаемые результаты и повышает их достоверность. Результаты моделирования подтверждаются экспериментальными исследованиями и теоретическими оценками по изменению характера вольт-амперных характеристик (ВАХ)

туннельного контакта при проведении долговременного эксперимента. Кроме того, полученные количественные значения температурного диапазона, в котором происходит моделирование, позволяющие фиксировать разрушение зонда и/или массоперенос в компьютерном эксперименте, согласуются с экспериментальными и теоретическими результатами российских и иностранных исследователей, что позволяет комплексно оценить адекватность используемых нами методов и подходов при сравнении результатов как с экспериментальными данными, данными компьютерных экспериментов, так и с теоретическими результатами.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования нами использовались металлические пленки/нанопокрытия (золото, серебро, хром) на диэлектрических поверхностях/подложках (слюда, стекло). Особое внимание было уделено исследованию морфологических характеристик, определению фрактальной размерности профиля и поверхности металлических пленок. Важными, но вспомогательными объектами исследования, является туннельный контакт зонд-образец для изучения его ВАХ в процессе сканирования. Для более глубокого понимания процессов, происходящих при взаимодействии зонда туннельного микроскопа с образцом, нами методом Монте-Карло было проведено компьютерное моделирование туннельного контакта зонд (медь)–образец(золото) с использованием потенциала сильной связи (потенциала Гупта).

**Предмет исследования:** морфологические и фрактальные характеристики металлических пленок (золото, серебро, хром) на диэлектрических поверхностях (слюда, стекло) и изучение электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец; результаты моделирования взаимодействия в системе зонд-образец.

**Целью данной работы** являлось экспериментальное исследование и теоретический анализ морфологических и фрактальных характеристик металлических пленок (золото, серебро, хром) на диэлектрических поверхностях (слюда, стекло) методом сканирующей туннельной микроскопии.

В работе были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Разработка методики подготовки образцов (получение металлической пленки на диэлектрической поверхности) с целью сохранения информации об особенностях морфологии отдельных объектов поверхности размером менее 100 нм для изучения фрактальных свойств;
2. Изучение морфологии отдельных участков профиля и поверхности нанопокрытий золота, серебра на наличие фрактальных структур, расчет фрактальной размерности профиля и поверхности образцов;
3. Исследование вольт-амперной характеристики туннельного контакта металл – металл для нанопокрытий золота, серебра и хрома с острием из вольфрама и оценка параметров, влияющих на туннельный ток, для извлечения информации об электронной структуре образца;
4. Разработка интерфейса компьютерной программы для моделирования и визуализации взаимодействия зонда туннельного микроскопа и образца. Моделирование методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта взаимодействия в системе зонд (медь) – образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними для двух конфигураций острия: стержень и конус с использованием модернизированной программной оболочки (X-Shell). Определение характера теплового расширения острия по отношению к ширине туннельного промежутка и описание лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца;

**Методология и методы исследования.** Основным методом исследования в настоящей работе была сканирующая туннельная микроскопия. С практической точки зрения, кроме высокой точности при получении трехмерных изображений поверхности, главным достоинством туннельной микроскопии является возможность оперативного контроля изделий без их разрушения, поскольку измерения не требуют специальной подготовки образца и могут проводиться в воздухе, или какой-либо другой среде, в течение нескольких минут. Кроме того,

контроль геометрических параметров наночастиц с размерами до 100 нм имеет большое значение для обеспечения определенных свойств кластерных материалов на их основе. При использовании сканирующего туннельного микроскопа для такого контроля уже необходимо существенное повышение требований к его характеристикам, что обусловлено, прежде всего, массовым характером производимых измерений.

При этом одним из приложений СТМ и спектроскопии является исследование неоднородности электрических свойств туннельного контакта зонд-образец. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и ВАХ, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами. Таким образом, СТМ позволяет исследовать не только морфологию поверхности образца, но и ее локальную электронную структуру. Проведенные ранее расчеты ВАХ показывают, что учет потенциала сил зеркального изображения приводит к различиям не только в значениях туннельного тока, но и в форме кривых. Отметим, что при изменении напряжения между острием и образцом может также происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергий Джоуля – Ленца и Ноттинггама). Этот эффект оказывает влияние на ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения.

Несмотря на целесообразность и даже необходимость развития экспериментальных методик, нацеленных на исследование морфологических и фрактальных характеристик нанопокрытий (металлических пленок) и электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец, возможности чисто экспериментальных подходов к решению соответствующих задач являются ограниченными, в частности из-за достаточно высоких финансовых затрат. В этом плане методы компьютерного моделирования (в частности, метод Монте-Карло)

представляются весьма перспективными как дополнение, а в какой-то мере и альтернатива эксперименту. Методы компьютерного моделирования позволяют непосредственно проследить за эволюцией системы на атомно-молекулярном уровне.

Для моделирования взаимодействия зонда туннельного микроскопа с образцом методом Монте-Карло в расчетах использовался многочастичный потенциал Гупта. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки. При этом каждую новую конфигурацию строили на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы (с равной вероятностью). В соответствии с методом существенной выборки вероятность возникновения новой конфигурации оценивается через разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Длительность расчетов составляла в среднем 500 000 шагов вычислительной схемы до стадии наступления равновесного состояния, которое определялось из анализа потенциальной энергии системы. Для исключения влияния начального состояния на конечный результат для каждого набора параметров проводилась серия из пяти расчетов с последующим усреднением результатов.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые проведено комплексное исследование профиля и поверхности нанопокрытий золота и серебра на наличие фрактальных структур, определены соответствующие фрактальные размерности, а также построены гистограммы распределения вероятности обнаружения на поверхности металлических пленок структур с определенной фрактальной размерностью профиля и поверхности;
2. Для образцов «золото на слюде», «серебро на слюде» определены факторы, влияющие на формирование рельефа образца с фрактальной структурой. Факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок и ее рельеф (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность

структуры являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки;

3. Проведенное исследование ВАХ контакта металл – металл для образцов золота, серебра и хрома с острием из вольфрама показывает необходимость тщательного контроля параметров, влияющих на туннельный ток при получении изображений поверхности металлической пленки. Отмечено, что тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, и возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца;

4. Впервые проведено моделирование методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта взаимодействия в системе зонд (медь) – образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними для двух конфигураций острия: стержень и конус. Показано, что характер теплового расширения острия по отношению к ширине туннельного промежутка может приводить к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Разработана методика получения металлических пленок на диэлектрической поверхности с кластерной структурой поверхности методом термовакуумного испарения и конденсации с целью сохранения информации об особенностях морфологии отдельных объектов поверхности для изучения морфологических и фрактальных характеристик с помощью сканирующего туннельного микроскопа;
2. Проведено комплексное изучение отдельных участков профиля и поверхности нанопокрытий золота и серебра на наличие фрактальных структур и исследование вольт-амперной характеристики туннельного контакта металл-металл для нанопокрытий золота, серебра и хрома с острием из вольфрама, также продемонстрирована перспективность объектов исследования в качестве базы для

элементов микро- и наноэлектроники, в частности для использования технологии «выращивания» структур с заранее прогнозируемыми свойствами и структурой;

3. Предложен и апробирован подход по моделированию методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта взаимодействия системы зонд (медь) – образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними для двух конфигураций острия: стержень и конус для прогнозирования поведения зонда в процессе эксперимента и учета этого при анализе результатов. Полученные результаты моделирования могут быть использованы для сравнения с данными, получаемыми в рамках термодинамического подхода к исследованию размерных зависимостей температуры плавления, и прогнозирования условий для прямого эксперимента;

4. На основе оценки размерного и температурного интервалов штатного функционирования сканирующего туннельного микроскопа для изучения отдельных участков поверхности возможно прогнозировать границы применимости методики определения фрактальной размерности профиля и поверхности для металлических нанопокрытий.

**Личный вклад автора.** Лично автором получены и проанализированы экспериментальные данные для определения морфологических и фрактальных характеристик металлических пленок (золото, серебро, хром) на диэлектрических поверхностях (слюда, стекло) и электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец, получены и описаны в результате моделирования методом Монте-Карло закономерности взаимодействия зонда туннельного микроскопа и поверхности нанопокрытия с модернизацией программной оболочки (X-Shell), которая позволяет упростить запуск расчёта различных вычислительных движков (отдельные ее структурные элементы разработаны сотрудником кафедры общей физики д. ф.-м. н. П.В. Комаровым, к. ф.-м. н. Д.Н. Соколовым и научным руководителем доцентом кафедры общей физики к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобняковым). Автор выполнил обработку и анализ всех экспериментальных данных, проводил расчеты физических параметров и участвовал в обобщении и интерпретации

результатов совместно с научным руководителем и соавторами. Автор принимал участие в представлении результатов на научных конференциях и подготовке публикаций в научных журналах.

Кроме того, результаты исследований были получены в рамках выполнения работ докторантом по грантам РФФИ № 12-03-31593 «Исследование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов при фазовых переходах (плавление/кристаллизация) и процессах самоорганизации» (исполнитель по проекту), № 13-03-00119 «Атомистическое и континуальное моделирование нанокластеров и гетерогенных наносистем с различной геометрией» (исполнитель по проекту), № 17-53-04010 «Моделирование и разработка новых методов направленного синтеза биметаллических и металлокерамических каталитических наноматериалов различной морфологии» (исполнитель по проекту), грантов в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (исполнитель по проекту) и Минобрнауки РФ по выполнению государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/K).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Металлические нанопокрытия (золото, серебро), сформированные на диэлектрической подложке (слюде), имеют фрактальную структуру;
2. Методика определения фрактальной размерности профиля/поверхности и распределения вероятности обнаружения структур с определенной фрактальной размерностью профиля/поверхности в образцах исследуемых нанокластеров;
3. Экспериментальные закономерности изменения формы ВАХ контакта зонд (вольфрам) – образец (золото, серебро и хром) с оценкой общих черт и различий;
4. Модель взаимодействия в системе зонд (меди) – образец (золото) при термическом расширении острия для различных конфигураций острия (стержень, конус), и определенные на её основе значения температурных интервалов при термическом расширении зонда до контакта с образцом.

**Обоснованность и достоверность** полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задачи, так и использованием промышленного оборудования СТМ «УМКА – 02G». При этом основные результаты данной работы по исследованию морфологических и фрактальных характеристик были дополнительно верифицированы с использованием сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме ACM (НИТУ «МИСиС», Москва). Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемая модель применительно к исследуемым задачам адекватна и тщательно протестирована, потенциал взаимодействия в достаточной степени апробирован, полученные нами результаты моделирования термического расширения острия для различных конфигураций острия (стержень, конус) согласуются с известными экспериментальными данными и данными компьютерных экспериментов.

**Апробация работы.** Результаты данной работы были доложены и обсуждены на ряде как российских, так и международных конференций, а именно на: XVII региональных Каргинских чтениях и областной научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2010 г.), IV Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, 2011 г.), 15-м Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2012 г.), международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2012 г.), VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения» (Иваново, 2012 г.), IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2012 г.), международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, 8-х, 9-х Курдюмовских чтениях «Синергетика в естественных науках» (Тверь, 2012–2013 гг.), Международных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2012–2014 гг.),

Международном симпозиуме «Физика кристаллов» (Москва, 2013 г.), IX, X Международных научно-практических конференциях «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2013–2014 гг.), Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции (Тверь, 2013 г.), XXV Российской конференции по электронной микроскопии и 2-й Школе молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследовании наноструктур и наноматериалов» (Черноголовка, 2014 г.), XIX, XX International conference on chemical thermodynamics in Russia (Moscow, 2013, 2015 гг.), 18-м Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2015 г.), Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел и 3-й Школе молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Черноголовка, 2015 г.), XXVI Российской конференции по электронной микроскопии и 4-й Школе молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Зеленоград, 2016 г.), IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2017 г.), 7-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017 г.), Международном форуме «Техноюонити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники - 2017» (Зеленоград, 2017 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, из них 9 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и одно свидетельство о государственной регистрации программы на ЭВМ, перечень которых состоит из следующих наименований:

1. Зыков, Т.Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей тунNELьной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.С. Антонов //

Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – №4. – С. 309-313.

2. Зыков, Т.Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулов, А.С. Антонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – Вып. 1. – С. 34-41.
3. Сдобняков, Н.Ю. Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулов, А.С. Антонов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2009.– Вып. 6. – С. 112-119.
4. Сдобняков, Н.Ю. Получение 3-d изображений нанопокрытия золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулов, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 126-128.
5. Сдобняков, Н.Ю. Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 206-216.
6. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулов, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.

7. Сдобняков, Н.Ю. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2012. – № 2 (30). – С. 16-19.
8. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – Вып. 4. – С. 264-269.
9. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулов, Н.В. Новожилов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.
10. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
11. Соколов, Д.Н. О проблеме технологического использования наночастиц металлов при изменении температуры / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2013. – Т. 4. – № 3. – С. 8-14.
12. Антонов, А.С. Получение 3-Д изображений нанопокрытия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, А.С. Михайлова, О.В. Михайлова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2013. – Вып. 5. – С. 14-19.

13. Антонов, А.С. Оценка геометрических характеристик нанопокрытия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2014. – №2(38). – С. 8-10.
14. Антонов, А.С. О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств образцов с помощью сканирующего туннельного микроскопа / А.С. Антонов, О.В. Михайлова, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2014. Вып. 6. – С. 15-21.
15. Антонов, А.С. Сканирующая туннельная микроскопия для нанопокрытия «серебро/слюда»: морфология рельефа и электрические характеристики / А.С. Антонов, О.В. Михайлова (Зонова), Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.В. Иванов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2015. – Вып. 7. – С. 31-46.
16. Антонов, А.С. Комплексное исследование морфологии рельефа и электрических характеристик пленок золота и серебра методом сканирующей туннельной микроскопии / А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Ю. Сдобняков, В.В. Кулагин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2016. – № 3 (28). – С. 50-54.
17. Антонов, А.С. Сравнительное исследование вольт-амперных характеристик туннельного контакта наноразмерных пленок золота и серебра / А.С. Антонов, Д.В. Иванов, И.И. Сорокина, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – Вып. 8. – С. 13-18.

18. Антонов, А.С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и тунNELьная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
19. Антонов, А.С. Моделирование процесса взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным рельефом: рекомендации по штатному технологическому режиму работы / А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, В.И. Романовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 6-18.
20. Антонов, А.С. Исследование морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, К.Б. Подбоготов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 19-26.
21. Свидетельство № 2017615319 Российской Федерации. Оболочка управления вычислительными процессами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612141; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 12.05.2017. – [1] с.

**Структура и объём работы.** Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, приложения, а также списка цитируемой литературы, включающего 255 наименований. Объем работы составляет 198 страниц, включая 72 иллюстрации и 5 таблиц.

Во *введении* показана актуальность темы диссертации, приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные

результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. И наконец, во *введении* приведены положения, выносимые на защиту, и в кратко изложено содержание разделов диссертации.

*В первой главе* представлен обзор современного состояния исследований в области изучения морфологических, фрактальных характеристик наночастиц и электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец методами атомной, зондовой и туннельной микроскопии, в частности, отмечены теоретические и практические аспекты изучения фрактальной размерности в наносистемах. Кроме того, рассмотрена проблема взаимосвязи между механизмом напыления наноразмерных пленок и их морфологическими характеристиками. В постановочном плане рассматривается вопрос моделирования формы зонда и механизма его взаимодействия с образцом.

*Во второй главе* описаны технологические основы современных сканирующих зондовых микроскопов, проведен обзор основных методик туннельной микроскопии (методы постоянного тока и постоянной высоты). Описан принцип работы на нанотехнологическом комплексе «УМКА – 02G», изложена методика подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств туннельного контакта зонд-образец с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Кроме того, нами использованы готовые образцы, подготовленные в ЗАО «Концерн «Наноиндустрия».

Кроме того, излагаются важные, но в целом вспомогательные результаты компьютерного эксперимента по моделированию процесса взаимодействия зонда силового туннельного микроскопа с образцом на примере системы медь (зонд) – золото (образец). Кроме того, приведены результаты по оценке размерного и температурного интервала штатного функционирования сканирующего туннельного микроскопа для изучения отдельных участков поверхности. Предполагается, что при моделировании наночастиц металлов в различных технологических процессах должны учитываться температурные режимы функционирования с учётом рабочих элементов, их поверхностные

характеристики, возможность возникновения спонтанных процессов, в частности коалесценции.

*Третья глава* посвящена непосредственному описанию экспериментальных результатов на примере образцов «золото на слюде», «серебро на слюде», «хром на стекле» по определению линейных размеров отдельных объектов поверхности (впадин и пиков), факторов, влияющих на формирование рельефа образца. Для образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде» исследованы отдельные участки профиля и поверхности на наличие фрактальных структур, а также наиболее вероятные значение фрактальной размерности и значения, отвечающие максимальным размерностям профиля и поверхности. Проведено исследование ВАХ контакта металл – металл для образцов золота, серебра и хрома с острием из вольфрама с целью подтверждения гипотезы необходимости тщательного учета параметров, влияющих на туннельный ток, для извлечения физически адекватной информации об электронной структуре образца.

Завершается работа *основными результатами и выводами*.

**Благодарность.** Автор выражает признательность научному руководителю – доценту кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобнякову, а также д. ф.-м. н. В.М. Самсонову, совместно с которым проводились отдельные исследования по теме данной диссертационной работы. Автор также благодарен коллегам за обсуждение результатов работы на научных конференциях и семинарах. Кроме того, автор выражает признательность за плодотворное сотрудничество к. ф.-м. н. Д.Н. Соколову, аспирантам Н.В. Новожилову, А.Ю. Колосову. Также автор благодарен А.В. Исаеву за предоставленные серверные мощности для проведения компьютерных экспериментов.

# Глава 1. Современное состояние исследований в области изучения морфологических характеристик наночастиц и электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец методами атомной, зондовой и туннельной микроскопии

## 1.1. Теоретические и практические аспекты изучения фрактальной размерности в наносистемах

Область научной деятельности, ориентированная на создание, изучение и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяетсяnanoструктурой, т.е. упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм, называется нанотехнологией. Нанотехнологические исследования охватили сейчас самые различные области науки и техники, включая физику, химию, электронику, механику, биологию, медицину, авиацию, космонавтику, а также другие области человеческой жизни и деятельности. Уже первые успехи в создании и исследовании nanoструктур продемонстрировали открывающиеся широкие возможности их практического использования в нанотехнологиях. В результате начавшихся интенсивных исследований наноразмерных структур и материалов в течение последнего десятилетия XX века научная общественность в полной мере осознала перспективы нанотехнологий. Об этом свидетельствует, в частности, быстрый рост числа публикаций, посвященных исследованию нанообъектов и методам их изготовления. Одним из основных методов изучения морфологии рельефа и физических характеристик нанообъектов является зондовая микроскопия. Первым из зондовых микроскопов появился туннельный. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими микроскопами семейства зондовых. При его помощи можно снимать вольт-амперные характеристики в отдельных точках исследуемой поверхности и на основании полученных данных делать выводы об их локальной электронной плотности (сканирующая туннельная спектроскопия).

Помимо прямых экспериментов для исследования физических свойств композиционных материалов с достаточной эффективностью могут применяться

различные методы компьютерного моделирования этих систем [11]. Для получения объектов с фрактальной структурой используют различные методы, среди них: перколяционная модель, модель агрегации, ограниченной диффузией, модель кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией. При помощи данных моделей можно получать фрактальные кластеры с различными значениями фрактальной размерности. В перколяционной модели фрактальная размерность кластеров в критической точке равна 1,8. Значение фрактальной размерности кластеров, которые были получены методом агрегации, ограниченной диффузией  $1,63 \pm 0,03$  для двухмерной и  $2,23 \pm 0,04$  для трехмерной решетки. Кластеры же, полученные при помощи модели кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией, имеют фрактальную размерность  $1,44 \pm 0,04$  для двухмерного случая и  $1,78 \pm 0,04$  для трехмерного соответственно.

В дальнейшем рассмотрим подробнее работы, в которых теоретически и экспериментально исследуется фрактальная размерность в наносистемах.

В работе [12] предложен метод расчета модифицируемого объема композиционного материала со случайно распределенным наполнителем. Рассматривается матрица с размерами  $L_x \times L_y \times L_z$ . Форма частиц модификатора принимается сферической с радиусом сферы  $R_p$ . Задается концентрация модификатора  $\rho_m$  и определяется радиус модификации отдельной частицы  $R_m$ :

$$\begin{aligned} R_m &= K_m \cdot R_p, \\ K_m &= E_p \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon / p_z, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где  $K_m$  – коэффициент модификации,  $E_p$  – пороговая напряженность электрического поля, ниже которой модифицирующее действие отсутствует. Целью этих исследований являлось изучение влияния фрактальной структуры наполнителя на модифицируемый объем матрицы композиционного материала. Определялось, какое влияние оказывает фрактальная структура наполнителя на модифицируемый объем композита.

Рассмотрим модель композиционной системы с фрактальной структурой наполнителя, полученной в рамках модифицируемой модели, ограниченной диффузией агрегации, и модели, ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации. При расчетах считалось, что коэффициент модифицирования – величина известная. Концентрация наполнителя равна 0,5%, 2%, 5%. С помощью модифицируемой модели Виттена – Сандера и модели кластер-кластерной агрегации сгенерированы матрицы с фрактальной структурой наполнителя. Фрактальная размерность  $D$  структуры наполнителя изменялась: от 1,82 до 2,42 (концентрация 0,5%), от 1,92 до 2,58 (концентрация 2%), от 2,14 до 2,62 (концентрация 5%). Степень модифицирования  $\mu$  рассчитывалась методом Монте-Карло.

$$\mu = V_m / V_{mat}, \quad (1.2)$$

где  $V_m$  – соответственно модифицированный объем, а  $V_{mat}$  – объем матрицы.

В результате численных расчетов получены зависимости степени модифицирования матрицы композиционного материала от фрактальной структуры наполнителя с концентрацией 0,5%. При расчетах коэффициент модифицирования задавался равным 2, 3, 5, 10. При увеличении фрактальной размерности кластеров наполнителя степень модифицирования композита уменьшается. Для фрактальной размерности в пределах от 1,82 до 2,42 (концентрация 0,5%) степень модифицирования уменьшается от 0,21 до 0,08 при коэффициенте модифицирования, равном 10. Для фрактальной размерности в пределах от 1,92 до 2,58 (концентрация 2%) степень модифицирования уменьшается от 0,65 до 0,19 при коэффициенте модифицирования, равном 10. Для фрактальной размерности от 2,14 до 2,62 (концентрация 5%) степень модифицирования уменьшается от 0,90 до 0,39 при коэффициенте модифицирования, равном 10. Уменьшение коэффициента от 10 до 2 приводит к значительному уменьшению степени модифицирования матрицы композиционного материала. В работе предложен метод расчета модифицируемого объема матрицы композиционного материала с фрактальной

структурой наполнителя. Установлено влияние фрактальной структуры наполнителя на степень модифицирования матрицы композита.

В работе [13] квантово-статистическим методом выведены выражения для изохорной теплоёмкости твёрдого тела, учитывающие фрактальную размерность структуры и ангармонизм колебаний атомов. При низких и высоких температурах получаются аналоги законов Дебая и Дюлонга – Пти. При первом приближении теории возмущений показано, что независимо от значения фрактальной размерности при сравнительно высоких температурах теплоёмкость пропорциональна первой степени температуры. Кроме того, проанализированы результаты экспериментов и компьютерного моделирования.

Статья [14] была посвящена анализу известных экспериментальных работ и модельных результатов авторов с позиции фрактальной концепции с целью выработки унифицированного единого подхода к описанию свойств наноразмерных частиц. Для облегчения понимания представленных в статье результатов приведены некоторые категории и определения, а также кратко рассмотрены основания к применению принципов фрактального анализа для описания структуры и определения свойств твердотельных нанометровых систем.

В работе [15] рассмотрено строение кластеров в виде цепочных двух- и трёхмерных систем, их влияние на характер переноса заряда, адсорбцию газов и собственную реакционную способность. Фрактальное представление также находит своё применение в теории Дебая для исследования теплоёмкости макро- и наноструктур [16]. В этой работе традиционная теория теплоёмкости Дебая с одним свободным параметром – характеристической температурой  $\theta_D$  – распространяется на фрактальные пространства с учётом ещё двух содержащихся в ней «скрытых» параметров – размерности  $d_f$  фононного спектра и размерности  $d_f = d = 3,0$ . В рассматриваемом случае эти параметры могут принимать произвольные значения, в том числе и дробные, что характерно для таких материалов, как полимеры, коллоидные агрегаты, различные пористые структуры и наноструктуры, а также материалы сложного химического состава. Тем самым

применение фрактального подхода позволяет существенно расширить класс материалов, теплоёмкость которых описывается континуальным приближением Дебая. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости решёточной теплоёмкости образцов  $Pd$ . На основе анализа результатов по совокупности значений  $\theta_N$ ,  $d_f$ ,  $\theta_H$ , определяемых с помощью соотношения для расчета теплоемкости, а также по экспериментальным зависимостям  $C(T)$  можно судить о различных свойствах нанообъектов, получаемых из одного и того же вещества, но различающихся технологией приготовления.

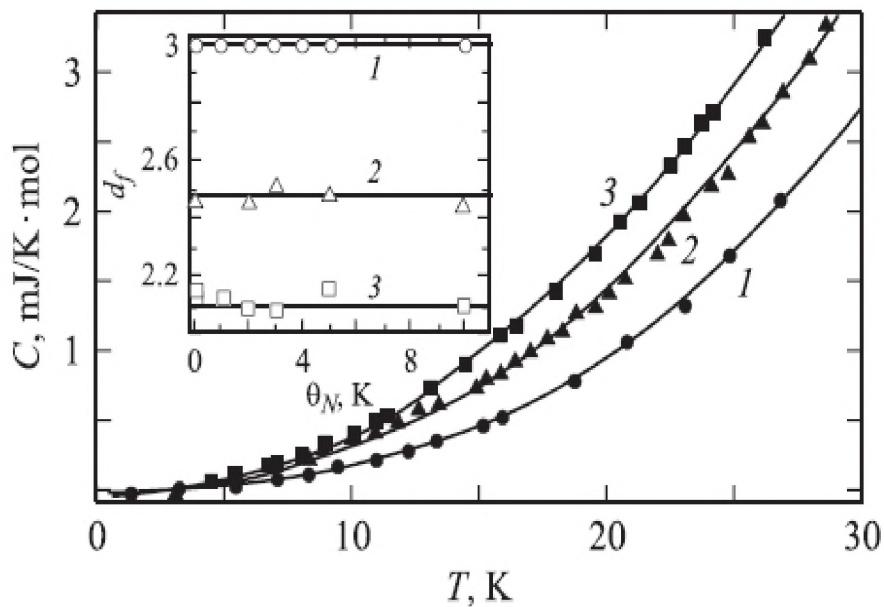


Рис. 1. Решёточная теплоёмкость различных образцов  $Pd$  [16]: массивного (кривая I)  $d_f = 3,0$ ,  $\theta_H = 272K$ ,  $\theta_N = 0$  и наночастиц с диаметрами:  $D_1 = 6,6 \text{ нм}$  (кривая 2),  $d_f = 2,45$ ,  $\theta_H = 268K$ ,  $\theta_N \approx 5K$ ;  $D_2 = 3,0 \text{ нм}$  (кривая 3),  $d_f = 2,10$ ,  $\theta_H = 263K$ ,  $\theta_N = 10K$ . Сплошные кривые теоретический расчет. На вставке демонстрируется характерная «чувствительность» параметра  $d_f$  к изменению температуры  $\theta_N$ .  $\theta_N$ ,  $\theta_H$  – характерные температуры, отвечающие наибольшей и наименьшей длине волн колебаний соответственно.

Авторами [17] обсуждаются закономерности роста фрактальных кластеров в газовой фазе. Рассмотрено влияние температуры и ионизационного состояния среды на структуры образующихся агрегатов. Значительное внимание уделено

анализу экспериментальных методов получения фрактальных кластеров. Показана роль заряженных частиц и электрических полей в характере роста фрактальных структур. На основе экспериментального материала проанализировано влияние геометрии фрактальных объектов на их аэродинамические, адсорбционные и конденсационные свойства.

Фрактальные структуры интересны тем, что они проявляют необычные свойства – аэродинамические, адсорбционные и оптические [18]. В работе проводились эксперименты по получению и изучению фрактальных кластеров и аэрогелей. В ходе эксперимента авторами показано, что аэродисперсная система при своём росте проявляет масштабную инвариантность, и установлено присутствие скейлинга даже на ранних стадиях коагуляции. Существует несколько методов модификации структур. Первый метод основан на существовании сил поверхностного натяжения, когда газодисперсную систему проводят через трубчатую печь и за счёт сил поверхностного натяжения уплотняются и формируются структуры с более высокой фрактальной размерностью. Второй метод, который упоминается в работе, также основан на использовании сил поверхностного натяжения, но для формирования фрактальных кластеров здесь используется конденсация перенасыщенного пара. Также существует метод, который за основу берёт направленную коагуляцию частиц в электрическом поле. В отличие от вышеупомянутых подходов результат достигается не путём уплотнения, а путём формирования структур при определённых условиях. Авторами экспериментально проверен данный метод и установлено, что фрактальные структуры, которые получены из газовой фазы и состоят из наноразмерных частиц, могут быть скорректированы за счёт внешних полей.

Большая часть работ по физике фракталов посвящена компьютерному моделированию процессов роста фрактальных кластеров в тех или иных условиях и выявлению на этой основе свойств макроскопических систем, для которых эти кластеры являются структурообразующими элементами. По данной теме имеется обширная литература [19-22], включая источники в этих статьях. К сожалению,

указанные теоретические работы имеют слабую экспериментальную поддержку. Причина такой ситуации состоит в том, что реальные фрактальные системы являются существенно неупорядоченными системами, поэтому их исследование связано с рассмотрением чрезвычайно больших статистических наборов. К тому же многие задачи фрактального анализа реальных физических систем, представляющие значительный теоретический и практический интерес, остаются до сих пор нерешенными. В частности можно отметить исследования микроскопической структуры тонких полимерных пленок, образующихся в результате процессов газоразрядной полимеризации в условиях тлеющего разряда пониженного давления в плазмохимических реакторах. Газоразрядная полимеризация как процесс, протекающий в условиях, далеких от термодинамического равновесия, должна вести к эффективному образованию фрактальных структур [23,24].

Микроскопический анализ продуктов, возникающих в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер-объект дробной размерности [25,26]. Фрактальный кластер образуется в результате слипания твердых частиц. Этот процесс может протекать при разных условиях, что отражается на свойствах образуемого кластера. Исследования фрактальных кластеров, проведенные за последние годы с помощью аналитических и компьютерных методов, составляют основу представлений об этих объектах.

Изучение фрактальных кластеров интересно с различных точек зрения. Во-первых, фрактальная размерность – это важная количественная характеристика кластера, существенный элемент в структурном анализе продуктов различных физико-химических реакций. Во-вторых, современные компьютеры дают возможность моделировать различные физико-химические процессы, включая процессы, протекающие вдали от термодинамического равновесия. Так, в [23] проводился анализ изображения микроструктуры полимерной пленки, формирование которой происходило в процессе плазмохимической

полимеризации на электродах в тлеющем разряде в парах гексаметилдисилазана. Экспериментальные методики синтеза пленок рассмотрены, например, в [27].

В основу фрактального анализа микроструктур изучаемых объектов может быть положена процедура представления их плоских электронных изображений в виде конечного дискретного множества простых элементов. Анализ изображений может быть проведен по методике [24]. Увеличенные изображения микроскопической структуры пленок были получены с помощью микроскопа. Далее оцифрованные микрографии загружались в \*.psx формате. Обработка изображения проводилась в автоматическом режиме посредством специально написанной программы и сводилась к следующим этапам. После загрузки изображения оно разбивалось на дискретное множество элементов, представляющее собой квадратную сетку. Таким образом, изображение представлялось в виде конечного дискретного множества с числом элементов порядка  $10^4 - 10^5$ . Линейный размер элемента определялся разрешающей способностью компьютера. Соприкасающиеся элементы определенной яркости образовывали структурные объекты – кластеры. Яркость того или иного элемента изображения свидетельствовала о принадлежности или непринадлежности этого элемента к исследуемому кластеру. После ввода границ области автоматически находился центр масс кластера, а после покрытия исследуемой области квадратами различного размера с центром в центре масс кластера производился подсчет числа элементов, принадлежащих кластеру, внутри каждого квадрата.

В конечном итоге авторы получали таблицу данных о распределении элементов по квадратам разных размеров и точечный график зависимости логарифма числа частиц внутри данного квадрата от логарифма его линейного размера. Согласно общей теории фрактальных кластеров [25,26] распределение элементарных объектов в кластере дается функцией вида

$$N(L) = \left( \frac{L}{l} \right)^D, \quad (1.3)$$

где  $N(L)$  – число элементов кластера, находящихся внутри области линейного размера  $L$ ,  $l$  – линейный размер элементарного объекта. Если показатель степени

$D$  в формуле (1.3) универсален в интервале  $l \ll L \ll R_g$ , где  $R_g$  – так называемый радиус гирации кластера – величина, определяющая линейные размеры всего кластера (заметим, что существует ряд способов определения радиуса нанокластера [28]), то кластер называется монофрактальным, а показатель  $D$  есть фрактальная размерность кластера. В общем случае  $D$  является дробным положительным числом. В противном случае, когда распределение частиц в кластере не описывается формулой (1.3) с универсальным показателем  $D$  для всего кластера, его структура не является монофрактальной и для исследования структуры кластера необходим мультифрактальный анализ [25].

Методика фрактального анализа [25,26] основана на разбиении кластера на отдельные элементы-клетки, поэтому получаемая посредством этой методики фрактальная размерность называется клеточной фрактальной размерностью. Как это видно из формулы (1.3), условием монофрактальности кластера является наличие линейной зависимости  $\lg N$  от  $\lg\left(\frac{L}{l}\right)$ , при этом клеточная фрактальная размерность определяется формулой

$$D = \frac{\lg N}{\lg\left(\frac{L}{l}\right)}. \quad (1.4)$$

С помощью оптического микроскопа и цифровой фотокамеры получали микрофотографии по длине и ширине образца пленки (размеры подложки-электрода  $30 \times 60 \text{ mm}^2$ ). Пример изображения представлен на рис. 2.

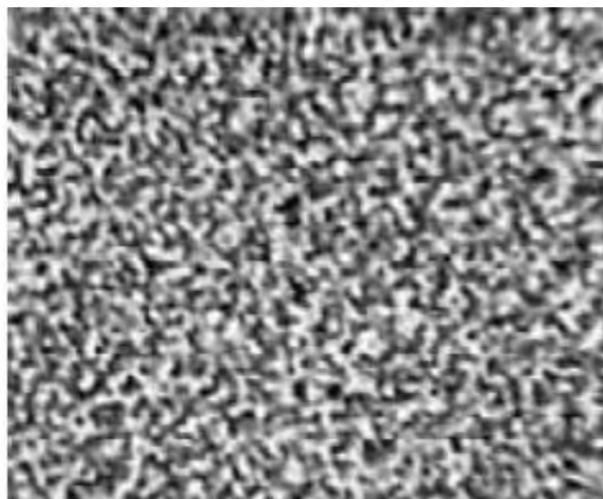


Рис. 2. Снимок поверхности плёнки гексаметилдисилазана [23].

В результате проведенных исследований авторами были найдены функции распределения структурных элементов в кластерах изучаемого образца. Эти функции были представлены (в дважды логарифмической шкале) в виде графиков, пример одного из них представлен на рис. 3. Характерная особенность всех графиков, состоит в том, что расположение экспериментальных точек на плоскости ( $\lg N$ ,  $\lg L$ ) аппроксимируется прямой линией для всех снимков, различен лишь наклон прямой. Линейность функции распределения свидетельствует о монофрактальности исследуемых кластеров во всех случаях. Для всех кластеров по углу наклона прямых, согласно формуле (1.4), были определены их фрактальные размерности  $D$ .

Графическая зависимость распределения фрактальной размерности вдоль длины подложки представлена на рис. 4. Видно, что на графике присутствуют как области роста, так и снижения фрактальной размерности кластеров на различных участках поверхности образца пленки полимера. Аналогично было получено распределение фрактальной размерности кластера вдоль ширины подложки (рис. 5). Такое поведение фрактальной размерности поверхностной структуры может быть связано либо с различной толщиной пленки полимера, образованной на подложке, либо с различными размерами встраивавшихся в пленку полимерных глобуллярных фрактальных структур из объема разряда.

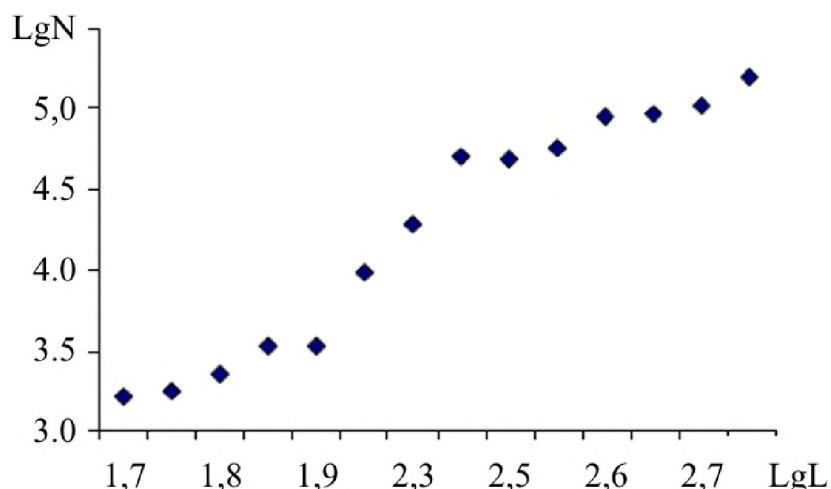


Рис. 3. Экспериментальные точки распределения элементов в кластере [23].

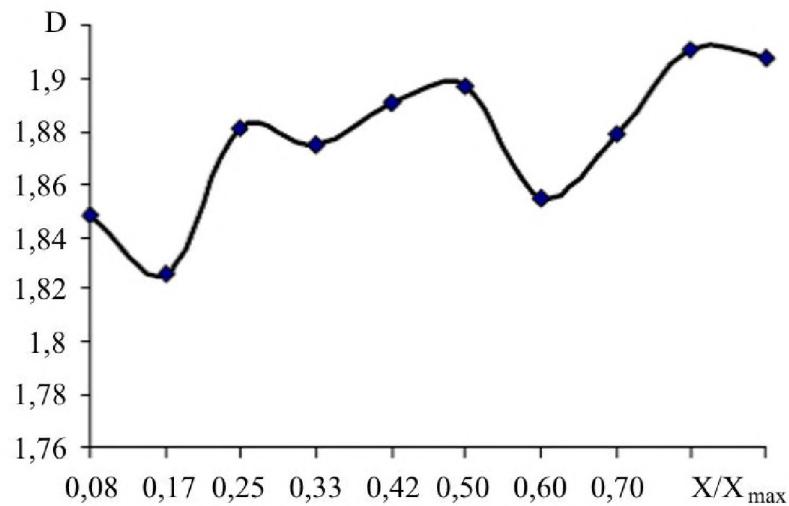


Рис. 4. Графическая зависимость распределения фрактальной размерности вдоль длины подложки [23].

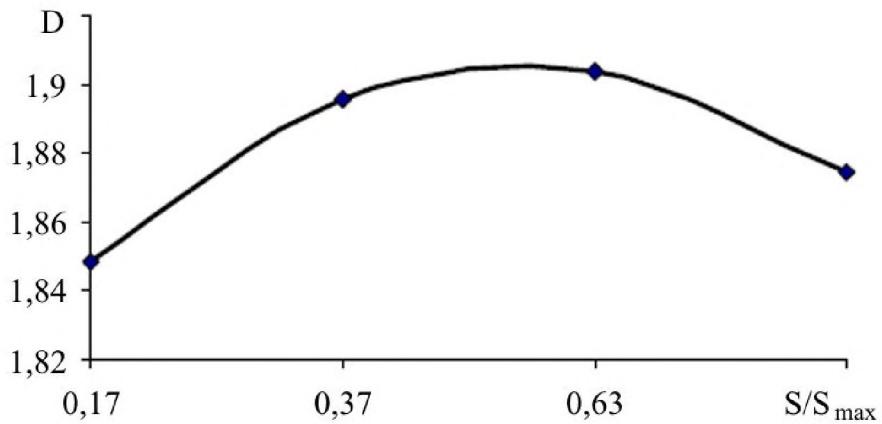


Рис. 5. Графическая зависимость распределения фрактальной размерности вдоль ширины подложки [23].

Таким образом, с помощью относительно простого метода анализа поверхностей полимерных пленок, формирующихся при газоразрядной полимеризации, оказалось возможным не только определить их фрактальную размерность, но и получить корреляцию с известными особенностями распределения толщины этих пленок.

Существуют работы, в которых рассматриваются свойства эмпирической решёточной фрактальной размерности изображений. Так, статья [29] посвящена признакам полутонаовых изображений, основанным на понятии фрактальной

размерности. Авторами представлен алгоритм вычисления эмпирической решёточной фрактальной размерности (ЭРФР) произвольного полутонового изображения, приведены результаты теоретических исследований свойств пирамидальных фрактальных представлений изображений и ЭРФР, проведено сравнение свойств ЭРФР со свойствами теоретической фрактальной размерности, а также описаны два класса полутоновых изображений с различными фрактальными свойствами. В данной работе приведены результаты использования ЭРФР для описания изображений дактилоскопических отпечатков пальцев в задаче их идентификации.

В работе [30] описана методика определения фрактальной размерности поверхности эпитаксиального  $n-GaAs$  в локальном пределе. Исследования методом атомно-силовой микроскопии подготовленных для нанесения барьера контакта поверхностей эпитаксиального  $n-GaAs$  показали, что основной рельеф таких поверхностей характеризуется шероховатостью в пределах 3–15 нм, хотя наблюдаются выбросы до 30–70 нм (т.е. поверхности имеют развитый рельеф). С использованием трёх независимых методов определения пространственной размерности поверхности, основанных на фрактальном анализе поверхности (метод триангуляции), и контура её сечения в горизонтальной плоскости вертикального сечения (профиля поверхности) показано, что рабочая поверхность эпитаксиального  $n-GaAs$  удовлетворяет всем основным закономерностям поведения фрактальных броуновских поверхностей и в локальном приближении может характеризоваться величиной фрактальной размерности  $D_f$ , несколько отличающейся для различных измерительных масштабов. Типичный верхний предел локальности составляет  $\sim 1,3 \text{ мкм}$ . По результатам наиболее точного метода триангуляции фрактальные размерности исследований поверхности эпитаксиального  $n-GaAs$  для значения измерительного масштаба от 0,692 до 0,019  $\text{мкм}$  лежат в диапазоне  $D_f = 2,490 - 2,664$ . Авторами получены оценки реальной площади поверхности  $S_{real}$  эпитаксиальных слоёв  $GaAs$  с помощью графического способа в приближении  $\delta \rightarrow 0$  ( $\delta$  – параметр, характеризующий

измерительный масштаб). В работе показано, что реальная площадь поверхности эпитаксиального *GaAs* может значительно (на порядок и более) превышать площадь видимого контактного окна.

Существуют и другие методы определения фрактальной размерности наноструктур. Например, в [31] предложен метод выделения контуров объектов на изображениях, полученных методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Метод основан на выделении точек локального минимума функции яркости изображения и позволяет для СЗМ-изображений, характеризующихся наличием крупномасштабных неровностей и слипшихся объектов, получать для большинства объектов на изображении чётко очерченные контуры, свести к минимуму количество разрывов на границах объектов и в большинстве случаев отделить один объект от другого. По сравнению с известными методами обработки изображений предложенный метод выделения контуров объектов обладает рядом преимуществ. С его помощью удаётся выделить объекты на изображениях, полученных методом сканирующей зондовой микроскопии, характеризующихся наличием неоднородной яркости как в пределах всего изображения в целом, так и каждого объекта в отдельности.

В настоящее время особый интерес проявляется к исследованию различных наносистем, в частности монодисперсных коллоидных растворов наночастиц. Способы формирования металлических коллоидов и изучение их характеристик привлекают внимание благодаря ряду их свойств, перспективных для использования в оптике, химии и биологии. В частности, большой интерес представляют их высокие оптические нелинейности, обусловленные ярко выраженным эффектом усиления поля непосредственно вблизи частиц за счет плазменного резонанса. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для более детального исследования наноразмерных структур, их свойств и способов получения. В работе [32] исследованы оптические свойства коллоидных растворов золота, полученных методом лазерной абляции в спирте. Экспериментальные спектры поглощения промоделированы на основе теории Максвелла – Гарнета для среды с эффективной диэлектрической проницаемостью

и теории рассеяния Ми. Проведена оценка параметров наночастиц золота. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотолюминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса. Рост интенсивности излучения может быть связан с резонансным взаимодействием между молекулами красителя и наночастицами золота. Оптические и нелинейно-оптические свойства металлических наночастиц, в частности коэффициенты преломления и поглощения, существенным образом отличаются от свойств объемных металлов. На рис. 6 представлен спектр поглощения коллоидного раствора золота в спирте относительно спирта. Наблюдаемый максимум в области 528 нм связан с наличием в растворе наночастиц металла.

Пик в спектре поглощения появляется из-за поглощения света частицами золота, которое определяется оптическими свойствами объемного металла, размером частиц и показателем преломления спирта  $n$ . Полосу поглощения в видимой области связывают с плазменным резонансом [33,34], который возникает в том случае, когда размеры частиц становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров). Рассеяние свободных электронов происходит в этом случае преимущественно на поверхности частицы, поэтому плазменная частота свободных колебаний электронов смещается из УФ-диапазона в видимую область спектра. Таким образом, при уменьшении размеров частиц пик в поглощении, соответствующий плазменному резонансу, смещается в длинноволновую область.

Для наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкости, определены размер, концентрация и показатель преломления окружающей среды. По спектрам поглощения получены значения радиуса наночастиц  $\sim 2,5$  нм, концентрации  $\sim 2,2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$  и показателя преломления среды, в которую погружены наночастицы,  $\sim 3,3$ . Значение показателя преломления позволяет предположить существование диэлектрической оболочки вокруг наночастиц.

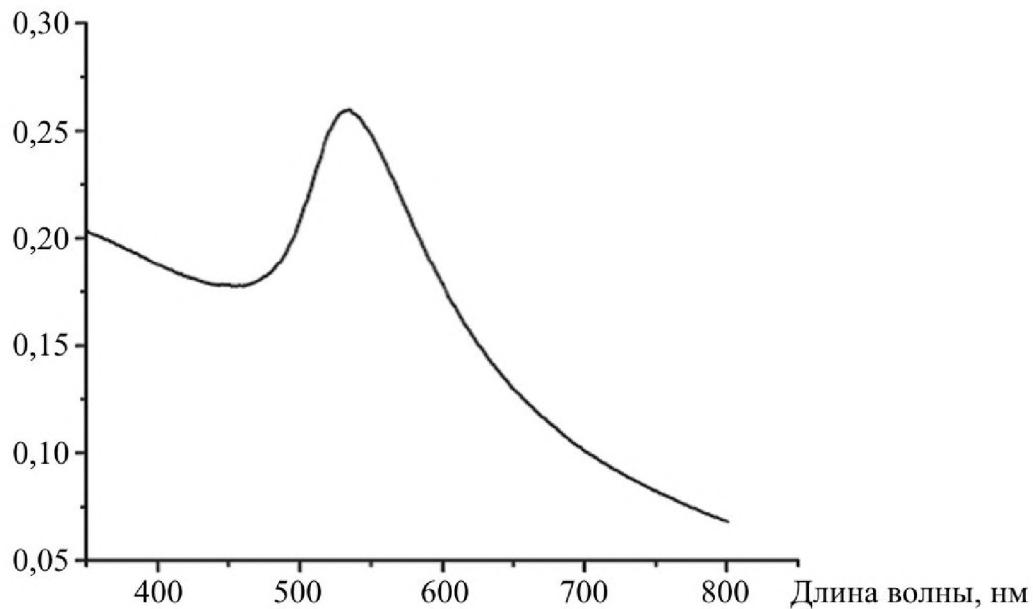


Рис. 6. Спектр поглощения коллоидного раствора золота [32].

Поверхностная структура маленьких металлических частиц характеризуется использованием электронной микроскопии [35]. Авторами было найдено, что поверхность имеет очень обширную шероховатость, которая может быть описана показателями фрактальной размерности. Авторы используют новый метод измерения фрактальной размерности при помощи техники обработки изображений. Значения различной размерности находят для частиц золота, платины и палладия. Авторами было найдено, что фрактальная размерность маленьких металлических частиц изменяется после реакций метанования.

В работах [36,37] авторами была использована электронная микроскопия для изучения структуры, сформированной в результате необратимых кинетических состояний равномерного размера водных коллоидов золота. Было показано, что структуры высоко разветвлены, масштабно инвариантны и могут быть описаны как фракталы с размерностью  $1,75 \leq d_f \leq 2,05 (\pm 0,05)$ . Это значение отлично согласуется результатами компьютерного моделирования диффузионно-ограниченных состояний, когда кластеры сами по себе склонны к образованию агрегаций.

В работе [38] рассмотрен процесс осаждения золота на ультратонкие плёнки  $MgO/Ag(001)$ , в результате чего формируются линейные кластеры золота, которые

обнаруживаются при совместном использовании сканирующей туннельной микроскопии и теории функционала плотности. Авторами рассматривается равновесная структура маленьких кластеров золота, содержащих от трёх до семи атомов, на различных подложках (от тонких пленок  $MgO(001)$  до макроскопических). Особенный «одноразмерный» режим роста золота стимулируется электронным переносом с границы раздела  $MgO/Ag$  к осаждённым кластерам золота. Только для кластеров, содержащих большее количество атомов, преимущественно наблюдается компактный «двухразмерный» процесс формирования кластеров на тонких пленках  $MgO$ .

В работе [39] авторами для решения различных физических задач аэро- и газодинамики предлагается алгоритм построения фрактальных поверхностей для моделирования структуры рельефа поверхности. На примере стали 30ХГСА с помощью СТМ определена фрактальная размерность в зависимости от профилей поверхности в различных масштабах съёмки, а также методом прямого статистического моделирования Монте-Карло проведено численное моделирование взаимодействия атомов с фрактальными поверхностями.

Авторами статьи [40] проделана работа по параметризации фрактальных кластеров. Максимально возможное значение частиц определённого поколения определяет поколение всего кластера. Данным методом фрактальные кластеры могут быть определены как квазифракталы, т.е. объекты, которые обладают более медленным скейлингом. Такое представление фрактальных кластеров помогает определить влияние внешних условий роста фрактальных кластеров.

Методом компьютерного моделирования возможно изучать структурно-информационные уровни в процессах самоорганизации [41]. Данный метод строится на приближении самоподобия базовой ячейки к структуре в целом, причём отождествляются и её характеристики. Такие фрактальные структуры формируются вдали от термодинамического равновесия, и, следовательно, они формируются при высоких потоках энергии. Также, по теории Рамсея, любая конфигурация из элементов, число которых стремится к бесконечности, должна обладать свойствами высокоупорядоченной системы, т.е. обладать свойствами

мультифрактала. С возрастанием плотности потоков энергии осуществляется развитие стадий организации и самоорганизации, при этом происходит диссипация энергии и увеличение информативности данной структуры.

В работе [42] представлен новый метод изготовления упорядоченных двумерных нанокластеров. Метод базируется на образовании адатомов в сверхструктурных ячейках периодических дислокационных сеток, которые образуются во многих гетероэпитаксиальных системах. Авторами показано, как диффузия адатомов и гетерогенная нуклеация могут быть получены методом Монте-Карло. Этот подход делает возможным метод общего потенциала для изготовления квантовых массивов, т.е. сверхрешёток с размером и периодом меньше чем длина волны Ферми.

По какой бы технологии не был создан композит, всегда будут образовываться кластерные агрегаты, т.к. между частицами всегда будут образовываться дивергентные потоки [43]. Например, если поток ( $P$ ) характеризуется конкретными точками  $r(x, y, z)$ , в которых дивергенция не равна нулю:

$$\operatorname{div}P(x, y, z) \neq 0 \quad (1.5)$$

то это говорит о существовании источников и стоков потока, а значит, вероятно накопление частиц, т.е. образование фрактального агрегата. Также автором дана формула, показывающая, от чего зависит объём композита для случая частиц наполнителя-модификатора при равномерном распределении:

$$V = \frac{4}{3}\pi(h^3 - r^3)n, \quad (1.6)$$

где  $r$  – размер частиц наполнителя-модификатора,  $h$  – толщина модифицированного слоя,  $n$  – число частиц в единице объёма. Таким образом, автором показано, как в зависимости от условий получения композитов различаются физико-химические и технологические свойства.

В ряде работ [44,45] исследуются различные модификации модели Виттена – Сандера для получения композитных материалов с фрактальной структурой. В [44] при помощи программы, которая берёт за основу эту модель, были построены

фрактальные кластеры и определены соответствующие фрактальные размерности. Целью работы было определить, как размер области влияет на фрактальную размерность, и установлено, что фрактальная размерность для плоской области равна  $1,63 \pm 0,03$ , а для трёхмерной –  $2,27 \pm 0,03$ . В [45] помимо модели Виттена – Сандера описывается модель кластер-кластерной агрегации (также встречается под названием «ограниченная диффузией кластерная агрегация»). Для каждой модели получены зависимости вероятности прилипания частиц от фрактальной размерности для двухмерного и трёхмерного пространства.

В настоящее время активно исследуются ультрадисперсные порошки и плёнки [46]. Одно из применений таких материалов – анализ смесей легколетучих соединений. Такие смеси используются для создания пьезосенсоров. Целью данной работы было исследование зависимости свойств гальваноплёнок палладия и серебра, которые были нанесены на пьезорезонаторы, от режимов электролиза. Авторами установлено, что при формировании плёнки происходит самоорганизация островков при смене условий синтеза. Такие гальваноплёнки можно отнести к фрактальным образованиям, так как их структура самоподобна (при разных масштабах имеются сходные геометрические образования), присутствует достаточно чёткая структура (большие кластеры строятся по тем же законам, что и маленькие) и структура плёнок образуется в результате самоорганизованного процесса из-за уменьшения энтропии.

В рамках модели Дебая возможно показать, как фрактальная размерность влияет на изменение теплоёмкости при высоких температурах [47]. Для расчёта теплоёмкости авторами был использован метод, который основывается на понятии фрактальной размерности. Показано, что в широком температурном диапазоне уменьшение фрактальной размерности влечёт за собой и уменьшение теплоёмкости. В то время как при низких температурах вероятно и увеличение теплоёмкости.

Авторами работы [48] были проанализированы электронные изображения тонких плёнок золота. Для масштабов выше 10 нм периметр неравномерно соединённых кластеров линейно пропорционален площади. Вблизи порога

перколяции распределения площади и законы корреляции для таких объектов удовлетворяют теории масшабирования фазовых переходов второго рода. Геометрически все кластеры в целом имеют фрактальную размерность  $D = 2$ , в то время как отдельные кластеры обладают фрактальной размерностью порядка  $D = 1,9$ . Авторами продемонстрировано, что компьютерный анализ цифровых микроизображений может предоставлять высококачественную статистику. Авторы использовали такую технику для того, чтобы показать, что крупномасштабные свойства тонких плёнок, в частности тонких плёнок золота, вблизи порога перколяции согласуются со случайной перколяцией. Авторами представлены измерения как в терминах стандартной теории перколяции, так и фрактальной геометрии. Было продемонстрировано согласование аналитических и геометрических методов.

В работе [49] мы можем наблюдать результаты исследований нанокластеров золота на поверхности хлорида натрия. Авторами было исследовано два типа образцов: полученные при импульсно-лазерном осаждении и при термическом осаждении. Сделано предположение, что первые имели фрактальный характер, причём фрактальность исчезала при увеличении их размера, в то время как кластеры, полученные при термическом осаждении, оставались нефрактальными. Также авторами был предложен механизм строения нанокластеров ввиду изменения неравновесной системы взаимодействующих атомов. Структура таких нанокластеров во многом зависит от скорости осаждения атомов и определяется строением кристаллической решётки поверхности подложки.

Также создаются групповые методы структурирования тонких плёнок, которые создают упорядоченную структуру на всей площади образца, а не с помощью переноса отдельных атомов на подложку, как это предусматривают туннельно-зондовые методы [50]. Для создания подобныхnanoструктур необходимо, чтобы на подложке отсутствовали какие-либо примеси (в идеале), а если распространение атомов по поверхности подложки имеет место быть, то необходим какой-то физический агент, который создал бы на поверхности требуемую неоднородность. В [51] для напыления тонких плёнок использовался

метод ионного магнетронного распыления. Для получения фрактальных структур подложки перед осаждением подвергались различной обработке, такой, как облучение ионами с различной энергией, химическая обработка, а также охлаждение подложки непосредственно при напылении. Необходимо создать условия, благоприятные для самоорганизации. В этом может помочь применение фрактально-матричных структуризаторов, которые используют электромагнитное поле, создавая максимумы и минимумы неравномерного распределения на поверхности подложки. Авторы утверждают, что плёнки, полученные при помощи магнетронного распыления, полностью повторяют структуру подложки. Если использовать структуризатор или систему структуризаторов (в данной работе был использован структуризатор «Аирэс»), то в плёнке образуются элементы структуры, которые, по-видимому, имеют признаки фрактальности. Для того чтобы доказать это, авторами была проделана работа по определению фрактальной размерности тонких плёнок меди и получены конкретные значения  $D_f = 2,1...2,2$ .

В работе [52] методами сканирующей тунNELьной микроскопии изучаются нанокластеры золота и алюминия, осаждённые на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). На ВОПГ была сформирована 2-размерная гексагональная решётка. Такие 2-размерные кластеры ориентированы с поворотом на 30 градусов по отношению к решётке графита. Авторами установлено, что размер 3D кластеров на ВОПГ увеличивается, если оставить образцы на несколько дней при комнатной температуре.

Изменение фрактальной размерности тонких плёнок показывает то, как изменяется морфология поверхности при отжиге [53]. Отжиг влияет на сегнетоэлектрические параметры и структуру плёнок. При этом фрактальная размерность меняется, как показано на рис. 7. Это говорит о том, что кристаллизация происходит очень быстро, и можно сделать вывод, что значение фрактальной размерности сильно изменяется при фазовом превращении. Для наглядности и анализа полученных данных было проведено компьютерное моделирование такого фазового перехода. Замечено, что при разных моделях

образования фазы значения фрактальной размерности отличаются. Исходя из результатов компьютерного моделирования, положение экстремумов и характер изменения фрактальной размерности вполне могут быть использованы как параметры типа кинетического процесса.

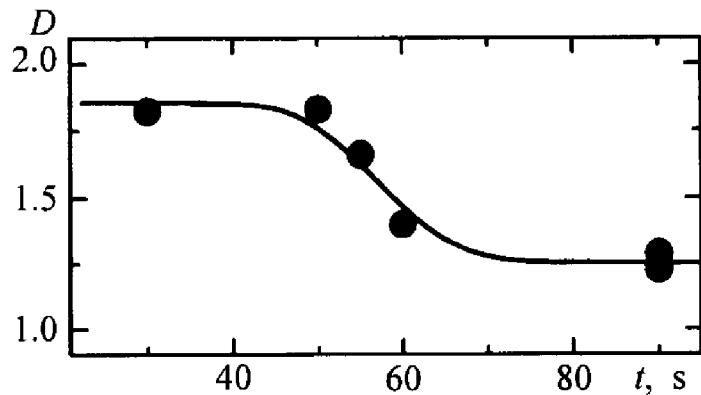


Рис. 7. Зависимость фрактальной размерности от времени при быстром отжиге [53].

Поверхности, имеющие фрактальный характер, занимают промежуточное положение между аморфными веществами и кристаллами наподобие квазикристаллов. В работе [54] проведена оценка микро- и наноструктур осаждённых плёнок на фрактальность в термоядерных установках. Здесь фрактальность осаждённых плёнок говорит о накоплении трития в реакторах. Авторами также была использована модель диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) для оценки поверхностей и пористости осаждённых плёнок. Для увереной идентификации фрактальности был использован туннельный микроскоп. Авторами проведена оценка фрактальной размерности и показателя Хёрста (индекса самоподобия) для исследуемых плёнок. Сделан вывод о том, что индекс самоподобия изменяется в зависимости от удаления от центра торцевого лимитера. В плёнках, полученных в токамаке Т-10, была обнаружена симметрия 5-го порядка.

С помощью показателя Хёрста и величины фрактальной размерности также описывается и динамика набухания гидрогелей [55]. Авторами была проделана работа по исследованию сорбции водных растворов полимерными плёнками. В

частности, интерес представляют акриловые гидрогели, которые весьма хорошо собирают и удерживают влагу. Поверхности таких акриловых полимерных плёнок представлялись как фрактальные, и в процессе набухания они развиваются по законам самоподобия и масштабной инвариантности. Авторами сделан вывод о том, что показатель Хёрста растёт с увеличением насыщенности водой, а фрактальная размерность уменьшается (в пределах от 2,17 до 2,10).

В некоторых работах вода также рассматривается как фрактальная среда, имеющая кластерный характер структуры [56]. Для оценки фрактальности здесь использовались методы малоуглового рассеяния света и метод атомно-силовой микроскопии. Изучались тонкие плёнки анодированного алюминия в водном растворе наночастиц серебра и сделан вывод о том, что фрактальная размерность увеличивается с увеличением времени анодирования. Результаты двух методов, предоставленных в работе, совпадают.

Как уже было неоднократно сказано, процесс отжига сильно влияет на эволюцию рельефа поверхности. Авторами работы [57] был проведён анализ того, как влияет отжиг диэлектрических тонких плёнок на формирование поверхности, и установлено, что при температурах менее 400°C не наблюдается существенных изменений. При дальнейшем увеличении температуры до 600°C наблюдалось образование локальных холмиков и ямок. При увеличении времени отжига авторами было сделано наблюдение, что на поверхностях тонких плёнок образуются более крупные структуры правильной формы, что негативно влияет на возможность описать шероховатость при помощи фрактальной размерности.

Зависимость фрактальной размерности от условий получения поверхности также изучалась в работе [58]. Значения фрактальной размерности были определены при помощи разбиения профилей поверхности на кубы различного размера с последующим подсчётом попавших в них кластеров. Данным методом были получены значения в узком диапазоне от 2,27 до 2,39. При увеличении концентрации галлия значения наименьших кластеров изменяются в пределах  $11,2 \pm 0,1$  нм. Также замечено, что размер кластеров уменьшается при увеличении концентрации галлия, поэтому можно сделать вывод о том, что наблюдается

уменьшение границ фрактальности. Таким образом, авторами предложен метод по выращиванию поверхностей с помощью периодического самоорганизующегося процесса.

В исследовании [59] величину фрактальной размерности использовали для оценки изменения рельефа в процессе трибологических испытаний. В работе затронут вопрос об износостойкости гальванических покрытий, одним из параметров которого и является фрактальная размерность. Гальванические поверхности  $AuNi$ , которые использовались для её оценки, получены были с помощью атомно-силового микроскопа. В работе сделан вывод, что действительно фрактальная размерность очень хорошо подходит для оценки износостойкости, так как является инвариантной по отношению к изменению масштаба и может разграничить стадии образования больших частиц износа и их постепенного измельчения.

В работе [60] рассматривается вопрос о получении и исследовании наноразмерных плёнок с фрактальной структурой. Один из методов получения подобных плёнок – использование фрактально-матричных структуризаторов (ФМС). Этот метод использует дифракционную решётку, которая имеет сложный криволинейный характер. Такая решётка методами оптической прецизионной литографии переносится на кремневую или стеклянную подложку (см. рис. 8).

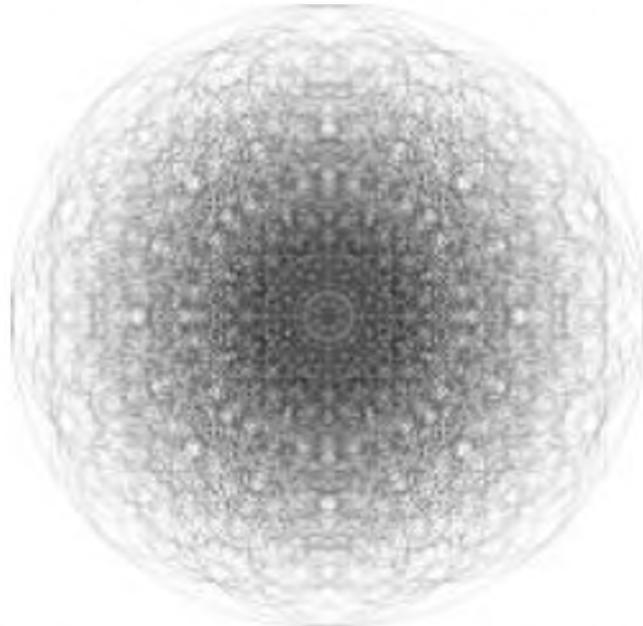


Рис. 8. Одна из топологий фрактально-матричного структуризатора [60].

Авторами изучалось воздействие фрактально-матричного структуризатора на процесс формирования тонких плёнок, которые были получены методом магнетронного распыления. Также в работе сделан упор на получение наноразмерных плёнок меди. Плёнки, которые были получены без применения метода ФМС (специальной обработки подложек) имели ярко выраженный фрактальный характер. Плёнки, полученные под воздействием метода ФМС, имели неравномерные фрактальные образования, что является следствием симметричной структуры ФМС. Данный метод позволяет создавать систему упорядоченных образований одного типа или систему образований разного типа. Пленки, обладающие такими структурами, имеют электрофизические характеристики, отличные от обычных наноразмерных плёнок, что даёт возможность применения их не только вnanoэлектронике.

В работе [61] рассматривались процессы упорядочения кластеров на поверхностях в процессе роста на поздней стадии. Использовались три механизма роста: 1) коалесценция; 2) Оствольдское созревание 3) промежуточный режим, когда сохранение массы лишь незначительно нарушается относительно небольшим отложением на поверхности во время роста кластера. Получены размерные и угловые распределения кластеров. В зависимости от механизма роста получены числовые значения среднего размера кластеров, стандартного отклонения распределения ближайших соседей масштабируемое к среднему значению расстояния между ближайшими соседями, которое является мерой пространственного упорядочения, а также произведения двух стандартных отклонений, которое является мерой общего упорядочения.

Самоорганизация может рассматриваться как метод изготовления материалов для nanoэлектроники наряду с методом атомной сборки [62]. Авторами показано, что если на слой кремния (111) осадить слой алюминия с определёнными параметрами, то образовавшаяся структура будет строго упорядочена и будет содержать в себе островки атомного размера. Все кластеры будут состоять ровно из шести атомов алюминия, что позволяет называть такие кластеры магическими (кластеры с определённым числом атомов). Подобное

явление наблюдается и у других металлов III группы, например у индия и галлия. Такой результат, по мнению авторов, следствие двух факторов. Во-первых, шесть атомов металла и три атома кремния образуют устойчивые химические связи, что влияет на стабильность кластера. Во-вторых, период кристаллической решётки кремния достаточно большой и такая поверхность имеет специфические свойства.

Авторами статьи [63] предложена модель агрегации, ограниченной диффузией. При таком случайному осаждении частицы рассеиваются, объединяются случайным образом и структурируются в широком разнообразии фрактальных структур, которые характеризуются размерным показателем  $L_1$ . Также авторами предоставляется некоторый диффузионный коэффициент  $\gamma$ , который изменяется в зависимости от размера кластера: если значение этого коэффициента велико, то способна передвигаться только одна определённая частица, если значение этого коэффициента мало – передвигаются все кластеры. Введение кластерной диффузии драматично воздействует на динамику роста тонких плёнок. В работе авторами сравниваются результаты нескольких экспериментов на двухразмерных наноструктурах, полученных диффузно-ограниченной агрегацией и предложено несколько экспериментальных тестов данной модели. Также исследованы различные свойства этой модели и найдена другая размерная характеристика  $L_2$  ( $L_2 \gg L_1$ ), при увеличении которой система ведёт себя как фильтрующий узел решётки фрактальной структуры. При уменьшении  $L_2$  система показывает схожесть с агрегацией, ограниченной диффузией. Найдено, что  $L_1$  как показатель отношения диффузионной константы к потоку частиц имеет значение  $1/4$ , в то время как значение  $L_2$  близко к 0,9.

В [64] приведены результаты систематических исследований фрактальной размерности рельефа поверхности материалов при усталости. Показано, что фрактальная размерность является эффективной количественной характеристикой процесса самоорганизации структуры материала при усталости. Она зависит от исходной структуры материала, состояния его поверхностных слоев и числа циклов нагружения и может быть использована при разработке новых критериев

предразрушения материалов. Из полученных данных сделан вывод, что по результатам фрактального анализа изменений поверхностного рельефа при активном растяжении может быть развита методика оценки эффективности поверхностной упрочняющей технологии материалов с целью повышения их усталостной прочности. Актуальной задачей для понимания природы усталости материалов является развитие количественных методов исследования многоуровневого и иерархического характера самоорганизации структуры материала и связанных с ней изменений на поверхности в процессе циклических испытаний, позволяющих характеризовать стадийность этого процесса. Для идентификации масштабных уровней деформации и количественной характеристики самоорганизации структуры образцов на мезомасштабном уровне использовали фрактальную размерность. Оценку фрактальной размерности образцов проводили с помощью двух оригинальных методик, основанных на анализе изображений, полученных в растровом электронном (РЭМ) или оптическом микроскопе.

Работа [65] посвящена моделированию самоорганизации наночастиц титана. Причём моделирование произведено для быстрой фемтосекундной релаксации неравновесных наносистем. Энергия связи в наночастице титана зависит от её нуклеарности и геометрической формы. С уменьшением атомной нуклеарности температура плавления падает. В работе рассматриваются три формы наночастиц – цилиндр, сфера, параллелепипед (см. рис. 9).

В ходе проведённого исследования сделан вывод о том, что в рассмотренном диапазоне нуклеарностей сферическая форма оказалась устойчивее других рассмотренных форм.

Авторами статьи [66] было проанализировано, как формируется рельеф поверхности аморфного кремния, если его облучать ионами аргона с энергией 1 кэВ. Для этого авторами была разработана имитационная программа. За счёт диффузии дефектов в поле сил производилась релаксация плотности. В таком случае формирующийся рельеф поверхности во многом зависит от того, как перемещаются атомы под поверхностью твёрдого тела. Для такой оценки

авторами статьи были заданы самые различные условия при разных значениях энергий.

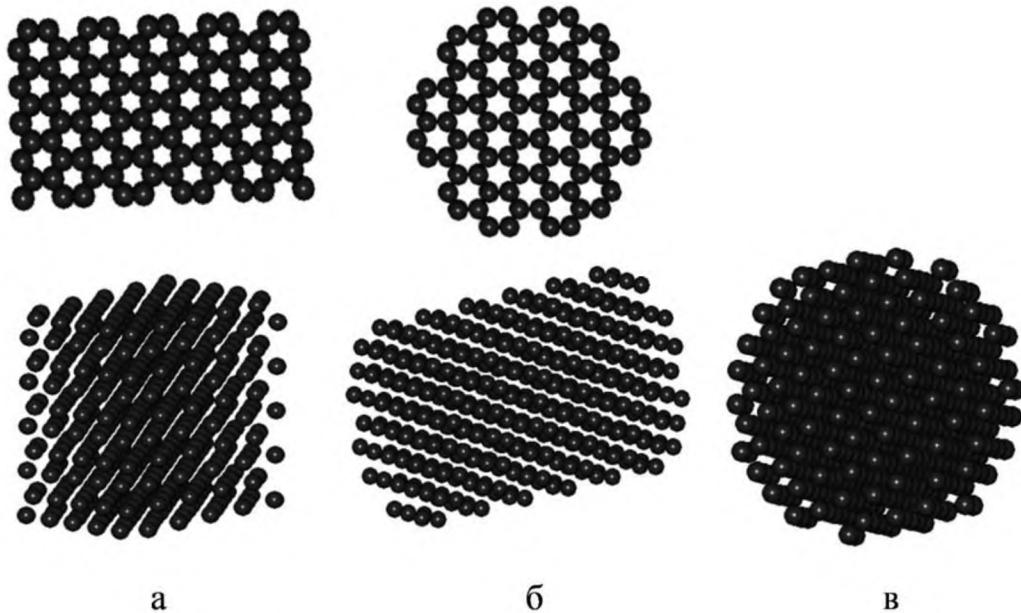


Рис. 9. Модель наночастиц титана различной формы: а – параллелепипед, б – цилиндр, в – сфера [65].

В статье [67] рассматриваются тонкие пленки меди магнетронного распыления, которые имеют фрактальные характеристики. Существует заметная линейная зависимость между отображением фрактальной размерности и шероховатостью поверхности RMS. Фрактальная размерность, которая не зависит от масштаба, может заменить традиционный метод характеристик поверхности, чтобы отобразить 3D поверхность. С увеличением толщины пленки шероховатости поверхности уменьшаются и увеличивается фрактальная размерность.

Эффект масштаба очень очевиден. Благодаря поверхностной диффузии, транспортные частицы заполняют поверхность пленки эффективно, соответственно поверхность становится гладкой. Шероховатости пленки и фрактальная размерность постепенно уменьшаются с увеличением температуры отжига, а температура отжига ниже температуры плавления меди. Но при повышении температуры отжига и достижения температуры плавления, из-за

быстрого роста зерен (зерен агломерации и слипания), пленка становится более сложной и фрактальная размерность увеличивается.

Процедура отжига может обеспечить достаточно энергии, чтобы переместить атом. Во время проведения отжига движущей силой движения границ зерен было стремление к минимизации межфазной энергии (энергии границ зерен поверхностной энергии). Чем выше температура отжига, тем больше движущая сила границ зерен. Если температура отжига превышает  $400^{\circ}\text{C}$ , зерна растут (см. рис. 10).

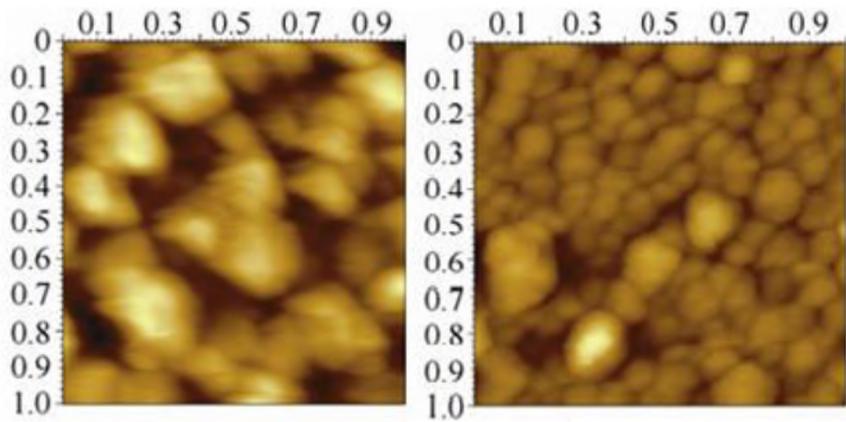


Рис. 10. Плёнки меди магнетронного распыления при отжиге с температурой  $300^{\circ}\text{C}$  (слева) и температурой  $500^{\circ}\text{C}$  (справа) [67].

Исследования изменения регулярности формы зерна в пленке проводилось на SPM. Если температура осаждения  $473\text{K}$ , рост пленки зависит от поверхностной диффузии. Наряду с исчезновением внедренного атома и атома вакансии, зерна растут и расширяются на поверхность в виде столба. Основной движущей силой для последующего роста зерна является минимизация общей свободной энергии (энергия интерфейса зерна, пленочная энергия деформации). Поверхностная конструкция различных по толщине пленок меди отражает динамическое равновесие между поверхностной энергией и энергией деформации.

Отметим также работу [68], которая посвящена теории линейных оптических свойств фрактальных кластеров. Данная теория базируется на

дипольной поляризуемости и предположении существования масштабирования дипольного возбуждения фракталов. Предположение подтверждается результатами теории и моделированием посредством метода Монте-Карло. Также авторами статьи был найден дисперсионный закон для собственных фрактальных состояний, которые регулируются оптической спектральной размерностью и размерностью Хаусдорффа. Используя этот закон, были найдены условия рассеяния, в соответствии с которыми регион рассеяния задействует центр абсорбированных групп фракталов. Найдена спектральная размерность для трёх типов фракталов. Края контуров абсорбированных фракталов описаны представленной моделью разбавленных фракталов с использованием бинарного приближения. Авторами статьи сделан общий вывод о том, что огромные флуктуации отдельных частей доминируют в определении фрактальных оптических спектров.

В работе [69] исследованы фрактальные размерности поверхности излома нанокомпозитов на основе винилового эфира. Авторами было использовано два классических метода: метод вертикальных секций и метод отдельных островков, которые базируются на процессе представления 3D изображений с микроскопа. В экспериментально полученных поверхностях графитовых пластин была обнаружена самоаффинная фрактальная структура. Аналитически были оценены энергия разрушения и изломостойкость фрактальных поверхностей и показана их экспоненциальная зависимость.

В [70] исследовано влияние температуры отжига на морфологию поверхности и фрактальной размерности диоксида титана ( $TiO_2$ ), приготовленных с помощью процесса осаждения распылением на пленках. Тонкие пленки с различной морфологией были получены при различных температурах и исследованы рентгеновской дифракцией и атомно-силовой микроскопией (АСМ). Было обнаружено, что кристаллическая структура пленок  $TiO_2$  сильно зависит от температуры отжига. При более высоких температурах наблюдается частичное фазовое превращение анатаза в рутил. Рутил и анатаз — кристаллы одной сингонии, но имеют разные кристаллические решетки и поэтому дают различные

рентгенограммы. Рутил и еще более редкие вещества – анатаз и брукит – по составу представляют  $TiO_2$  с небольшой примесью. Морфология поверхности и фрактальной размерности была оценена с помощью методов анализа изображений на основе АСМ микрофотографии. Результаты показывают, что значение шероховатости поверхности (стандартное отклонение значений высоты в данной области АСМ изображения) у пленок  $TiO_2$  возрастает с увеличением температуры отжига. Фрактальный анализ показал, что величина фрактальной размерности образцов медленно снижается с 2,23 до 2,15 после процесса отжига.

В литературе, например в [29], описывается метод нахождения эффективной плотности частиц и нахождения фрактальной размерности, который базируется на одновременном измерении распределения по размерам. Данная процедура используется для нахождения плотности частиц как функция размера части и фрактальной размерности. Представленный метод был протестирован компьютерным моделированием и экспериментальными измерениями частиц с различной морфологией. Эффективная плотность и фрактальная размерность связаны формулой:

$$\rho_e \propto d_b^{d_f - 3}, \quad (1.7)$$

где  $\rho_e$  – эффективная плотность,  $d_b$  – подвижный диаметр,  $d_f$  – фрактальная размерность.

Для фрактальной размерности со значениями от 2,2 до 3,0 были получены данные с точностью до 0,1%. Эффективная плотность частиц была измерена с относительной точностью до 15%. Представленный метод позволяет довольно быстро получить информацию об эффективной плотности частиц и фрактальной размерности, однако он доступен только для значений фрактальной размерности  $> 2$ .

Работа [71] предоставляет алгоритм нахождения эмпирической решёточной фрактальной размерности (ЭРФР). Проведено сравнение теоретической и эмпирической фрактальной размерности. Алгоритм вычисления ЭРФР основан на

теореме о решёточной фрактальной размерности и в конечном счете выражается формулой

$$\frac{6 \sum_{i=1}^{m_2 - m_1} f(m_1 + i)i(m_2 - m_1 - i + 1)}{(m_2 - m_1)(m_2 - m_1 + 1)(m_2 - m_1 + 2)}, \quad (1.8)$$

где  $im_{ij}$  – элементы матрицы  $\text{Im}$ ,  $\text{Im}$  является подмножеством поверхности  $f(x, y)$ .

В [72] электронным микроскопом и силовым микроскопом в бесконтактном режиме были проанализированы поверхности трёх металлов – золота, тантала и палладия. Были установлены высокие различия в механизме роста поверхностей между изучаемыми металлами. В золоте при комнатной температуре образуются сферически симметричные частицы, при повышенных температурах их число увеличивается. В отличие от золота, рост тантала происходит по большей мере из плоских фрактальных наночастиц, несмотря на квадратную симметрию решётки подложки, которая обычно препятствует росту фрактальных структур. Осаждение палладия происходит посредством слияния однослойных высоких островков. Механизмы роста в трёх описанных системах, конечно, частично определяются кинетикой, однако заметно большее влияние на них оказывает равновесная термодинамика, в частности такие понятия, как энергия межфазного взаимодействия и поверхностная энергия.

Агрегаты коллоидных частиц могут быть фрактальными объектами, причём фрактальная размерность изменяется с изменением энергии взаимодействия [74]. Конечная энергия взаимодействия между частицами достигается путём добавления поверхностно-активного вещества в суспензию через адсорбцию. В ходе работы различное количество поверхностно-активного вещества добавлялось в суспензию частиц золота диаметром 15 нм при комнатной температуре. Опыт показал, что при добавлении поверхностно-активного вещества фрактальная размерность сначала резко уменьшается, а затем начинает постепенно увеличиваться (см. рис. 11).

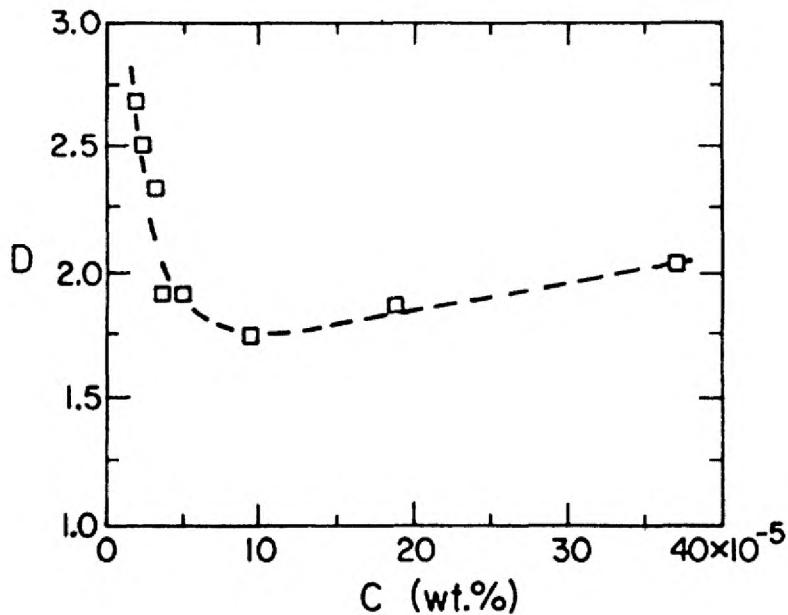


Рис. 11. Зависимость фрактальной размерности ( $D$ ) от концентрации добавленного в суспензию поверхностно-активного вещества [74].

Авторами показано, что возможно вырастить фрактальные коллоидные агрегаты с конечной энергией взаимодействия. Наблюдения согласуются с результатами компьютерного моделирования.

Техника адсорбции имеет частичное преимущество для характеристики шероховатости и пористости тонких плёнок золота и серебра [75]. Такие тонкие плёнки в настоящее время привлекают особое внимание как модельные системы для процессов неравновесного роста и оценки потенциала, для их использования как защитных покрытий. Осаждение плёнок происходило при контролируемых условиях на поверхности пьезокварцевых электродов. Скорость осаждения была порядка  $5 - 75 \text{ \AA/s}$ , температура осаждения  $80 - 500K$ .

Агрегационные свойства наночастиц серебра в [75] были исследованы методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Наночастицы серебра были получены при помощи процедуры невыдержанного синтеза, с использованием крахмала как стабилизатора. Защитная способность крахмала зависит от наличия  $NaOH$ , ведущей к различным агрегационным свойствам. Авторами был проанализирован ряд образцов на наличие фрактальных структур.

В двух образцах были найдены три различных типа структур, в остальных были детектированы только поверхностные и массовые наноструктуры. В [76] просвечивающим электронным микроскопом были исследованы структурные свойства наночастиц серебра, полученных методами испарения и конденсации в трубчатой электропечи. Агломераты частиц всегда имеют фрактальные структуры, которые могут быть представлены формулой Мандельброта:

$$N = k_g \cdot (2R_g/d_p)^{D_f}, \quad (1.9)$$

где  $N$  – число первичных частиц в агломерате,  $R_g$  – радиус вращения агломерата,  $k_g$  – эмпирическая константа,  $d_p$  – диаметр первичных частиц,  $D_f$  – фрактальная размерность. В работе были изучены агломераты с подвижными диаметрами 80, 120 и 150 нм. Первичный диаметр частиц агломератов золота составлял 13,8 нм со стандартным отклонением в 2,5 нм. Найдено соотношение между подвижным и эквивалентным диаметрами для частиц от 80 до 150 нм, а также получены фрактальные размерности наночастиц серебра при помощи трёх различных метода.

Авторами статьи [77] проведён детальный анализ магнитных флуктуаций квазибаллистических золотых нанопроволок в режиме квантового хаоса. Анализ открывает экспоненциальную зависимость вариации  $\langle (\Delta G)^2 \rangle = \langle [G(B) - G(B + \Delta B)]^2 \rangle \propto \Delta B^\gamma$  с  $\gamma < 2$  для магнитного поля в интервале  $\Delta B \ll B_c$ .

Такая неопределенность  $\langle (\Delta G)^2 \rangle$  говорит о существовании устойчивых состояний в образцах. Подобные состояния генерируют определённые особенности систем со смешанным (хаотическим и стандартным) фазовым пространством. Измерения температурной зависимости от  $\gamma$  позволяют получить данные об источнике флуктуаций фрактальной проводимости.

Методом сканирующей тунNELьной микроскопии в [78] были изучены тонкие плёнки золота на стекле. Рост плёнок происходил посредством осаждения из газовой фазы со скоростью 30 нм в секунду и при температуре 298К. Также были произведены измерения кислородно-адатомной электросорбции. Снимки осаждённых слоёв плёнок, полученные сканирующим тунNELьным микроскопом,

показали, что образцы имеют волокнистую структуру. Установлено, что распределение по высоте профиля  $N(h)$  подчиняется закону:  $N(h) \propto e^{-kh}$ . Для  $h < 500$  нм толщина раздела  $\xi$  увеличивается по степенному закону, а при  $h > 500$  нм достигается устойчивое состояние. Толщина раздела  $\xi$  зависит от длины снимков СТМ как  $\xi \propto S^a$  при  $a$ , близком к  $\frac{1}{3}$ . Эти результаты показывают, что процесс роста плёнок золота происходит с образованием компактных нефрактальных структур с самоаффинными фрактальными поверхностями. Авторами сделан вывод о том, что в настоящее время нет моделей, которые достаточно точно описывали бы эволюцию зарождения морфологий тонких плёнок золота, осаждённых из газовой фазы при устойчивых условиях. Необходима связь между экспериментальными и теоретическими данными. Результаты, приведённые в работе, показывают, что метод сканирующей туннельной микроскопии является подходящим для тестирования годности различных моделей роста тонких плёнок.

Уменьшение поверхностного потенциала и сжатие двойного электрического слоя при повышении концентрации реагентов ограничивают возможность производить агрегативно-устойчивые золи [79]. В данной работе гидрозоли серебра были исследованы методами спектрофотометрии, электронной микроскопии и методом макроэлектрофореза. Гидрозоли серебра обладали электростатическим фактором устойчивости. Использовать такие гидрозоли для получения композитов с фрактальными агрегатами можно при помощи предложенного в работе метода. Данный метод позволяет получать новые фотохромные материалы.

Сканирующая туннельная микроскопия является отличным инструментом для изучения процессов роста тонких плёнок [80]. Авторами были получены снимки поверхности золота, выращенного при осаждении из газовой фазы на слюде. Для различной толщины плёнок при различных температурах осаждения были получены моноатомные ступени, дислокации, границы и топография зёрен. Также при помощи рентгеновской дифракции и просвечивающей туннельной

микроскопии кристаллы были проанализированы на предмет формы, размера, ориентации и дефектности. При температуре, близкой к комнатной, ядра не сливаются в отдельные большие кристаллы, как это происходит при формировании плёнок и бугристая топография отдельных кристаллов формирует гладкую поверхность при уплотнении плёнок. Выступы на поверхности в среднем были около  $500\text{\AA}$  в диаметре и около  $75\text{\AA}$  в высоту. При более высоких температурах (около  $150\text{--}300^\circ\text{C}$ ) ядра сливаются и образуют плёнку с большими кристаллами и дырками в плёнке. При передвижении частиц по плёнке эти дырки заполнялись, что зафиксировано СТМ. В последних стадиях осаждения замечен островковый тип формирования топографии. Начальная низкая температура осаждения и повышение температуры в дальнейшем дают довольно гладкую поверхность в итоге. При осаждении золота с теми же условиями на тонкие подложки серебра получаются противоположные результаты – образуются большие островки, разделённые выемками, образовавшимися предположительно вследствие увеличения слияния ядер частиц серебра в большие кристаллы до того, как будет полностью сформирована плёнка.

Фрактальная размерность является достаточно хорошей характеристикой поверхности [81]. Авторами этой работы проведено исследование фрактальной структуры нитрита титана. В качестве подложки была выбрана нержавеющая сталь. Для определения фрактальной размерности использован метод цифровой обработки изображений поверхности. Сделан вывод о том, что изучаемая поверхность не является атомарно-гладкой, наблюдалось уменьшение фрактальной размерности вследствие наслоения частиц нитрида титана на поверхность стали и сплава. Это происходит из-за того, что частицы попадают в микродефекты поверхности, делая её более гладкой.

В заключение отметим, что шероховатость поверхности является также важной характеристикой поверхности, поэтому возникает задача её точной оценки [82]. Шероховатость можно оценить двумя величинами:  $R_a$  и  $R_z$ . Параметр  $R_a$  рассчитывается по формуле

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx, \quad R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (1.10)$$

$R_z$  можно рассчитать по формуле:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pm\ i}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vm\ i}|}{5}. \quad (1.11)$$

Однако на практике очень часто этих двух величин недостаточно, чтобы в полной степени оценить шероховатость поверхности, поэтому нередко для её оценки прибегают и к фрактальной размерности. При помощи туннельного микроскопа авторами были проанализированы образцы меди [82]. Сделан вывод о том, что фрактальная размерность очень точно отображает структуру поверхности. Значения фрактальной размерности, близкие к 2 говорят о том, что поверхность достаточно гладкая, значения же, которые стремятся к 3, говорят о более сложной структуре поверхности.

## 1.2. О взаимосвязи между механизмом напыления наноразмерных пленок и их морфологическими характеристиками

На сегодняшний день известен широкий ряд методов получения наноструктур. Среди наиболее распространённых методов можно выделить такие, как импульсно-лазерное осаждение, магнетронное распыление, эпитаксиальные, вакуумные, зондовые методы и т.д. Каждый механизм напыления тонких плёнок оказывает своё влияние на морфологические характеристики материала. Так, в работе [83] представлен механизм формирования тонких плёнок циркона-титаната свинца на кремниевой подложке методом высокочастотного распыления. Эти материалы обладают наличием спонтанной поляризации, которая обусловливается смещением иона  $Ti^{4+}$ . При таком формировании кристалла есть возможность получать материалы с широким спектром свойств. Плёнки были получены осаждением на окисленные кремниевые подложки на установке высокочастотного реактивного распыления. В работе было проанализировано количественное содержание кристаллов цирконата-титаната свинца (ЦТС) в плёнках и сделан вывод о том, что при изменении приложенной мощности (выше 290 Вт) его содержание изменяется экспоненциально. Сделан вывод о том, что при изменении времени напыления не происходит качественных изменений в структуре плёнок. При изменении парциального давления происходит сначала формирование максимального количества кристаллического вещества, а затем его снижение. Авторы связывают такую зависимость с возможным окислением плазмы, которое формируют чистые оксиды циркония, титана и свинца. Также в этой работе методом растровой электронной микроскопии исследованы механизмы роста плёнок ЦТС. Сделан вывод о том, что механизм роста плёнок происходил по методу Странского – Крастанова.

В работе [84] для получения тонких плёнок  $Al_2O_3$  на слое пористого кремния использовался метод ионно-плазменного распыления. Такие плёнки были получены в виде нитей, которые ориентированы в одном направлении и на расстоянии 300–500°нм друг от друга. При помощи оптической спектроскопии

выявлено, что гетерофазная структура  $Al_2O_3 / por-Si / Si(111)$  хорошо пропускает электромагнитное излучение в районе 190–900 нм. Авторами работы выявлено, что поглощение электромагнитного излучения в рассматриваемой структуре происходит из-за межфазных переходов со значениями энергии  $E_1 = 2,60$  эВ  $E_2 = 3,25$  эВ и  $E_3 = 5,60$  эВ. Последний максимум совпадает со значением края оптического поглощения оксида алюминия. Авторами сделан вывод о том, что полученные плёнки  $Al_2O_3$  могут быть использованы как оптические проводящие каналы, которые весьма удачно могут быть внедрены в микро- и оптоэлектронику. В работе [85] были исследованы наночастицы оксида и гидроксида алюминия методом термического и рентгенофазного анализов и методом просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы были получены электрохимическим способом. Преимущество данного способа получения наночастиц заключается в том, что при его помощи можно получать достаточно чистые оксиды и гидроксиды. Целью данной работы авторы ставили изучение влияния механизма получения частиц на их морфологию и свойства. Сделан вывод о целесообразности использования подобных нанодисперсных наполнителей в двухкомпонентных тиоколовых герметиках. Влияние метода приготовления структур на оптические свойства также было затронуто в статье [86]. В данной работе был использован струйный плазмохимический метод, при помощи которого получили плёнки аморфного кремния. Эти плёнки используются в производстве солнечных элементов. Так как существующие методы не позволяют приготовить плёнки аморфного кремния при больших скоростях осаждения, авторы использовали струйный плазмохимический метод. Он обладает большей скоростью осаждения, и изготовленные с его помощью плёнки отвечают требованиям для подобных структур.

Также на характеристики наноразмерных плёнок оказывает сильное влияние наличие их отжига после осаждения. Например, в работе [87] изучаются плёнки оксида цинка, которые были получены с помощью метода магнетронного распыления. Исследуется взаимосвязь между отжигом плёнок после осаждения и их свойствами. Было обнаружено улучшение структуры плёнок, изменились их

характеристики, такие как плотность, гладкость, релаксация напряжения, также было увеличено сопротивление. Определённая температура отжига снижала и фактор потерь. Взаимосвязь между условиями отжига и структурными характеристиками плёнок была проанализирована при помощи рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Авторами были найдены оптимальные условия отжига для того, чтобы получить наилучшие характеристики плёнок оксида цинка. Отжиг после осаждения при температуре 400°C даёт возможность применять эти плёнки в пьезоэлектрических датчиках. В статье [88] изучается влияние методов получения нанокомпозитов  $NiO / SiO_2$  на их структурные характеристики. Получение данного нанокомпозита сопровождается появлением двух форм  $NiO$  – рентгеноаморфной и кристаллической. Основное влияние на изменение структурных характеристик оказывают условия получения материала. При образовании кристаллитов  $NiO$  на поверхности пирогенного кремнезема происходит снижение удельной поверхности, и это приводит к нелинейному изменению пористости и повышению содержания оксида никеля. Зависимость же структурных характеристик  $NiO / SiO_2$  от способа его получения носит нелинейный характер. Авторами было выявлено, что на структурные характеристики данного нанокомпозита большое влияние оказывает наличие органических добавок при синтезе.

В работе [89] тонкие плёнки оксида индия и олова были получены методом импульсно-лазерного осаждения на подложки из кварцевого стекла. Было проведено исследование характеристик полученных плёнок с целью понижения температуры роста и улучшения морфологических, электрофизических и оптических свойств плёнок. На рис. 12 приведены зависимости концентрации носителей заряда, их подвижности и удельного сопротивления от температуры подложки. Из рис. 12 можно сделать вывод, что при увеличении температуры подложки от 25°C до 300°C происходило увеличение концентрации носителей заряда. При дальнейшем увеличении температуры изменения концентрации носителей заряда не наблюдалось. При достаточно низких температурах подложки плёнки оксида олова и индия имели самую большую подвижность

носителей заряда. Увеличение температуры подложки приводит к сдвигу полосы поглощения в коротковолновую часть спектра. Данный метод получения тонких плёнок даже при комнатной температуре способен дать структурные параметры, сопоставимые с параметрами плёнок, полученных при более высоких температурах. Авторами сделано утверждение об эффективности метода импульсно-лазерного осаждения как метода низкотемпературного синтеза тонких плёнок оксида индия и олова.

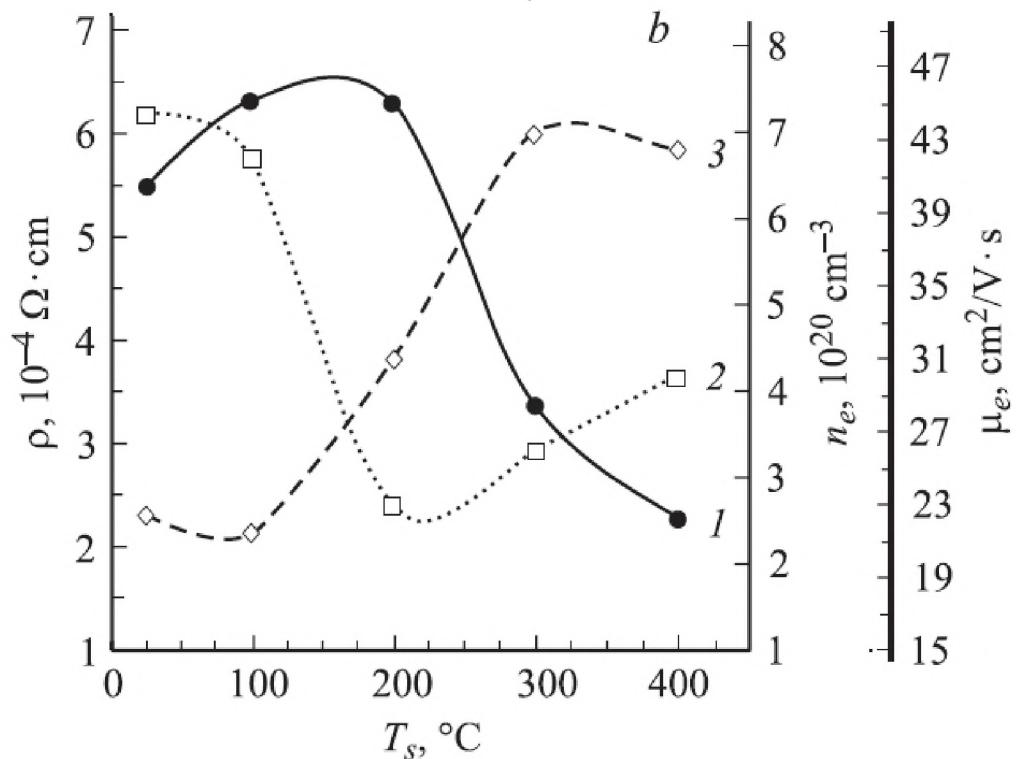


Рис. 12. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  (1), подвижности  $\mu_e$  (2) и концентрации носителей заряда  $n_e$  (3) от температуры подложки  $T_s$  [89].

### **1.3. Исследование электрических характеристик туннельного контакта зонд-образец**

Туннельный микроскоп в режиме сканирующей туннельной спектроскопии позволяет исследовать электронные свойства образца. В частности, туннельный микроскоп «УМКА – 02G» (и его модификации) даёт возможность получать локальные электронные характеристики с распределением по поверхности. Это открывает широкие возможности применения данного метода для многих задач в наноэлектронике.

В статье [90] исследуются процессы образования наночастиц золота и серебра в коллоидных растворах. Все нанокомпозиты, представленные в работе, имеют нелинейные ВАХ, их форма зависит от природы подложки и от состава металлополимерной композиции. Для наночастиц золота наблюдается S-образная вольт-амперная характеристика. К тому же на данных ВАХ присутствуют участки отрицательного дифференциального сопротивления, и поэтому они могут использоваться для создания разных функциональных устройств и изделий, таких, как транзисторы, генераторы высокочастотного излучения, логические переключатели и т.д. У всех поверхностей данного вещества ширина запрещающей зоны стремится к нулю. В отличие же от наночастиц золота, наночастицы серебра имеют ширину запрещающей зоны порядка 0,5–0,7 эВ, что может быть связано с наличием оксидной плёнки на поверхности серебра, которая в случае золота отсутствует.

В случае измерения ВАХ полимерных слоёв, в которых отсутствуют наночастицы серебра, нелинейность обусловлена их туннельной проводимостью. В случае тока с ограниченным пространственным зарядом ВАХ удовлетворительно распрямляется, чего нельзя наблюдать при обработке представленных ВАХ в координатах механизмов Пула-Френкеля. Авторами была замечена обратная зависимость величины туннельного тока от толщины нанокомпозитного слоя. Также была обнаружена неоднородность электрических свойств, которая может объясняться локальными химическими и локальными структурными факторами.

Туннелирование электронов в системе металл – диэлектрик – металл составляют результаты измерений электропроводности. Но латеральная электропроводность нанокомпозита на металлической подложке не наблюдается. Следовательно, и механизмы переноса заряда в этих двух случаях также должны различаться. Таким образом, эффективный перенос заряда происходит в материалах, которые по всем признакам можно отнести к изоляторам. Обратная зависимость между величиной туннельного тока и толщиной нанокомпозитного слоя показывает, что основную роль в этом процессе играет толщина слоя. S-образная форма ВАХ указывает на образование электронных состояний в запрещенной зоне нанокомпозитного слоя, через который может происходить туннелирование электронов.

При помощи сканирующего туннельного микроскопа в работе [91] были получены вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок. Предсказано, что углеродные нанотрубки обладают металлическими и полупроводниковыми свойствами в зависимости от их диаметра и хиральности. Из полученных в работе данных авторами сделан вывод о том, что углеродные нанотрубки с диаметром от 2,0 до 5,1 нм имеют металлическую плотность состояний. Также авторами наблюдались листы графена, которые имеют приблизительно 4 слоя графита в толщину.

Использование полупроводниковых нанонитей для оптоэлектроники требует оценки их вольт-амперных характеристик, поэтому в [92] также используя туннельный микроскоп, определялись вольт-амперные характеристики индивидуально-выращенных нанонитей. Также были сформированы омические контакты на *InP* и *InAs* нанонитях без какой-либо обработки образца с последующей количественной оценкой зависимости диаметра от вольт-амперной характеристики. А в [93] с помощью ВАХ анализировались свойства микроконтактов *TiB<sub>2</sub>* в нанометровом диапазоне. В ходе эксперимента сделаны выводы о том, что микроконтакты *TiB<sub>2</sub>* могут поддерживать напряжение от 0,1 до 1 В, прежде чем начнётся процесс плавления. Данные экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с теоретической моделью.

В работе [94] методами СЗМ исследовалась проводимость зёрен сегнетоэлектрических плёнок  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT), для которых наблюдаются спонтанная поляризация и высокие пьезоэлектрические коэффициенты. Такие тонкие плёнки представляют интерес для использования их в микроэлектронике, в частности в сенсорных приборах, но существует проблема утечки токов, которую и позволяет решить представленный в работе метод. Авторами показано, что проводимость в поликристаллических плёнках такого рода выше на границе зёрен, в эпитаксиальных же плёнках ток течёт по всем зёрнам одинаково. В работе была определено значение коэрцитивного поля отдельного зерна.

Органические фотоэлектрические агрегаты используют поверхностно-активные термически осаждённые металлические наночастицы, ускоряющие абсорбцию. Такие устройства были произведены авторами работы [95]. Характеристики данных агрегатов были получены различными методами, включая вольт-амперную характеристику, атомно-силовую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, спектроскопию и оптическую спектроскопию. Результаты вольт-амперных характеристик в дальнейшем были проанализированы при помощи модели простой схемы со сосредоточенными постоянными. Авторами показано, что наночастицы способствуют повышению абсорбции, при этом они испытывают воздействие от высокой рекомбинации, которая ведёт к понижению производительности. Агрегаты, расположенные близко к электродам, имеют наивысшую рекомбинацию. Слоистость наночастиц в активных слоях доказывает полезность в понижении рекомбинации и создании хорошо функционирующих агрегатов. В работе посредством термического испарения были подготовлены наночастицы. Тонкий слой испарённого вещества формировал островки, которые, в свою очередь, формировали наночастицы островного типа. Таким испарением получают однотипные слои хорошо дисперсированных наночастиц золота и серебра (в работе выполнены исследования только для наночастиц серебра). Вследствие поверхностного плазмонного резонанса наночастицы имели пики с высотой около  $470^\circ\text{nm}$ , которые не сглаживались даже при встраивании их в РЗНТ:PCBM устройства.

Такие наночастицы помогают увеличивать абсорбцию солнечных панелей, но оказывают негативное влияние на восстановление. Было найдено, что самое низкое восстановление проявляют наночастицы, помещённые между слоями прибора РЗНТ:PCBM. Самое плохое восстановление получалось, когда наночастицы серебра были расположены напротив электродов из оксида индия и олова, потому что серебро не способно с ним нормально выстроиться.

Авторами работы [96] были проведены исследования вольт-амперных характеристик плёнок углеродных нанотрубок (УНТ). Образцы  $\text{Ag}/\text{УНТ}/\text{Ag}$  были получены электрохимическим способом и осаждением плёнок из суспензии. На рис. 13 представлены вольт-амперные характеристики изучаемых образцов.

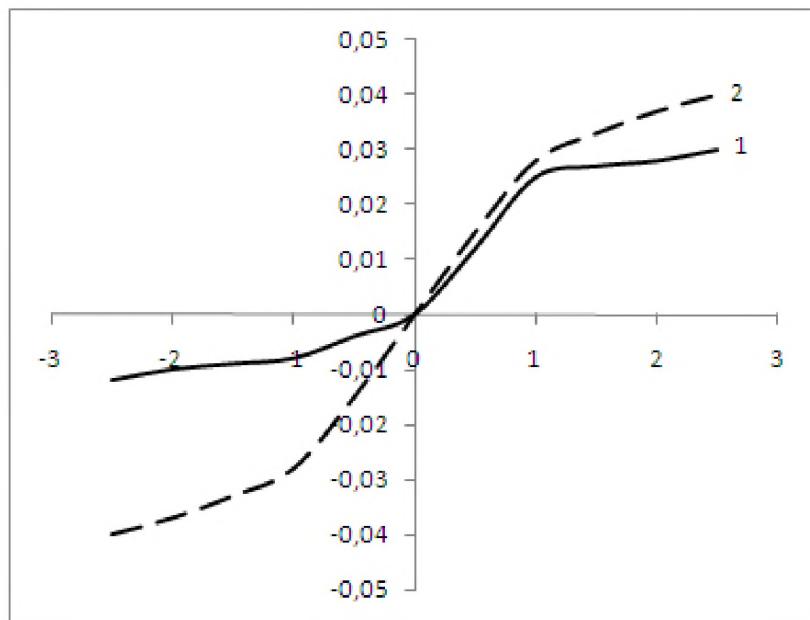


Рис. 13. Вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок, полученных электрохимическим методом (1) и осаждением из суспензии (2) [96].

Из рис. 13 видно, что ВАХ образца, который был получен электрохимическим методом, является асимметричной (коэффициент выпрямления равен 3), кривая ВАХ образца, полученного осаждением из суспензии, является симметричной. Присутствие выпрямляющейся ВАХ авторы связывают с электромиграцией ионов  $\text{Ag}$  с электрода в плёнку, наличием примесей в материалах, а также с электромиграцией и ориентацией частиц

нанотрубок как диполей. Таким образом, исследователями были получены образцы, которые подходят для изготовления диодов.

Авторами работы [97] рассмотрена возможность моделирования атомно-силового микроскопа при условии основным параметров формирования сигнала. Очень важна на практике задача восстановления сигнала в АСМ при зондировании по известному сигналу. Такая задача может быть решена при помощи интегрального уравнения Вольтерры 2-го рода:

$$u'(t) = k(0)s(t) + \int_0^t k'(\tau - t)s(\tau)d\tau, \quad k(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(i\omega) \exp(i\omega t) d\omega. \quad (1.12)$$

Данное уравнение решается численными методами.

Исследование ВАХ позволяет, в частности, фиксировать фазовый переход 2-го рода [98]. В данной работе исследовались электрофизические свойства сверхтонких жидких кристаллов. Полученные ВАХ в области напряжений  $U = \pm 0,6$  мВ (измерения на постоянном токе) носят практически линейный характер даже при изменении температуры, нелинейность ВАХ проявляется при исследовании образцов на переменном токе частотой 10 кГц и в области напряжений  $U = \pm 1$  В даже в более узком температурном интервале, чем для случая измерений на постоянном токе.

## 1.4. О моделировании формы зонда и механизма его взаимодействия с образцом

В работе [99] утверждается, что можно получать зонды с заданной электронной структурой. Для этого используются ориентированные монокристаллические иглы. Исследуется возможность контроля электронной и атомной структуры зонда. В работе сделаны выводы о возможности контроля орбитальной структуры зонда при использовании таких игл. Величина туннельного зазора и электронная орбитальная структура зонда влияют на результаты исследований при работе в атомарном разрешении на сканирующем туннельном микроскопе [100]. Один из методов контроля вклада электронных орбиталей атома острия – это использование зондов с заданной электронной структурой. В данной работе были использованы алмазные и вольфрамовые зонды с известной структурой острия. Исследования проводились на поверхностях графита, карбида кремния и силицида гадолиния. Например, для наноструктурированного графена на поверхности  $SiC(001)$  показано, что максимальное разрешение получается при использовании зондов с ориентацией острия (110), плотность электронных состояний которого сохраняется даже при небольших промежутках туннельного зазора.

Импульсом напряжения возможно изменить морфологию поверхности образца, о чём говорится в работах [16] и [101]. Такая модификация объясняется расширением и удлинением зонда при его нагревании. Данная зависимость между характеристиками материала острия и величиной порогового напряжения говорит о том, что присутствует контакт между образцом и иглой из-за термического расширения острия вследствие протекающего тока в системе острие – образец.

В отличие от туннельной микроскопии в атомно-силовой наличие контакта зонда и поверхности образца является нормой. В работе [22] моделируется взаимодействие зонда с полимерной поверхностью с учётом сил Ван-дер-Ваальса и поверхностного натяжения. Авторами получены аналитические формулы, связывающие эти силы с глубиной вдавливания щупа и его геометрией.

Для получения достоверных результатов очень важно делать калибровку сканирующих электронных микроскопов [102]. В работе описаны некоторые методы для калибровки. Один из них, например, использует измерения диаметра электронного пучка посредством меры МШПС-2.0К. Это пластина кремния с топологическим рисунком в виде набора структур рельефа поверхности. Для калибровки сканирующих зондовых микроскопов используют расстояние в направлении сканирования между контрольными точками. Такие точки не зависят от эффективного диаметра зонда. Для того чтобы откалибровать диаметр зонда, могут использоваться и сферические наночастицы (как правило, наночастицы благородных металлов), которые располагаются на поверхности кремния или углерода. Этот метод использует критерий Рэлея и заключается в том, чтобы две соседние точки имели явный перепад, но не превышающий 75%-го максимума сигнала от каждого пика. Для такого выступа и электронного пучка с гауссовым распределением плотности не трудно рассчитать диаметр этого пучка. Сначала получают изображение грани, а потом отмечают уровни, которые соответствуют 25% и 75% контраста. Проекция на ось абсцисс расстояния между данными точками и будет эффективным диаметром электронного пучка. Таким образом, авторами сделан вывод о перспективности применения сферических наночастиц металлов для калибровки сканирующих зондовых микроскопов.

Авторами работы [103] было проделано детальное теоретическое исследование структуры одноатомного магнитного контакта, а также его электрических и магнитных свойств. Для изучения применялся метод функционала плотности и метод многократного рассеяния. В основном изучался контакт меди и кобальта. Исследование контакта зонд – образец происходило в туннельном и контактном режиме. Было продемонстрировано, что атомная структура зонда и позиция адатомов на поверхности значительно зависят от дистанции зонд – образец. Авторами найдено, что при расстоянии от зонда до поверхности около  $4 \text{ \AA}$  происходит изменение в спин-поляризационной локальной плотности состояния адатомов кобальта и подавление их магнитных моментов.

В [104] методом сканирующей туннельной микроскопии в атомном разрешении изучалась поверхность графита зондами из монокристаллического вольфрама. Изучение производилось методом функционала плотности. Измерения показывают, что можно контролировать процесс выбора зонда с определённым типом электронных орбиталей для сканирования в высоком разрешении. Это подтверждается экспериментальными снимками формы  $5d_{xz,yz}$  и  $5d_{x^2-y^2}$  атомных орбиталей вольфрама. Полученные данные демонстрируют, что применение ориентированных монокристаллических зондов может предоставлять возможности для дальнейшего контроля пространственного разрешения и, как следствие, расширение возможностей сканирующего туннельного микроскопа. При сканировании в высоком разрешении зонд, который прекрасно подходит для работы на одной поверхности, не всегда идеален для другой поверхности вследствие необходимости применять различное напряжение смещения.

Наиболее распространённым веществом для изготовления зондов является вольфрам, однако из-за того что изготовление зондов из вольфрама сопряжено с определёнными трудностями, которые негативно сказываются на острие, такие зонды не обеспечивают возможностей получения снимков с атомарным разрешением [105]. Поэтому прибегают к использованию платины для изготовления зондов, инертность которой позволяет получать абсолютно чистые концы зондов. При изготовлении таких игл целесообразно прибегнуть к механическому методу. В [105] разработана схема моделирования формирования платиновой иглы методом молекулярной динамики.

Моделирование контакта зонд – образец проводилось и в [106]. В работе было решено дифференциальное уравнение второго порядка методом Рунге –Кутты. В режиме кратковременного контакта проводился расчёт силы взаимодействия зонда с образцом относительно амплитуды колебаний, жёсткости, добротности зонда и начальной амплитуды колебаний. Автором работы была получена зависимость изменения резонансной частоты от расстояния зонд – образец.

## 1.5 Об обработке изображений, полученных сканирующим туннельным микроскопом «УМКА – 02G»

Изображения, полученные методом зондовой микроскопии, как правило, содержат ряд артефактов, которые появляются при сканировании (неидеальное острье зонда, внешние вибрации и шумы и т.д.). Правильная обработка и интерпретация полученных снимков является необходимым условием для анализа результатов. На сегодняшний день существует ряд программ [107], которые успешно справляются с коррекцией изображений, полученных СТМ. Среди них SPIP (Scanning Probe Image Processor) [108], FemtoScan Online [109], WSxM (Windows Scanning x Microscopy) [110], Gwyddion [111], работа которых в первую очередь связана с устранением связанных с процессом сканирования дефектов на получаемых изображениях. Данные программы позволяют вычитать плоскость поверхности более высокого порядка, корректировать нелинейные эффекты, усреднять по строкам, восстанавливать поверхность с учётом формы зонда, фильтровать шумы и т.д. Кроме того, зачастую положение зонда по отношению к образцу не строго перпендикулярно, а имеется некий наклон. Вышеперечисленные программы имеют возможность устраниить этот артефакт при редактировании. Делается это при помощи вычитания плоскости наклона или поворота плоскости изображения. Из-за того что в сканирующей зондовой микроскопии изображения строятся построчно, могут происходить искажения в виде ступенек. Для удаления такого вида артефакта используют вычитание среднего значения высоты. Важными аспектами являются нахождение калибровочных коэффициентов по осям и корректировка деформации сканов из-за гистерезиса, неортогональности и нелинейности пьезосканера. Ко всему прочему вышеназванные программы дают возможность фильтровать различного рода шумы: случайные выбросы, пики, высокочастотные шумы и т.д. Наиболее часто используется техника фильтрации шумов за счёт Фурье-преобразования, которая реализована во всех этих программах. Такое преобразование даёт возможность фильтрации шумов в любом диапазоне частот.

Для получения адекватных изображений, полученных СТМ, вводятся различные компенсирующие модели, которые описывают определённое искажение, либо добавляются конструктивные изменения в само устройство [112]. Однако все эти методы, несмотря на то что помогают бороться с искажениями, вносят сами определённую погрешность в конечные результаты, и поэтому перед нами встаёт задача получения адекватных изображений с определённой повторяемостью – только так можно оценить как суммарные погрешности, так и случайную погрешность, получаемую прибором. В вышеназванной работе ставится вопрос о точности измерений сканирующего туннельного микроскопа. Авторы статьи утверждают, что измерения должны производиться сериями, это связано с тем, что на кончике зонда образуется конденсат (особенно если сканирование производится при наличии атмосферы), а также с тем, что зонд в процессе сканирования притупляется. На сканирующем туннельном микроскопе «УМКА – 02-Е» был проведён ряд измерений с интервалом 5 минут, который состоял из 100 сканов. Авторами сделан вывод, что модель компенсации термодрейфа в данном микроскопе работает хорошо, так как повторяемость результатов достаточно высока.

Несмотря на тот факт, что имеющееся программное обеспечение к настоящему времени обладает широким спектром возможностей, из описания программ не всегда можно извлекать понятную информацию о методике расчета морфологических характеристик, таких, как шероховатость, фрактальная размерность, оценки погрешности при расчете площадей и объемов наноструктур на поверхности подложки, выделение границ зерен, применение пороговых фильтров (например, медианного фильтра) и последующая статистическая обработка объектов (распознавание образов и многофакторный статистический анализ), расположенных на поверхности подложки и др. При этом достаточно условно выделяют четыре группы параметров, которые могут описать свойства поверхности: амплитудные, пространственные, функциональные, фрактальные [113]. Оценка амплитудных параметров является самой простой и позволяет на понятийном уровне оценить рельеф поверхности, симметрию распределения

профиля поверхности относительно среднего значения и протяженность такого распределения. Функциональные параметры дают возможность оценить степень сохранения гладкости поверхности и гладкости впадин. Пространственные параметры позволяют описать анизотропию поверхности и периодичность исследуемой структуры. Фрактальный анализ поверхности позволяет, с одной стороны, установить наличие самоподобных структур, с другой стороны, определить изменения физических свойств участков поверхности образца с фрактальной структурой и без нее [114-117].

Также, на наш взгляд, важным этапом обработки изображений является выбор градиентной цифровой палитры для 2D и 3D изображений (данный метод фактически является одной из ступеней метода пороговой фильтрации [118]), что, в частности, позволяет наряду с методом водораздела [119] упростить задачу поиска объектов исследования и анализа (как отдельных объектов, так и в целом профиля) на поверхности образца.

Безусловно, приведенные выше примеры являются неисчерпывающими, и методики обработки изображений, на наш взгляд, должны отвечать конкретной задаче исследования. Однако определяющим фактором для использования той или иной методики являются поиск и «корректное устранение» артефактов.

## 1.6. Заключение

На основании представленного выше анализа литературы можно сделать следующие выводы:

- принимая во внимание существенный прогресс в изучении свойств наноразмерных объектов, в том числе в области исследования фрактальных свойств, необходимо отметить, что при этом требуется дополнительное исследование влияния управляющих параметров при получении образцов (температура, давление, плотность пучка при напылении, свойства подложки и т.д.) на возможность выращивания определенной фрактальной структуры;
- необходимо изучать и описывать выявляемые специфические свойства фрактальных нанопокрытий, а также их взаимосвязь, например, с электрическими свойствами;
- несмотря на имеющиеся теоретические работы, работы по моделированию, а также достаточно современные экспериментальные данные по исследованию влияния формы зонда на получаемые результаты в атомной, силовой и туннельной микроскопии, вопрос о характере взаимодействия, влияния термического расширения и возможного массопереноса с зонда на образец является актуальным и требует дополнительного исследования;
- важным, на наш взгляд, аспектом изучения морфологических свойств нанопокрытий является обработка получаемых изображений, что, в частности, позволяет выявить артефакты, или дефекты изображения, которые должны быть проигнорированы при исследовании изображений, в частности при определении фрактальной размерности.

## **Глава 2. Технологические основы современных сканирующих зондовых микроскопов. Обзор основных методик туннельной микроскопии. Нанотехнологический комплекс «УМКА–02G»**

### **2.1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов. Метод постоянного тока и метод постоянной высоты**

В сканирующих зондовых микроскопах (СЗМ) исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл, имеющих размеры порядка десяти нанометров, в идеале на кончике зонда (острия) должен находиться один атом. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах, как правило, по порядку величин составляет 0,1–10 нм. Работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомносилового, магнитосилового и электросилового микроскопов. Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам [120,121]. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром  $R$ . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра  $R$  от расстояния между зондом и образцом  $R = R(z)$ , то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом с высокой точностью ( $R_0$  – величина, задаваемая оператором). На рис. 14 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа [120].

В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд – поверхность достигает величины  $\sim 0,001$  нм. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия  $R$ , обусловленное изменением рельефа поверхности. Система ОС отрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости  $X,Y$  сигнал на

исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности  $z = f(x, y)$  строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

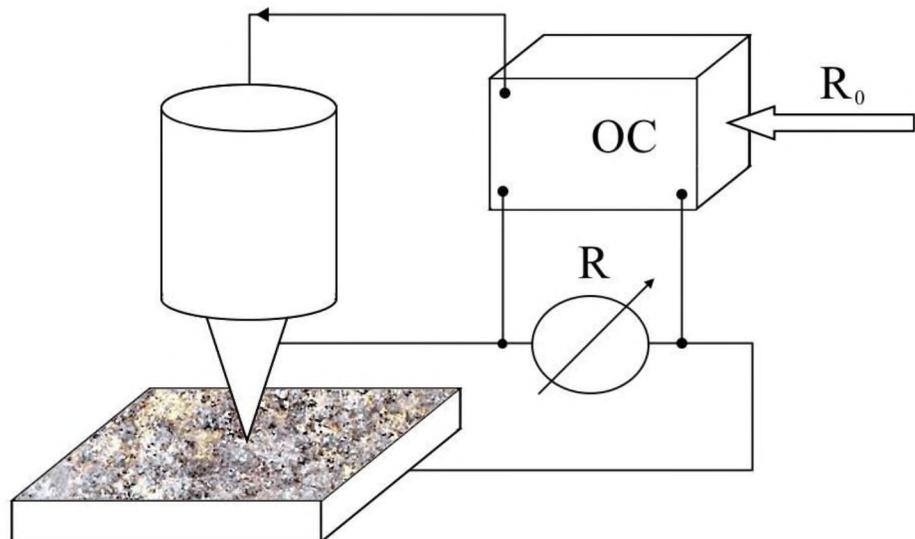


Рис. 14. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа [120].

Для работы зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд – образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне долей ангстрема), для чего существуют специальные манипуляторы – сканирующие элементы (сканеры). Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков –

материалов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэлектрики изменяют свои размеры во внешнем электрическом поле. Уравнение обратного пьезоэффекта для кристаллов записывается в виде

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (2.1)$$

где  $u_{ij}$  – тензор деформаций,  $E_k$  – компоненты электрического поля,  $d_{ijk}$  – компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов. Вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов определяется типом симметрии кристаллов.

В различных технических приложениях широкое распространение получили преобразователи из пьезокерамических материалов [122]. Пьезокерамика представляет собой поляризованный поликристаллический материал, получаемый методами спекания порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. Поляризация керамики производится следующим образом. Керамику нагревают выше температуры Кюри (для большинства пьезокерамик эта температура менее  $300^{\circ}\text{C}$ ), а затем медленно охлаждают в сильном (порядка 3 кВ/см) электрическом поле. После остывания пьезокерамика имеет наведенную поляризацию и приобретает способность изменять свои размеры (увеличивать или уменьшать в зависимости от взаимного направления вектора поляризации и вектора внешнего электрического поля).

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы [123], позволяющие 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 трубы, а торцы трубы остаются непокрытыми. Под действием разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. В этом случае продольная деформация под действием радиального электрического поля  $E_r$  может быть записана в виде

$$u_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp}, \quad (2.2)$$

где  $l_0$  – длина трубы в недеформированном состоянии. Абсолютное удлинение пьезотрубки равно

$$\Delta x = d_{\perp} l_0 \frac{V}{h}, \quad (2.3)$$

где  $h$  – толщина стенки пьезотрубки,  $V$  – разность потенциалов между внутренним и внешним электродами. Таким образом, при одном и том же напряжении  $V$  удлинение трубы будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки. Соединение трех трубок в один узел позволяет организовать прецизионные перемещения зонда микроскопа в трех взаимно перпендикулярных направлениях, такой сканирующий элемент называется триподом [124].

Недостатками данного сканера являются сложность изготовления и сильная асимметрия конструкции. На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на основе одного трубчатого элемента [125]. Материал трубы имеет радиальное направление вектора поляризации. Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубы в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубы в соответствующем направлении. Таким образом, осуществляется сканирование в плоскости  $X, Y$ . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубы по оси  $Z$ . Таким образом, можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки. Реальные сканирующие элементы имеют часто более сложную конструкцию, однако принципы их работы остаются теми же самыми.

Широкое распространение получили также сканеры на основе биморфных пьезоэлементов [126]. Биморф представляет собой две пластины пьезоэлектрика, склеенные между собой таким образом, что векторы поляризации в каждой из них

направлены в противоположные стороны. 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 [127]. Объединяя три биморфных элемента в одной конструкции, можно реализовать трипод на биморфных элементах.

В сканирующем тунNELЬНОМ микроскопе напряжение смещения прикладывается между остроконечной проводящей иглой и проводящим образцом. В результате, когда образец приближается к острию на расстояние порядка нескольких ангстрем, между ними начинает протекать туннельный ток, что с очень большой точностью указывает на близость острия к образцу. **Метод постоянного тока (МПТ)** предполагает поддержание в процессе сканирования постоянной величины туннельного тока с помощью системы обратной связи [128]. При этом вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности. Туннельный микроскоп позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях. СТМ может быть применена для изучения проводящих поверхностей или тонких непроводящих пленок и малоразмерных объектов на проводящих поверхностях. Скорость сканирования в МПТ ограничивается использованием системы обратной связи. Большие скорости сканирования могут быть достигнуты при использовании **метода постоянной высоты (МПВ)**, однако МПТ позволяет исследовать образцы с развитым рельефом. При использовании МПВ сканер СТМ перемещает зонд только в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности. Поскольку по этому методу нет необходимости отслеживать зондом расстояние до поверхности образца, скорости сканирования могут быть более высокими. МПВ может быть применен, таким образом, к образцам с очень ровной поверхностью, поскольку неоднородности поверхности выше 0,5–1 нм будут приводить к разрушению кончика зонда. Для

исключения этого на практике все-таки используется слабая обратная связь, поддерживающая некоторое усредненное расстояние зонд – поверхность. При использовании МПВ таким образом информация о структуре поверхности получается посредством токовых измерений, так что прямое измерение вариаций высоты невозможно.

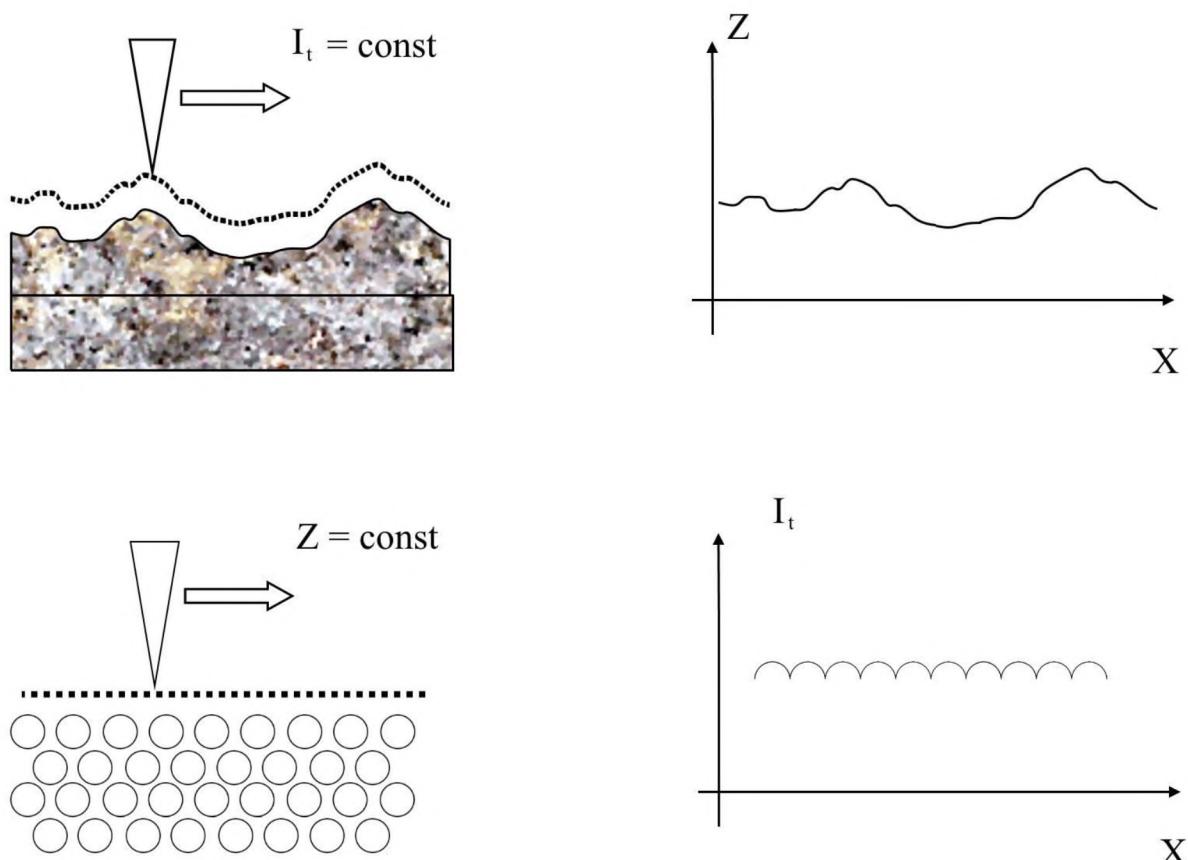


Рис. 15. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б) [120].

СТМ позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях. Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0,03 нА (со специальными измерительными СТМ головками – до 0,01 нА), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности, биологические объекты [129].

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) можно видеть обычно только каждый второй атом (см. рис. 16). Это связано со спецификой распределения плотности состояний. Таким образом, образцы ВОПГ могут быть использованы для калибровки изображений СТМ, калибровки цветовой палитры (резкость, контрастность, градиент цвета) с целью анализа изображений и оценки качества используемых зондов.

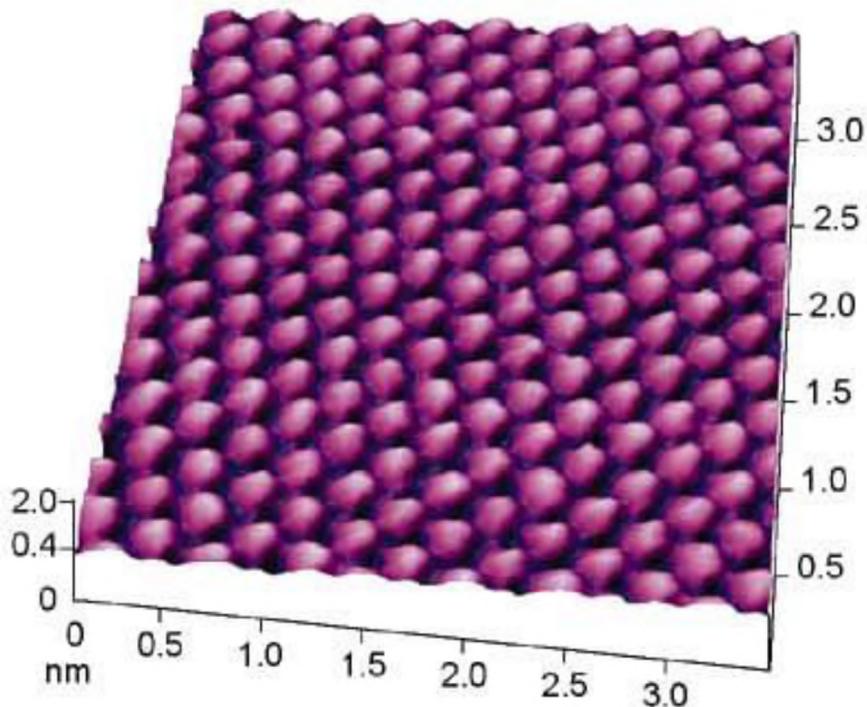


Рис. 16. СТМ изображение ВОПГ с атомарным разрешением [130].

Еще в 2008 году в рамках диссертационной работы [131] была поставлена задача разработки высокочувствительной низкотоковой модификации сканирующего туннельного микроскопа «Умка-02Л» для неразрушающего контроля поверхности исследуемых материалов, позволяющей проводить исследования не только токопроводящих объектов, но и материалов обладающих поверхностной проводимостью. Созданная высокочувствительная модификация сканирующего туннельного микроскопа «Умка-02Л», применение которой позволило повысить достоверность полученных данных при обнаружении

дефектов, увеличить чувствительность и разрешающую способность прибора и позволило в дальнейшем проводить исследование нанокомпозиционных материалов, в том числе металлсодержащих полимерных нанокомпозитов. Кроме того, данная разработка позволила снизить уровень собственных шумов прибора и тем самым повысить качество получаемых изображений поверхности образца.

Позднее в работе [132] использовались нанотехнологический комплекс (НТК) «Умка» и Solver PRO. В отличие от Solver PRO НТК «Умка» позволяет исследовать отдельные нанотрубки с хорошим разрешением. Кроме того, НТК «Умка» не требует сложных манипуляций по приготовлению образца и дает больше возможностей для тестирования зондов с нанотрубками и проведения нанолитографии.

Наряду с физическими исследованиями, совершенствовались методы алгоритмического и программного обеспечения комплексов для зондовой микроскопии [133].

Кроме того, в докторской диссертации [134] исследования были начаты еще на базе оригинальных микроскопов с аналоговой петлей обратной связи «Литскан-1», «Литскан-2». В последующем методики были адаптированы и расширены для серийно выпускаемой установки «Умка» с микропроцессорным управлением. Отмечено, что все эти приборы имеют одинаковые принципы построения основного измерительного узла микроскопа (головки). При этом они по многим параметрам не уступают или даже превосходят возможности большинства представленных на рынке отечественных и даже импортных СТМ-устройств, предназначенных для работы в *ex situ* конфигурации. Для обеспечения высококачественного и воспроизводимого сканирования, а также контролируемого измерения туннельных спектров было разработано оригинальное программное обеспечение (в том числе микропрограмма нижнего уровня для ADSP-контроллера), гарантирующее четкий контроль всех временных интервалов на любых этапах измерений. Отмечено, что анализ спектров дифференциальной проводимости позволяет получить значительно больше информации об исследуемой системе, чем обычные вольтамперные кривые, при

этом возможность реализации этих методик без привлечения дополнительного дорогостоящего оборудования появилась именно при переходе к СТМ-контроллеру, работающему под управлением цифрового сигнального процессора (комплекс «Умка»).

НТК «Умка» апробировался в частности в работах [135,136,137], было показано, что наружная поверхность тонких плёнок и многослойных систем (толщиной до 100 нм), покрывающих образец опала, сохраняет форму и пространственную периодичность, характерную для границы раздела между опаловыми глобулами и нанесенным на них слоем вещества.

Также на наш взгляд эффективным использованием моделей НТК «Умка» можно признать результаты работы [138], в которой была описана методика цифровой обработки изображений, полученных на НТК «Умка-02-Е» и сканирующего электронного микроскопа Philips XL30, позволяющая эффективно устранять затрудняющие анализ факторы – слабую контрастность и фоновую неоднородность изображений. Вейвлет-обработке подвергались экспериментальные изображения нанокомпозитного материала  $\text{o}-\text{InSb}$ , содержащего в пористой диэлектрической матрице опала наночастицы антимонида индия. Кроме того, совместная цифровая обработка позволяет эффективно подавлять явление элайзинга.

## 2.2. Изготовление зонда

Для комплекса «УМКА – 02G» возможно применение различных типов зондов. Ограничения накладываются только на диаметр проволоки (0,3 – 0,5 мм) и проводимость зонда, невозможно применение из непроводящих материалов либо сильно окисленных, с толщиной диэлектрического окисла, превышающей толщину туннельного барьера (см. рис. 17).

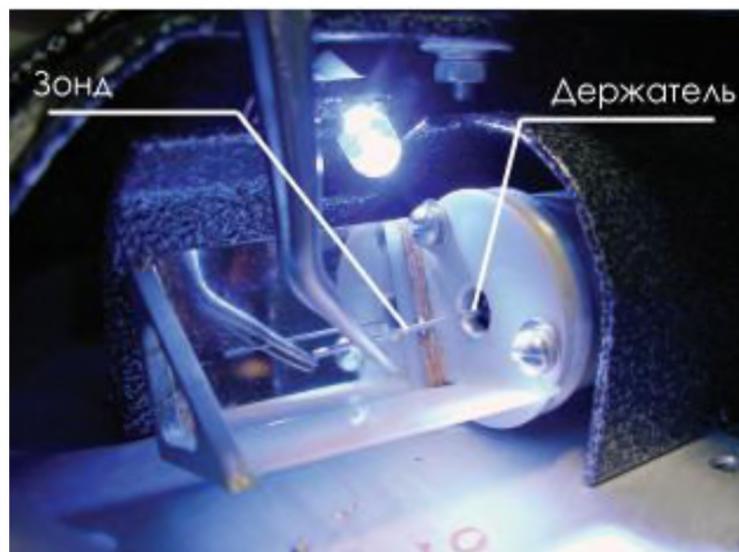


Рис. 17. Установка зонда в держатель СТМ [139].

Для каждого из способов изготовления зондов подходит свой определенный материал проволоки. Важнейшими физическими и химическими характеристиками при подборе являются плотность и степень окисления. В идеале для хорошей повторяемости результатов сканирования нам необходимо плотное вещество, обладающее низкой скоростью окисления. Перечислим наиболее популярные:

- платиновые проволоки. Платина – один из самых тяжелых и самых инертных металлов. Она нерастворима в кислотах и щелочах, за исключением лишь некоторых. Плотность 21,54 г/см<sup>3</sup>, степени окисления – 4,2,0 [140].
- платиноиридиевые проволоки. Представляют собой сплав, состоящий из 90% платины и 10% иридия. Обладает большой механической прочностью, не окисляется. Плотность 21,50 г/см<sup>3</sup> [140].

- никромовые проволоки. Представляют собой сплав, состоящий из 55 – 78% никеля, 15 – 23% хрома, 1,5% марганца, остальное – *Fe*. Нихром не окисляется при эксплуатации, обладает повышенной жаропрочностью, крипоустойчивостью, пластичностью и стабильностью формы. Плотность никрома 8,2 – 8,5 г/см<sup>3</sup> [140].
- вольфрамовые (отожженные) проволоки. Вольфрам является одним из наиболее тяжелых металлов и самым тугоплавким, при стандартных условиях химически стоек. Плотность 19,3 г/см<sup>3</sup>, степени окисления – 6, 5, 4, 3, 2, 0 [140].

Зонды можно классифицировать по технологии изготовления:

### *1. Кусаные зонды.*

Этот тип зондов отличает плохая повторяемость, большая вероятность наблюдения целой совокупности артефактов при сканировании: множественные остирия (сдвиг части поверхности при переключении остирий), различная разрешающая способность при разных направлениях сканирования, резкое изменение разрешающей способности, повышенная гидрофобность и вероятность возникновения паразитной генерации при участии пленки конденсата и т.п. Область их применения обычно ограничивается малыми и сверхмалыми областями сканирования (атомарное разрешение), демонстрацией работоспособности прибора. Для изготовления кусаных зондов требуется проволока соответствующего диаметра. Чаще всего применяется платиновая проволока или платиноиридевая. В частности, неплохие результаты могут быть получены с никромовой проволокой (см. рис. 18) [139].

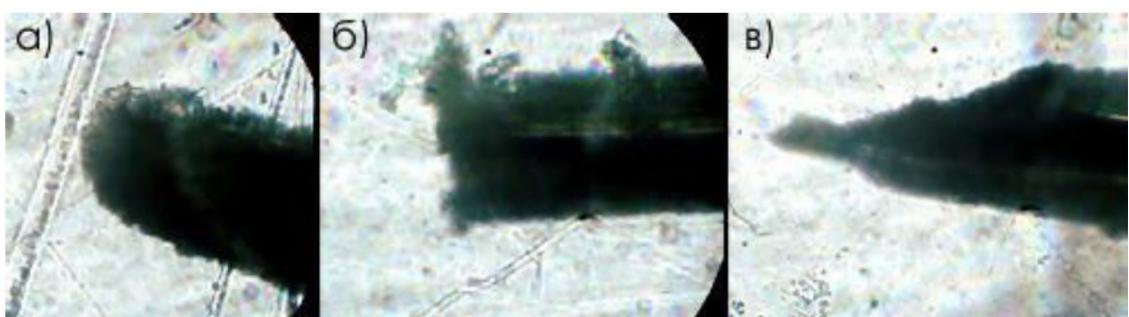


Рис. 18. Так выглядят кончики зондов, полученных из никромовой проволоки: а) разрывом; б) срезом ножницами под прямым углом; в) срезом ножницами под острым углом [141].

Скусывание следует производить под углом («от себя»), хорошими ножницами из твердой инструментальной стали. Не рекомендуется применять инструменты типа «кусачек», т.к. они не скальвают проволоку, а пережимают ее с образованием наклева (утолщения на конце).

Проволоку следует предварительно промыть, а лучше – отжечь для удаления слоя масла и других органических загрязнений. Ножницы также следует тщательно очистить. Недопустимо использовать для скусывания зондов ножницы, применяемые для других целей: резки бумаги, скотча, маникюрных процедур и т.п. во избежание загрязнения поверхности ножниц и иглы органической грязью.

Протирку проволоки и рабочей поверхности инструмента также следует проводить в резиновых напальчниках, протирать можно ректифицированным спиртом, желательно после дополнительной очистки (двойной – тройной перегонки).

## *2. Травленые зонды.*

ЗАО «Концерн «Наноиндустрия» [139] в рамках нанотехнологического комплекса «УМКА–02G» также поставляет оборудование для травления зондов. Рассмотрим на его примере способ изготовления травленых зондов. Условно всю установку можно разделить на три части (см. рис. 19):

- электрохимическая часть (создание и поддержание процесса затравки) – включает в себя мерную ёмкость 50 мл, в которой будет протекать электролиз; дистиллированную воду; щелочь гидрооксид калия –  $KOH$ ; отожженную вольфрамовую проволоку; блок питания от 220 В/50 Гц с выходным напряжением 9 В и силой тока  $I=1\text{ A}$ , микрометрический механизм подачи зонда ( $0,55\text{ mm}/0,25\text{ mm}/0,2\text{ mm}$ ). Стоит отметить, что также можно использовать платиноиридиевая проволоку и раствор цианидов, вместо вольфрамовой и раствора  $KOH$ ;
- контролирующая часть (наблюдение процесса затравки и контроль качества полученных зондов) – включает в себя биологический микроскоп (L101 Series) с тремя видами увеличения и с вертикальными опорами, на которые крепятся

две «лапки»; камеру (MTV-13X11H B&W), подсоединяемую к окуляру микроскопа; монохромный видеомонитор (Hi-Sharp).

- вспомогательная часть – весы (KinLee EpS06 – 200 г/0,01 г), стерильные ножницы и пинцет.

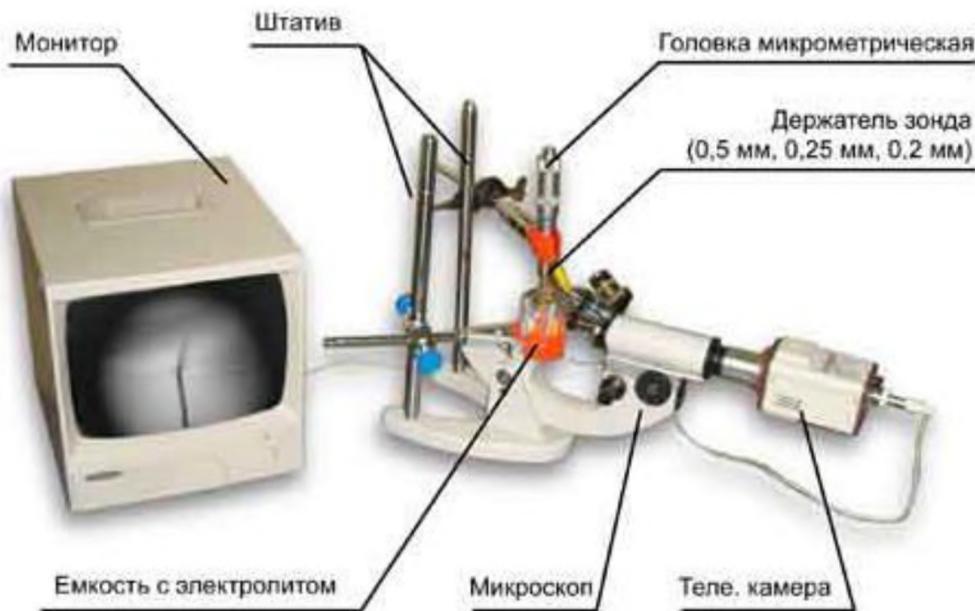


Рис. 19. Установка для заточки зондов туннельных микроскопов.

Первое, что необходимо сделать для заточки, – это нарезать чистыми стерильными ножницами необходимое количество кусков проволоки такой длины, чтобы один конец можно было закрепить в держателе, а второй опустить в раствор (1 см). Затем переходят к приготовлению раствора: на 20 мл чистой воды добавляют 4–5 граммов щелочи *KOH* и ждут до полного растворения вещества. Так как реакция экзотермическая, рекомендуется брать ёмкость за верхние края, иначе возможен ожог. Затем собирают полностью установку, прикладывают напряжение к зонду и свободному проводнику, опущенному в раствор, происходит явление электролиза, его можно сразу обнаружить по скоплению на одном из электродов пузырьков (кислорода), а на другом небольшое помутнение раствора (выпадение осадка).

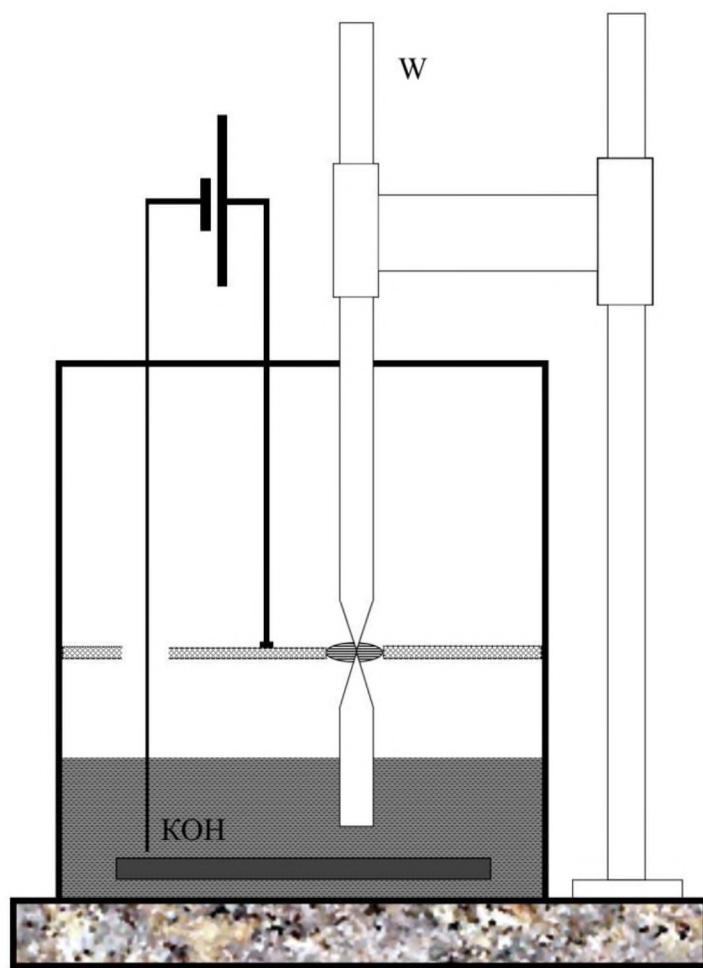


Рис. 20. Схема изготовления СТМ зондов из вольфрамовой проволоки с помощью электрохимического травления.



Рис. 21. Вид зонда, используемого в работе, в десятикратном увеличении.

Далее наблюдение процесса затравки ведется по видеомонитору. Через некоторое время после начала реакции кончик вольфрамовой проволоки, опущенный в раствор, на границе раздела раствор – воздух растворится и отломится (в зависимости от диаметра зонда и напряжения блока питания, для 0,25 мм и 9 В через 15–20 мин), затем напряжение должно быть снято. Теперь верхнюю часть зонда необходимо отвести с помощью микрометрической головки и проконтролировать качество получившегося зонда на видеомониторе. В идеале хорошо заточенный зонд должен иметь острье порядка одного атома (см. рис. 21).

Вольфрамовый зонд, как уже отмечалось, имеет большую плотность, это позволяет проводить операции по модификации поверхности механическим воздействием острия (например, изготовление вмятин на золоте и т.п.). Его отличает хорошая повторяемость результатов, высокая стабильность и проработка глубокого рельефа. Но он не лишен недостатков: быстро окисляется, работа со свежеизготовленным зондом возможна в течение примерное одних суток, и поэтому для работы требуется бокс с раствором KOH и дистиллированной водой. Перед использованием зонда его поверхность следует «освежить» в растворе щелочи, после чего тщательно промыть и просушить (например, на фильтрованной бумаге).

Альтернатива вольфрамовому зонду – платиноиридиевый. Он более мягкий, но значительно более стабильный по параметрам. Стабильная поверхность зонда позволяет применять его для спектрометрических измерений (определение плотности состояний поверхности, работы выхода и т.п.). Однако применяемые для травления платины растворы цианидов являются крайне ядовитым веществами и потому требуют специальных навыков, оборудования и разрешения на работу с ядовитыми веществами.

### *3. Механическая заточка зондов.*

Для некоторых применений возможна механическая заточка зондов. Для этого можно, например, использовать самодельную установку, состоящую из двух взаимно перпендикулярных приводов с держателями. В один из приводов закрепляется проволока зонда, в другой – абразивный (например, корундовый,

мелкозернистый) цилиндрический шлифовальный камень. При вращении получается зонд с острием необходимой формы (см. рис. 22).

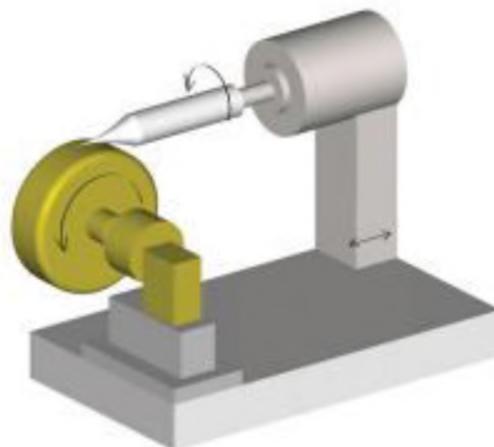


Рис. 22. Принципиальная схема механической заточки зонда.

#### *4. Выращенные (композитные).*

При наличии оборудования или специфичных задач рекомендуется применять специально подготовленные композитные зонды. Например, выращивать карбоновый «усик» на кончике травленого зонда в сканирующем электронном микроскопе (при остановке пучка электронов в одной точке и увеличении тока рост карбонового «усика» происходит из остаточного давления в камере и обычно является паразитным эффектом для электронного микроскопа). Выращенный карбоновый «усик», как правило, обладает очень высокой стабильностью, разрешающей способностью, жесткостью и проводимостью и благодаря своей геометрии (длинный тонкий жесткий «усик») способностью корректно прописывать глубокий рельеф и острые грани.

Возможны и другие, специфичные составные зонды. Например, установка на кончик зонда углеродной нанотрубки, выращенной как дополнительный слой для придания кончику зонда определенных свойств и т.п.

## **2.3. О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств контакта зонд-образец с помощью сканирующего туннельного микроскопа**

К объектам для исследования на СТМ предъявляются два основных требования: низкая шероховатость поверхности и хорошая проводимость материала. Требования по шероховатости поверхности регламентируются перемещением зонда сканера по нормали к поверхности объекта, т.е. технической характеристикой микроскопа.

При исследованиях с помощью нанотехнологического комплекса «УМКА – 02G» необходимо, чтобы размах колебаний между впадинами и выступами на поверхности объекта не превышал 2 мкм. В противном случае зонд может или воткнуться в поверхность и разрушиться, или отойти от неё на такое расстояние, при котором протекания туннельного тока невозможно.

Экспериментальным путём установлено, что для существования туннельного тока между зондом и поверхностью её электрическое сопротивление, измеренное между щупами тестера при расстоянии порядка 1 см, не должно превышать 2 кОм. Из требований к исследуемой поверхности вытекают и методы её подготовки. Во-первых, желательно, чтобы поверхность образца была полированной (с шероховатостью порядка  $R_a = 0,025$  мкм). Во-вторых, если сопротивление поверхности превышает 2 кОм, то на неё напыляют тонкую проводящую плёнку толщиной порядка 1–4 нм. При этом разрешение структуры поверхности ухудшается на значение, соответствующее толщине плёнки.

Необходимо иметь в виду, что на большинстве металлов и их сплавов с течением времени образуются оксидные плёнки. Пока их толщина мала, они не мешают наблюдению поверхности металла. Это объясняется тем, что радиус нахождения поверхностного электрона (дебаевский радиус) проводящей поверхности объекта увеличивается до 10–20 нм при контакте этой поверхности с диэлектрическим твёрдым телом, каковым является оксидная плёнка. При больших толщинах плёнки происходит срыв туннельного тока. Для большинства металлов толщина оксидных плёнок начинает превышать 10–20 нм через

10–30 мин после очистки поверхности, поэтому рекомендуется исследовать образцы на СТМ сразу же после их подготовки. Покрытие поверхности объекта тонким слоем диэлектрической жидкости не влияет на результат измерения топографии и может быть использовано для консервации рельефа поверхности и предохранения её от внешних воздействий. В ряде случаев используют специальные методы подготовки объектов к исследованию на СТМ. В первую очередь это относится к биологическим объектам – бактериям, молекулам ДНК (см., например, [142,143]) и другим, которые исследуются в тонкой прослойке жидкости, где перемещается игла зонда. Требования к размерам исследуемых объектов определяются конструкциями головки СТМ и держателя образцов. Для нанотехнологического комплекса «УМКА–02G» в качестве образцов рекомендуются пластины площадью примерно  $10 \times 10$  мм и толщиной до 3–5 мм.

Нами изложена методика подготовки образцов для исследования на СТМ «УМКА–02G» (В дальнейшем, если не указано иное, под СТМ следует понимать, что исследования проводились на СТМ «УМКА – 02G») изображений нанопокрытий металлов (золото, серебро) на диэлектрической подложке (слюда).

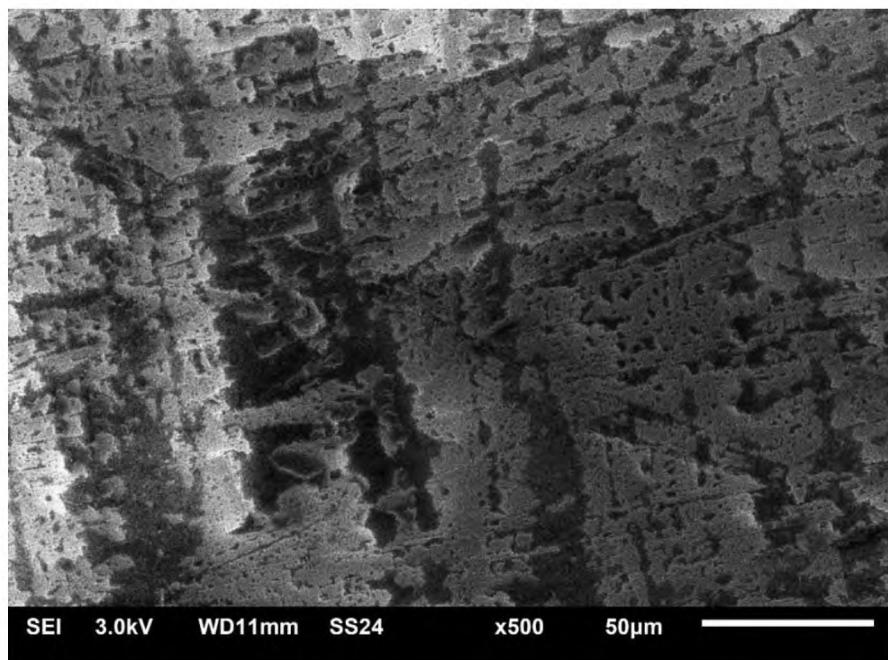


Рис. 23. Изображения поверхности слюды, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

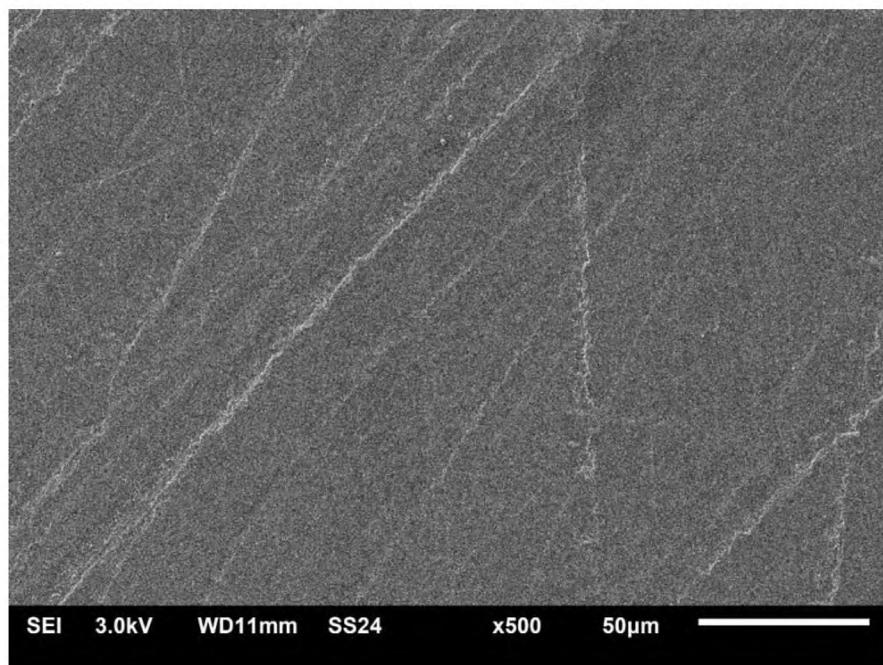


Рис. 24. Изображения поверхности серебра на диэлектрической подложке (слюда), полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

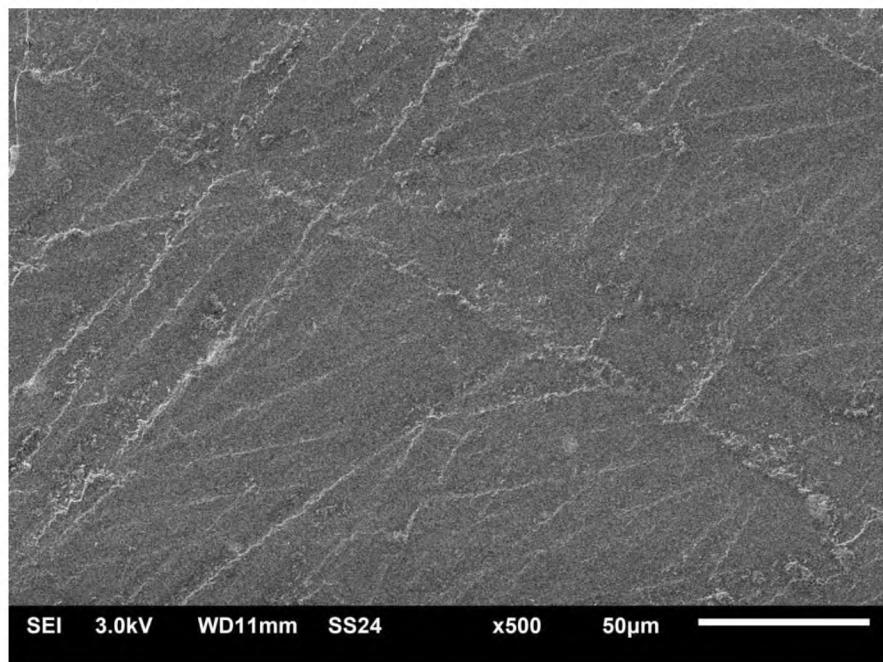


Рис. 25. Изображения поверхности золота на диэлектрической подложке (слюда), полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

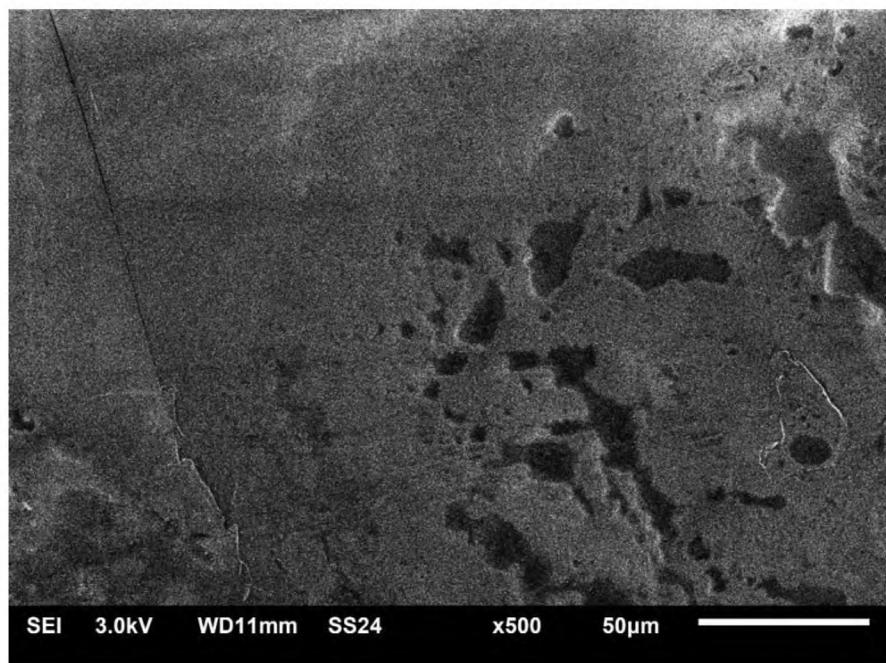


Рис. 26. Изображения поверхности слюды после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

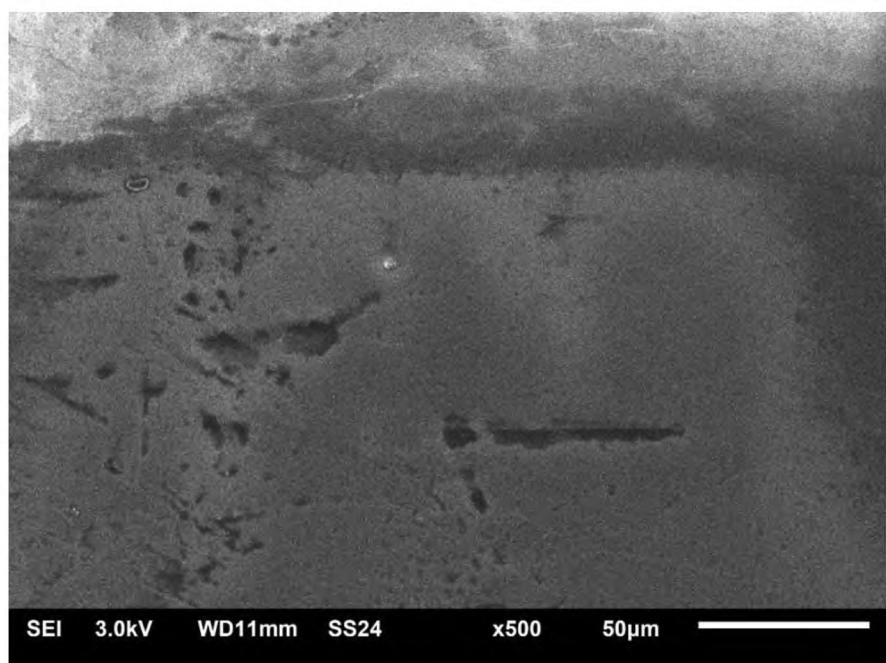


Рис. 27. Изображения поверхности серебра на диэлектрической подложке (слюда) после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$ ).

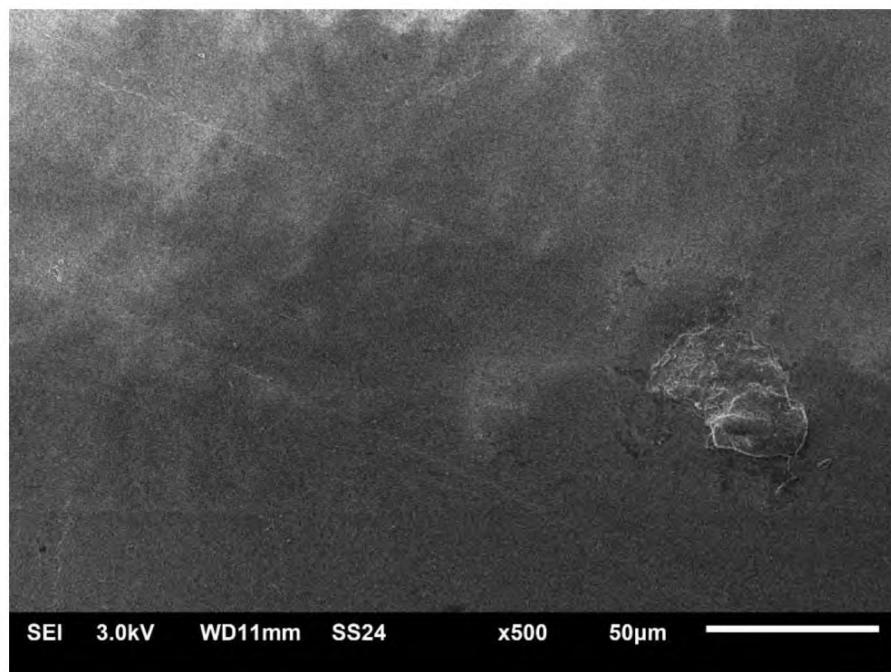


Рис. 28. Изображения поверхности золота на диэлектрической подложке (слюда) после травления, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (режим вторичных электронов, увеличение  $\times 500$  ).

Для напыления покрытий нами использовалась проволока золота и серебра толщиной 0,25 см. С помощью вакуумной установки ВУП-4 на поверхность слюды последовательно произведено напыление покрытий из золота и серебра. Напыление происходило от образца до испарительной лодочки, высота которой до образца слюды составляла 7 см. Было получено два образца с полосовой структурой «золото/слюда-серебро/слюда-слюда». Один из образцов подвергли травлению. Травление слюды проводилось в водном растворе фтороводорода в соотношении 1:1. Время травления составляло 2 секунды. В целях первичного контроля качества покрытий образцы изучались на растровом электронном микроскопе JSM-6610LV (см. рис. 23-28).

В заключение отметим, что рассмотренная методика подготовки образцов (напыление тонких металлических пленок металлов на диэлектрическую подложку) позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе со сканирующим зондовым микроскопом в режиме СТМ.

Результаты исследований опубликованы в работе [144].

## **2.4. О проведении компьютерного эксперимента по моделированию взаимодействия зонда сканирующего микроскопа с образцом и оценка размерного и температурного диапазона для штатного функционирования**

К настоящему времени метод СТМ, в первую очередь, используется как эффективное средство для изучения морфологических характеристик поверхности пленочных структур и материалов, а также позволяет исследовать их физические, химические, биологические и другие свойства с пространственным разрешением вплоть до единиц нанометров (а в некоторых случаях до единиц ангстрем). Таким образом, условия эксплуатации, в частности физические характеристики острия (размер и структура, коэффициент теплового расширения, проводимость) могут существенно влиять на разрешающую способность СТМ и качество визуализации поверхности образца. В связи с этим, моделирование взаимодействия зонда СТМ и образца является важной задачей в целях разработки рекомендаций по технологическому использованию СТМ для применения к конкретным задачам физики и химии поверхности на атомном уровне, изучения трибологических свойств поверхности, а также может быть важным при исследовании биологических структур. Должна приниматься во внимание возможность выхода из строя зонда СТМ, приводящая к искажению визуальной картины поверхности образца и изменению параметров проводимости между образцом и зондом, что существенно ограничивает применение СТМ для изучения больших площадей образца с высоким разрешением для определения геометрических параметров наноструктур, в том числе фрактальных. Исходя из вышеизложенного, можно с уверенностью утверждать, что актуальность моделирования процесса взаимодействия зонда СТМ с поверхностью образца обусловлена высокой значимостью получения точной измерительной информации о геометрических параметрах наноструктур на поверхности образца, которые при наличии именно фрактальных структур могут обладать принципиально новыми физико-химическими свойствами [69,145-147]. В главе изложены вспомогательные, но важные результаты, связанные с пониманием процессов, влияющих на формирование СТМ изображения.

## 2.4.1. О применении потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия между зондом и образцом

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ, посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала [147-149]. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта и его модификации [148-152]. Подобно другим металлическим потенциалам, потенциал Гупта восстановлен в рамках теории функционала плотности по энергии когезии атомов металлического тела и описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности. Отметим также, что в силу нелинейности и многочастичности потенциала Гупта проведение прямых вычислений с его использованием требует слишком больших затрат машинного времени<sup>1</sup>.

Для построения атомистической модели наночастиц диаметра  $D$  был использован следующий апробированный алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами  $90^\circ$ ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

---

<sup>1</sup> Материал, изложенный в данной главе, получен совместно с к. ф.-м. н. Д.Н. Соколовым и результаты были опубликованы, в частности, в работах [153, 154].

Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц, в частности, можно привести пример, когда наблюдаемые наночастицы золота также обладают огранкой [155].

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей  $N$  атомов металла в случае использования потенциала Гупта, дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta^2 \exp\left(-2 \cdot q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (2.4)$$

Как и любой эмпирический потенциал, потенциал Гупта получен путем обработки экспериментальных данных с приведением к удобной математической форме записи. Первый член формулы (2.4) является парным потенциалом отталкивания (описывается суммой Борна – Майера ион-ионного отталкивания, полученного из приращения кинетической энергии электронов проводимости, ограниченных двумя приближающимися ионами [152]), второе слагаемое – потенциалом притяжения. Как видно из (2.4), именно второе слагаемое обуславливает неаддитивность потенциала. Отметим, что вклад, отвечающий притяжению, представляет собой энергию, пропорциональную второму моменту электронной плотности. Это слагаемое квантового происхождения, включающее как раз многочастичное суммирование. В формуле (2.4)  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии,  $r_0$  – параметр кристаллической решётки,  $p, q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T = 0$  К, относящиеся к массивному образцу. Отметим также короткодействующий характер потенциала Гупта, данное свойство, в том числе, может обуславливать специфическое поведение размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик.

## 2.4.2. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования термодинамических и структурных характеристик для ГЦК нанокластеров металлов

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров, содержащих от  $N$  атомов. Для моделирования эволюции нанокластеров при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся ранее (в частности, в [150,153,156,157,158] и построенная на основе алгоритма Метрополиса [159]).

Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В каноническом ансамбле случайное смещение выбранного случайным образом  $i$ -го атома, из некоторого «старого» положения **O** в «новое» **N**, определяется вероятностью перехода

$$\varphi(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_b T)\}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий (2.4), соответствующих двум положениям **O** и **N**. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования  $L$  выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ( $D/L=10$ ). Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум  $10^5$  МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для нагревания, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы (2.4). Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат, для каждого набора параметров проводилась серия расчетов с последующим усреднением результатов.

Все результаты, изложенные в данной работе, получены с применением разработанного нами блока компьютерной программы для компьютерного МК-моделирования нанокластеров, начальная конфигурация представляет собой систему сложной конфигурации для моделирования наноконтактов на примере

зонд – образец. Эта программа была доработана и усовершенствована совместно с Д.Н. Соколовым на базе программы, разработанной ранее П.В. Комаровым, в частности, для проведения исследований, описанных в докторской диссертации [156]. Нами была поставлена задача – разработать более универсальный вариант алгоритма и программы, позволяющий выполнить задачи исследования, поставленные в данной диссертационной работе. Блок-схема алгоритма представлена на рис. 29.

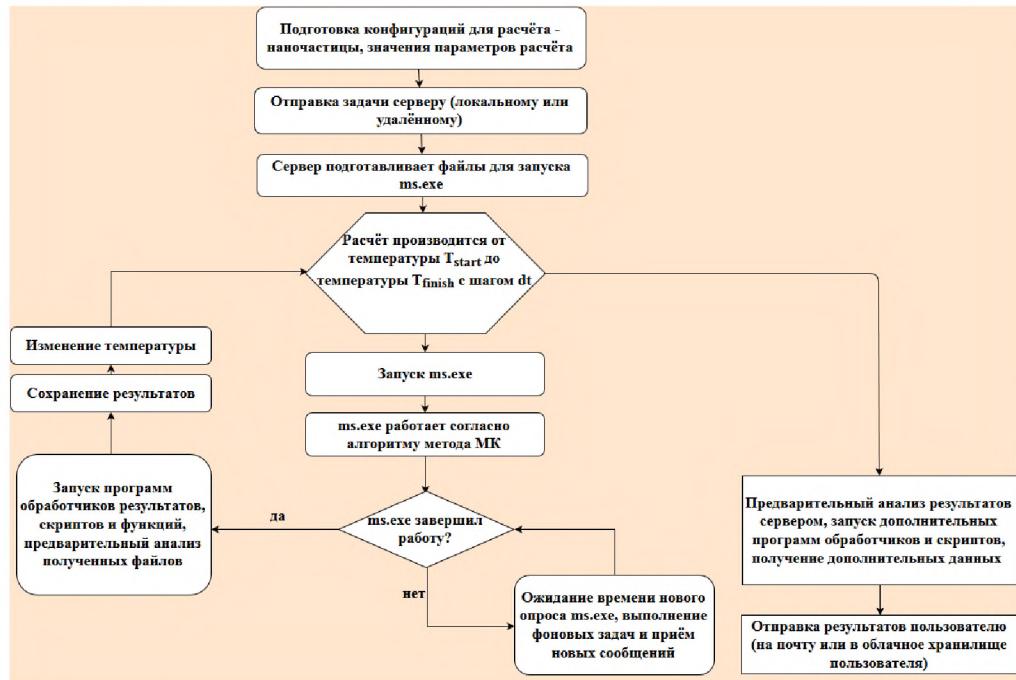


Рис. 29. Блок-схема реализации алгоритма МК – моделирования [160].

Начальная конфигурация объекта строится следующим образом. Пользователь задает геометрические параметры области моделирования, выбирает тип атомов наночастицы, их температуры, а также параметры потенциала взаимодействия. После запуска программы производится уравновешивание системы при заданных исходных условиях и непосредственно процесс моделирования, после чего происходит изменение температуры системы с заданным расчетным шагом. Каждый этап моделирования сопровождается сохранением параметров системы: потенциальной части внутренней энергии, координат атомов и т.д., что в дальнейшем позволяет анализировать результаты моделирования. При этом программа готовит файлы, которые могут быть обработаны с использованием ряда вспомогательных программ.

### **2.4.3. Компьютерное моделирование процесса взаимодействия зонда силового туннельного микроскопа с образцом на примере системы медь (зонд) – золото (образец)**

С помощью СТМ возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомных разрешением. Знание структуры зонда СТМ важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура остряя зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца.

Известно, что существенная часть ошибок измерений нанорельефа поверхности туннельным микроскопом может быть обусловлена особенностями управления движением зонда [161,162,163]. Таким образом, с одной стороны учет геометрии остряя иглы при интерпретации измерений позволяет существенно уменьшить вклад указанных ошибок, с другой стороны уже разработаны запатентованные методы обработки изображений, повышающие уровень соответствия рельефа поверхности физическим условиям сканирования [164].

В связи с вышеизложенным, математическое моделирование изменения формы и размеров остряя в процессе сканирования является актуальным и существует возможность, используя имеющиеся результаты измерений нанорельефа, определять их именно из математической модели процесса сканирования. Влияние на получаемые результаты сканирования может оказывать колебания основания туннельного микроскопа, так и так и колебания подвеса зонда [165]. Однако использование тензоплатформ и лабораторных столов с антивибрационным покрытием к настоящему времени позволяет существенно снизить степень влияние вышеназванных факторов.

Одним из приложений СТМ и спектроскопии является исследование неоднородности электрических свойств образцов сложного состава. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и ВАХ, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности

композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами. Нами ранее [166] было изучено влияния параметров туннельной системы на вид ВАХ на примере модельной системы острье (вольфрам) – образец (золото). После серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия, установлено, что соответствующая одному из первых сканов кривая асимметрична относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится симметричной относительно знака напряжения. Из этого можно сделать вывод, что электронная структура острия изменилась, что может быть объяснено массопереносом с образца на острие. Необходимо отметить, что в наиболее общем случае форма туннельного барьера зависит от работ выхода из материалов образца и острия, приложенного напряжения, расстояния между электродами. Кроме того, необходимо учитывать потенциал сил зеркального изображения. Проведенные ранее расчеты ВАХ показывают, что учет потенциала сил зеркального изображения приводит к различиям не только в значениях туннельного тока, но и в форме кривых [167]. Отметим, что при изменении напряжения между острием и образцом может также происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Джоуля – Ленца, и термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Ноттинггама) [168]. Этот эффект оказывает влияние на ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Кроме того, расчеты [168] подтвердили возможность лавинообразного увеличения тока, приводящего к образованию электрического контакта между острием зонда и поверхностью образца. Характерной особенностью этого процесса является скачкообразное падение сопротивления туннельного промежутка при приложении модифицирующего импульса напряжения. При этом изменение температуры вершины острия может быть не столь велико (порядка 150 K). Необходимо отметить, что, например, для

измерения ВАХ неприемлемо наличие механического контакта между образом и острием или даже частичный перенос вещества острия на образец, однако данная технология может быть использована при реализации поверхностной модификации в нанометровой области образца с использованием СТМ [169-172]. К настоящему времени существует способ получения зондов с заданной электронной структурой при использовании ориентированных монокристаллических игл с заранее известной кристаллографической структурой [173], актуальной задачей является моделирование процессов, происходящих при технологическом использовании зонда.

Как уже отмечалось в пункте 4.2, моделирование взаимодействия острия зонда (медь) с поверхностью образца (золото) в процессе нагревания зонда при прохождении туннельного тока для различных конфигураций острия было произведено методом Монте-Карло (схема Метрополиса [156]).

Для описания взаимодействия использовался многочастичный потенциал Гупта, (как и другие металлические потенциалы, он является многочастичным и зависит от локальной плотности), который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем [151,152]. Потенциал Гупта подробно описан нами в пункте 4.1. В Таблице 1 представлены параметры для системы медь – золото [151,152].

Таблица 1. Параметры потенциала Гупта для системы медь – золото.

Параметры	$Au - Au$	$Cu - Au$	$Cu - Cu$
$\zeta$	1.7900	1.5605	1.2240
$r_0$	2.8840	2.5560	2.5560
$p$	10.229	11.050	10.960
$q$	4.0360	3.0475	2.2780
$A$	0.2061	0.1539	0.0855

Медь выбрана в качестве металла, из которого изготовлен зонд, поскольку параметры потенциала Гупта для системы вольфрам – золото (вольфрамовая

проводка традиционно используется для изготовления зондов в СТМ [173]) в литературе не встречаются, что, по-нашему мнению, не изменит качественно результаты моделирования.

На рис. 30-33 показана эволюция системы острье – образец до и после проведения процесса моделирования для различных конфигураций остряя: стержень и конус, а также для различных расстояний между образцом и острием зонда в начальной конфигурации. Очевидно, что термическое удлинение острия зонда может привести как механическому контакту между образцом и острием (см. рис. 30-32), так и к частичному переносу вещества зонда на образец (случай изображен на рис. 33). Начальная конфигурация соответствует комнатной температуре  $293\text{ K}$ . В моделируемых нами случаях изменение температуры для конфигурации конус составляет  $150\text{ K}$ , а для случая стержня –  $177\text{ K}$ , что находится в хорошем согласии с результатами работы [168].

Отметим, что при исследовании характеристик туннельного контакта металл – металл (в частности, получения ВАХ) необходим тщательный учет параметров, влияющих на туннельный ток, для извлечения информации об электронной структуре образца. Форма и ширина туннельного барьера и их изменение от приложенного напряжения оказывают существенное влияние на получаемые данные. Для анализа экспериментальных данных необходим детальный учет прозрачности туннельного барьера. Причем эффект термического расширения острия оказывает существенное влияние на форму вольт-амперных характеристик системы даже при малых по сравнению с работой выхода напряжениях смещения. В этом случае изменение длины острия происходит в основном за счет термического расширения. При этом было экспериментально установлено [168], что вклад энергии Джоуля – Ленца пренебрежимо мал в сравнении с вкладом энергии Ноттингема. При этом тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, и возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца.

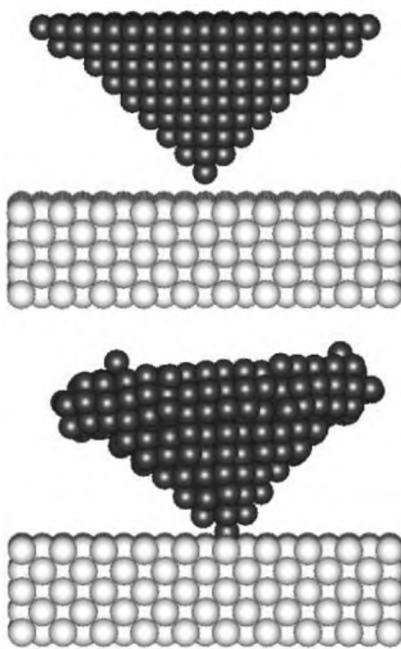


Рис. 30. Система острье – образец до (верхний рисунок) и после проведения (нижний рисунок) процесса моделирования. Конфигурация зонда – конус. Расстояние между образцом и острием в начальной конфигурации составляет 0,1 нм.

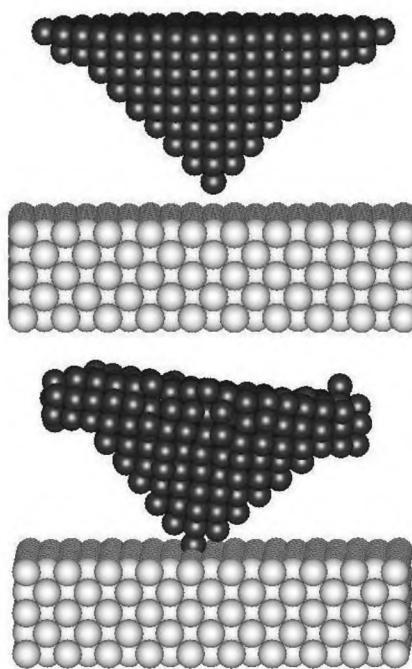


Рис. 31. Система острье – образец до (верхний рисунок) и после проведения (нижний рисунок) процесса моделирования. Конфигурация зонда – конус. Расстояние между образцом и острием в начальной конфигурации составляет 0,15 нм.

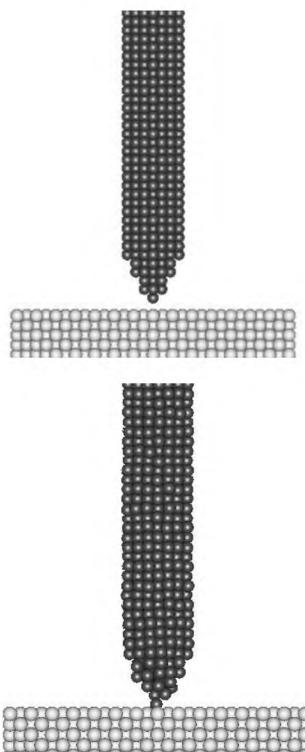


Рис. 32. Система острье – образец до (верхний рисунок) и после проведения (нижний рисунок) процесса моделирования. Конфигурация зонда – стержень. Расстояние между образцом и острием в начальной конфигурации составляет 0,1 нм.

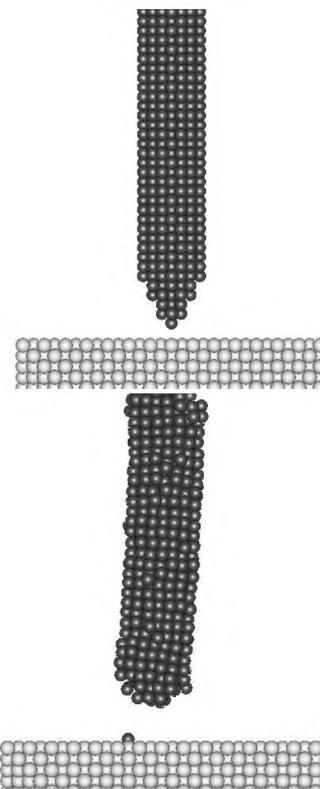


Рис. 33. Система острье – образец до (верхний рисунок) и после проведения (нижний рисунок) процесса моделирования. Конфигурация зонда – стержень. Расстояние между образцом и острием в начальной конфигурации составляет 0,15 нм.

Доказательством этого служит проведенное нами моделирование взаимодействия острия зонда с поверхностью образца в процессе нагревания зонда при прохождении туннельного тока. Величина термического удлинения острия и его деформация при нагреве иглы током, протекающим в системе острие – образец, определяется материалом, из которого оно изготовлено. Несмотря на тот факт, что процесс образованияnanoструктур на поверхности образца носит вероятностный характер и зависит от амплитуды импульса напряжения (и соответственно величины термического расширения зонда), данная технология может быть использована в нанолитографии [174]. Необходимо отметить, что для измерения ВАХ неприемлемо наличие механического контакта между образом и острием или даже частичный перенос вещества острия (см. нижнюю картинку на рис. 33 после проведения процесса моделирования) на образец, однако данная технология может быть использована при реализации поверхностной модификации в нанометровой области образца с использованием СТМ [169].

Заметим, что и для использования АСМ также актуальной проблемой является учет влияния на картину взаимодействия как возможного контактного взаимодействия зонда АСМ и образца, так и размерных поверхностных эффектов, связанных с его формой. Так, в работе [175] было проведено компьютерное моделирование контактного взаимодействия зонда АСМ с поверхностью нелинейно-упругого полимерного материала. Показано, что геометрия зонда, а также расстояние между его вершиной и поверхностью образца являются ключевым фактором, определяющим межмолекулярные и поверхностные силы взаимодействия.

#### 2.4.4. Оценка размерного и температурного интервала штатного функционирования сканирующего туннельного микроскопа для изучения отдельных участков поверхности

Результаты, представляемые в данном пункте диссертации, опубликованы нами в работах [153,154,176,177]. На рис. 34 соответственно представлены размерные зависимости относительного понижения температуры плавления  $\Delta T(r) = T_m^\infty - T_m(r)$  ( $T_m^\infty$  – макроскопическое значение температуры плавления), полученные на основе анализа калорических кривых потенциальной части внутренней энергии для нанокластеров золота и меди различного размера.

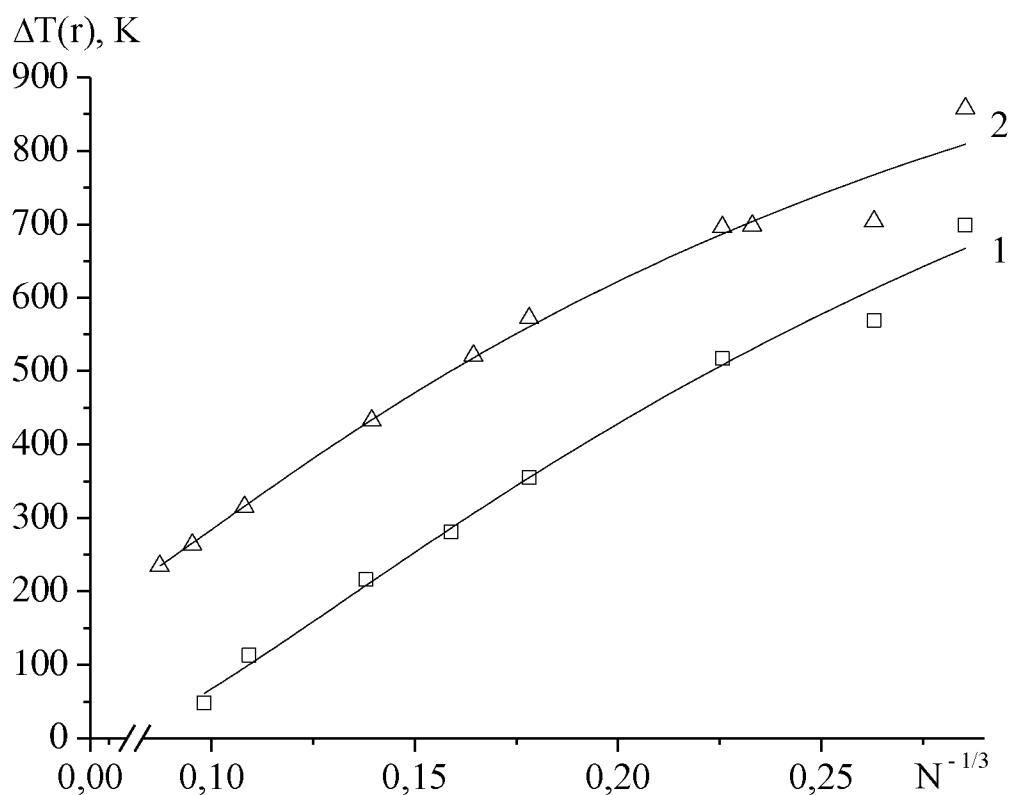


Рис. 34. Размерные зависимости  $\Delta T(r)$  для нанокластеров золота (кривая 1), меди (кривая 2). Макроскопические значения температур плавления  $T_{Au}^\infty = 1337K$ ,  $T_{Cu}^\infty = 1356K$  взяты из [178].

Выбор аргумента  $N^{-1/3}$  (или фактически соответствует  $R_c^{-1}$ ) связан с тем, что согласно, например, данным работы [179,180] соответствующие размерные

зависимости температуры плавления могут иметь нелинейный характер при рассмотрении зависимостей типа  $T_m(N^{-1/3})$ , в то время как формула Томсона [181] предсказывает линейную зависимость.

Заметим, что представленные на рис. 34 зависимости позволяют сделать вывод о существенном изменении угла наклона при  $N^{1/3} > 5$ , что по размерам системы фактически соответствует размеру острия зонда, что на качественном уровне подтверждает концепцию возможного лавинообразного процесса термического расширения, приводящего к переносу вещества зонда на образец и наоборот.

Особый интерес представляет собой исследование удельной избыточной поверхностной энергии: размерный эффект в данном случае также может влиять на возможность взаимодействия вещества зонда и образца (коалесценция, физический перенос вещества от зонда на образец). На основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов находящихся в массивной фазе, была рассчитана избыточная энергия  $\Psi$  изучаемых систем. Согласно [182], для кластера, состоящего из  $N$  атомов, избыточная энергия  $\Psi$  может быть рассчитана по формуле

$$\Psi = U_c(N) - U_{tot}, \quad (2.6)$$

где  $U_c(N)$  – полная энергия кластера, состоящего из  $N$  атомов,  $U_{tot}$  – энергия того же числа атомов в фазе сравнения, в качестве которой в данном случае может рассматриваться массивная металлическая фаза ( $U_{tot} = NU_1$ ,  $U_1$  – энергия в расчете на один атом массивной фазы). Для расчетов по формуле (2.6) в качестве  $U_c(N)$  была использована средняя энергия равновесного состояния системы. Чтобы определить значение  $U_{tot}$ , мы использовали среднюю энергию атомов кластера, находящихся в центре моделированной частицы. Конкретизация радиуса малого объекта позволяет ввести в рассмотрение удельную избыточную поверхностную энергию  $\varepsilon(R) = \Psi / 4\pi R^2$  (соответствующие размерные зависимости для нанокластеров золота, меди и алюминия представлены на рис. 35), которая при

0 K для эквимолекулярной разделяющей поверхности будет совпадать с энергетическим поверхностным натяжением  $\gamma(R)$ , определяемым как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной поверхности. Интересно, что в данном случае именно для меди (материал зонда) размерный эффект для удельной избыточной поверхностной энергии в области до 1 нм достаточно сильно выражен, что также может служить причиной разрушения зонда в процессе взаимодействия с образцом; знание температурных производных для удельной избыточной поверхностной энергии позволяет прогнозировать ее значения в размерном и температурном интервале, соответствующем выбранному технологическому режиму.

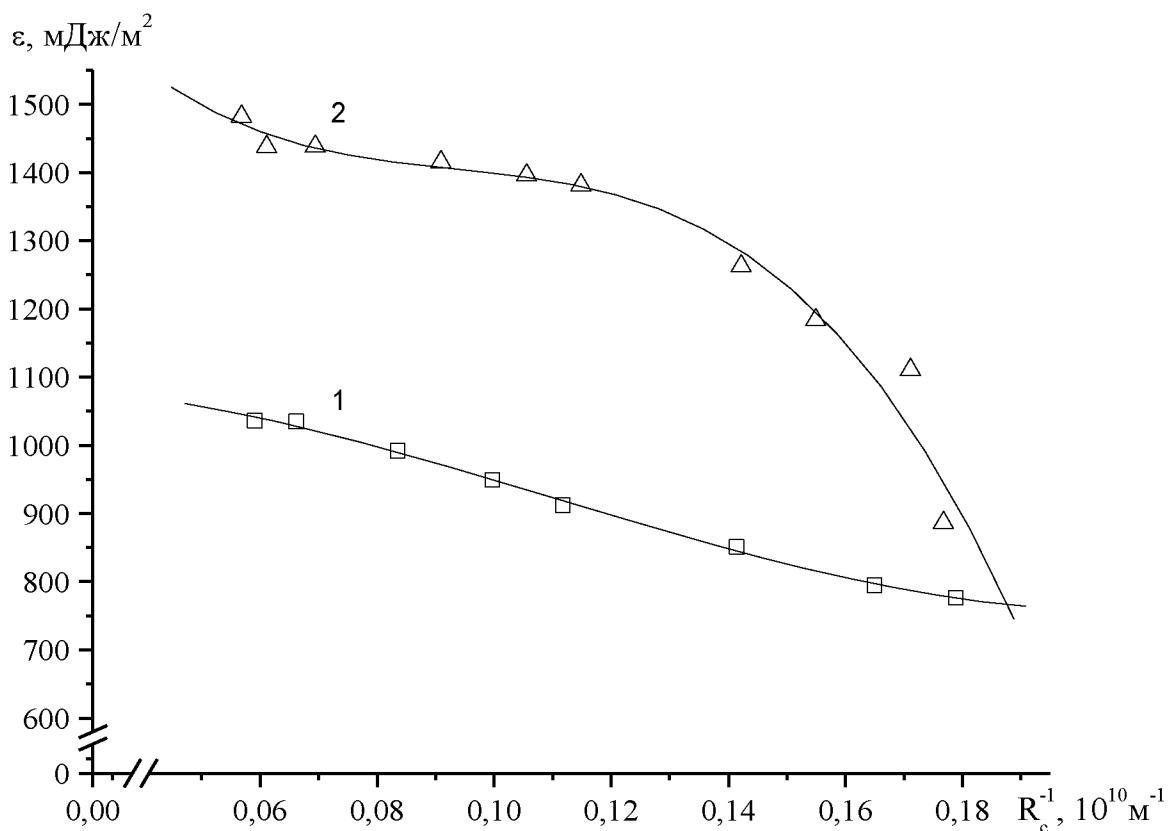


Рис. 35. Размерная зависимость удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров золота (кривая 1), меди (кривая 2) при температуре  $T = 586 K$ . Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных. Экспериментальные данные  $\varepsilon_{Au}^{bulk} = 1419 \text{ мДж/м}^2$ ,  $\varepsilon_{Cu}^{bulk} = 1791 \text{ мДж/м}^2$  [183,184].

Координата  $R_c^{-1}$  выбрана по причине того, что удельная избыточная поверхностная энергия, связанная с поверхностным натяжением, которое в таких

координатах является линейной функцией согласно формуле Толмена [185].

Исследования размерных зависимостей относительного понижения температуры плавления находят свое практическое применение в процессах как спонтанной коалесценции [186], так и технологической нанопайки [187] (процессы, лежащие в основе нанопайки, растекание и кристаллизация малых капель представляют интерес и для молекулярной электроники, а также для технологии нанокомпозиционных материалов), а исследование размерных зависимостей удельной избыточной поверхностной энергии позволяет, в частности, исследовать условия механической стабильности наночастиц [188]. Важным технологическим аспектом необходимости учета размерных зависимостей термодинамических характеристик (например, удельной избыточной поверхностной энергии) является возможность их влияния на прецизионные измерения, например, в туннельной микроскопии. В частности, с использованием СТМ возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомных разрешением.

Как мы уже отмечали выше, по-видимому, результаты работы [10] по моделированию методом Монте-Карло эволюции сферической нанометровой конфигурации, помещённой между поверхностью твердого тела, можно считать пионерскими. В частности, для описания взаимодействия подложки использовался приведенный потенциал Леннард-Джонса, с параметрами для оценки значений  $\varepsilon_{sl}$  и  $a_{sl}$  согласно правилу смещения Лоренца – Бертло:  $\varepsilon_{sl} = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_l}$ ,  $a_{sl} = (a_s + a_l)/2$ . В качестве острия выступала цепочка из 11 атомов, основными параметрами нанометровой конфигурации были приведенная плотность  $n_l^* = 0,9$  и радиус нанометровой конфигурации  $R_0$ . При этом предполагалось, что в начальный момент моделирования острие и микрокапля не только соприкасаются, но и острие частично погружено в нее. Результаты, изложенные в [10], предсказывают возможность частичного переноса микрокапли на подложку твердого тела при  $R_0 \leq 1,9a_l$  и образования высокоупорядоченной моно- или бимолекулярной островковой пленки (примерно в половине случаев из

серии моделирования целостность микрокапли нарушается). При этом отмечено, что острие может служить деструктивным для микрокапли фактором (в отдельных случаях при  $R_0 \approx 1,5a_l$  исходная нанометровая конфигурация практически сразу хаотически распадается), так и способствовать компактности контакта между микрокаплей и подложкой, т.е. препятствовать ее растеканию. Таким образом, результаты проведенных нами исследований тем же методом (методом Монте-Карло), но с использованием многочастичного потенциала Гупта для реальных систем коррелируют на качественном уровне с результатами работы [10], имеющей при этом ряд существенных недостатков, в частности по конфигурации исследованной системы и описанию межмолекулярного взаимодействия в ней.

В заключение необходимо отметить, что при моделировании наночастиц металлов в различных технологических процессах должны учитываться температурные режимы функционирования рабочих элементов, их поверхностные характеристики, возможность возникновения спонтанных процессов, в частности коалесценции. Отметим также, что описанные выше эффекты не только могут влиять на протекание спонтанных процессов (коалесценции) при формировании отдельных функциональных элементов, используемых в частности, в наноэлектронике, но и приводить к искажениям в измеряемых величинах, что подтверждается на примере экспериментальных исследованиях с помощью СТМ [166,167,171,172]. Теоретические результаты нашей работы [176], теоретические результаты и данные, полученные в результате моделирования двумя альтернативными подходами: методом Монте-Карло и методом молекулярной динамики (сотрудниками научной группы проф. В.М. Самсонова [150,157,187-191]), а также результаты экспериментальных работ [192,193], посвященных исследованию плавления наночастиц золота и меди, подтверждают возможность описанного в данной главе поведения острия и образца в СТМ экспериментах.

Для сложного рельефа поверхности результаты, полученные в процессе моделирования доложены в работе [194].

Таким образом, обобщая результаты, изложенные в п. 2.4., можно сделать сформулировать следующие выводы:

1. Методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта проведено моделирование взаимодействия системы зонд (медь) – образец (золото) при термическом расширении в зависимости от расстояния между ними. Моделирование проведено для двух конфигураций острия: стержень и конус;
2. Установлено, что тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, и возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца. В моделируемых нами случаях изменение температуры для конфигурации конус составляет  $150K$ , а для случая стержня –  $177K$ , что находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими оценками;
3. Проведена оценка размерного и температурного интервалов штатного функционирования сканирующего туннельного микроскопа для изучения отдельных участков поверхности. На примере наночастиц золота и меди различного размера установлено, что размерное изменение температуры плавления может достигать  $400–900K$  (при увеличении размера системы в координатах  $N^{-1/3}$  с  $0,1$  до  $0,27$ ), при этом удельная избыточная поверхностная энергия изменяется на  $300–500$  мДж/м<sup>2</sup> (при увеличении размера системы в координатах  $R_c^{-1}$  с  $0,06 \cdot 10^{10}$  м<sup>-1</sup> до  $0,18 \cdot 10^{10}$  м<sup>-1</sup>).

### **Глава 3. Исследование морфологии рельефа, фрактальных свойств поверхности и электрических характеристик контакта зонд-образец для наноразмерных металлических пленок на диэлектрических подложках методом сканирующей туннельной микроскопии**

Физически адекватная конфигурация электронной схемы сканирующего туннельного микроскопа играет важную и во многом определяющую роль в формировании изображений поверхности с разрешением атомного масштаба. Апробация устройства при туннельном контакте между сканирующим зондом и образцом может привести как к исследованию исходной поверхности, так и к ее механическому нарушению, а в некоторых случаях является методикой целенаправленного переноса одного или группы атомов [195]. Таким образом, использование моделирование электрических характеристик туннельного перехода делает тестирование электронной схемы более надежным и увеличивает повторяемость результатов.

В работе [196] описан теоретический подход, позволяющий правильно подобрать схему электронных компонентов, который используется своего рода как симулятор туннельного контакта. Кроме того, в целях практического использования предлагаемого симулятора и его применение в метрологическом плане подробно описана структура (электронная схема) сканирующего туннельного микроскопа.

В ряде монографий и диссертаций зарубежных авторов (отметим в частности [197]) исследование ВАХ контакта зонд-образец (есть даже специальный термин *tip spectroscopy*) предваряют и являются необходимым для получения достаточного разрешения при изучении поверхности, оценки влияния шумов и настройки соответствующих фильтров в СТМ.

### **3.1. Исследование морфологии рельефа и фрактальных свойств образца «золото на слюде»**

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях, далеких от равновесного состояния и на основе самоорганизации. Свойства этих пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Получать такие пленки можно различными способами, главное требование – технологический процесс должен осуществляться в условиях, далеких от равновесия. Для обеспечения неравновесных условий при получении пленок на практике используется, во-первых, специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе и с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [198]. Во-вторых, исследуется возможность влияния на структуру получаемых пленок с помощью различных температурных режимов на поверхности подложки. Оба подхода оказываются достаточно эффективными для получения наноразмерных пленок с фрактальной структурой. Необходимо отметить существующую зависимость между структурой и морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, а также другими физическими характеристиками, в частности электрическими свойствами, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами.

В данной главе представлены результаты, полученные на СТМ. Нами было проведено комплексное исследование нанопокрытий «золото/слюда», «серебро/слюда», «хром на слюде». Методика подготовки образов изложена в работе [144].

Слюда – минерал, который является типичным представителем силикатов, характеризует крайне совершенной спайностью, со слоистой структурой (легко

делится на очень тонкие листочки). Основой строения этой структуры являются два элемента: кремнекислородные тетраэдры и алюмогидроксильные октаэдры. Каждый из них, соединяясь с однотипными элементами, создает свои элементарные слои-сетки: триоктаэдрические и диоктаэдрические, обусловленные параллельным расположением. Слюды по составу – сложные слоистые алюмосиликаты, в тонких пластинках – прозрачны. По своим физическим свойствам и морфологии слюды очень близки между собой. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, образуют пластичные и таблитчатые агрегаты, каждая табличка которых имеет гексагональный облик. Слюды представляют важную составную часть многих горных пород (гранита, гнейса, сланцев) и продуктов их выветривания (песка, глины). Обладают хорошей огнестойкостью, электроизолирующими свойствами, а также могут применяться как заменитель стекла.

Как уже отмечалось, одним из недостатков сканирующего туннельного микроскопа является ограничение на проводимость образцов. Так как слюда – это хороший изолятор, то получение адекватных результатов морфологии поверхности образца в данном случае невозможно. Эта проблема решается с помощью технологии вакуумного напыления. Технология напыления основана на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на поверхность образцов и их конденсации в условиях вакуума ( $10^{-1}$ – $10^{-7}$  Па). Процесс включает несколько стадий: переход напыляемого вещества или материала из конденсированной фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к поверхности изделия, конденсацию их на поверхность, образование и рост зародышей, формирование пленки.

Принципиально возможны и реализуются на практике два механизма конденсации молекулярных пучков испарённых веществ на различных подложках – пар – кристалл (ПК) и пар – жидкость – кристалл (ПЖК). Если реализуется механизм ПК, то частицы, конденсирующиеся на начальных стадиях испарения навески, имеют кристаллическое строение, и в дальнейшем формируется только кристаллическая плёнка. Механизм ПЖК проявляется в том, что образование

конденсированной фазы на подложке начинается с появления на подложке жидкой фазы в виде капель, которые длительное время существуют на подложке, после чего начинается процесс кристаллизации. Механизмы кристаллизации определяют различные характеры формирования и роста плёнки из паровой фазы, что в конечном счете определяет свойства плёнок [199]. Схематически механизмы конденсации ПК и ПЖК показаны на рис. 36.

Если конденсируемые атомы связаны с собой сильнее, чем с поверхностью нейтральной подложки, они свободно и достаточно интенсивно мигрируют с её поверхности. При достаточно высокой плотности потока испаряемого вещества на поверхности подложки образуются зародыши кристаллической фазы или жидкой конденсированной фазы, которые сначала разрастаются в двух (рис. 36, б, стадия 3), а затем и в трёх направлениях. Если же силы взаимной связи атомов или молекул конденсирующегося вещества меньше сил их связи с подложкой, резко возрастает влияние кинетических параметров подложки на процесс формирования плёнки по механизму ПК.

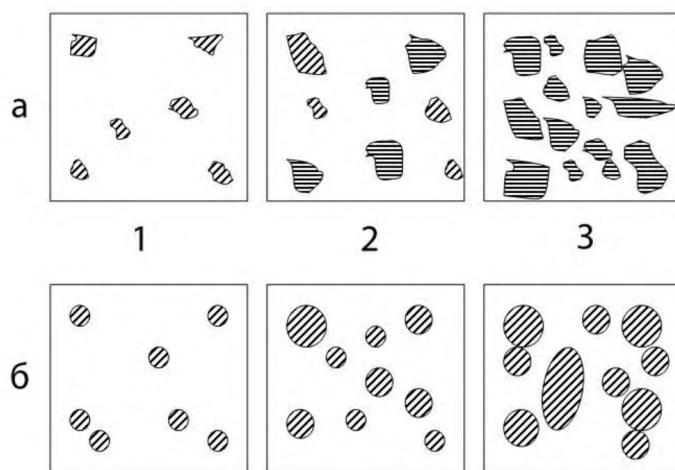


Рис. 36. Схемы начальных стадий 1, 2, 3 роста конденсированной плёнки по механизмам конденсации ПК (а) и ПЖК (б).

Для напыления золота на наш образец слюды наиболее оптимальным является механизм ПК (пар – кристалл) [200], что справедливо для других используемых нами образцов (серебро, хром). Данная процедура, во-первых, увеличит проводимость образца, что даст возможность исследовать его на СТМ, а

во-вторых, предотвратит появление окисла на поверхности, что даст хорошую повторяемость результатов с минимальным количеством паразитных артефактов.

При сканировании образца были использованы следующие параметры:

- ✓ напряжение и ток сканирования  $U=0,5$  В,  $I=0,5$  нА;
- ✓ разрешение  $128\times128$ ;
- ✓ R-канал рельефа и сканирование по постоянному току;
- ✓ выделение максимального поля;
- ✓ количество измерений в точке – 1 раз;
- ✓ время ожидания в точке  $\sim 25\times100$  мкс.

На рис. 37–40 приведены результаты сканирования различных областей образца «золото на слюде» с различным масштабом. При анализе поверхности подложки на наноуровне установлено, что ее структурные образования расположены равномерно по всей поверхности подложки и имеют размеры значительно меньше нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся кnanoструктурным образованиям (характерный размер порядка 40 нм). Толщина пленки резко различна. На поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По нашим оценкам, глубина впадин лежит в пределах 30 нм, а высота пиков не превышает 60 нм. Данные образцы были предоставлены ЗАО «Концерн «Наноиндустрия».

Метод напыления в вакууме позволяет создать общую структурную модель проводящих покрытий, с помощью которой можно будет направленно создавать пленки с заданным комплексом свойств, а также разрабатывать новые методы нанесения золота на различные поверхности. Использование методов тунNELьной микроскопии позволяет изучать свойства поверхностей, полученных с помощью вакуумного напыления, в частности структуру покрытий. Отметим также, что в настоящее время метод тунNELьной микроскопии находит все более широкое применение для определения линейных размеров микронных и наноразмерных структур, которые применяются в производстве элементной базы современной электроники [201-204], а также является одним из тестовых методов качества поверхности образцов.

С практической точки зрения, кроме высокой точности при получении трехмерных изображений поверхности, главным достоинством туннельной микроскопии является возможность оперативного контроля изделий без их разрушения, поскольку измерения не требуют специальной подготовки образца и могут проводиться в воздухе, или какой-либо другой среде, в течение нескольких минут. Контроль геометрических параметров наночастиц с размерами до 100 нм имеет большое значение для обеспечения определенных свойств кластерных материалов на их основе. При использовании сканирующего туннельного микроскопа для такого контроля необходимо существенное повышение требований к его характеристикам, что обусловлено прежде всего массовым характером производимых измерений.

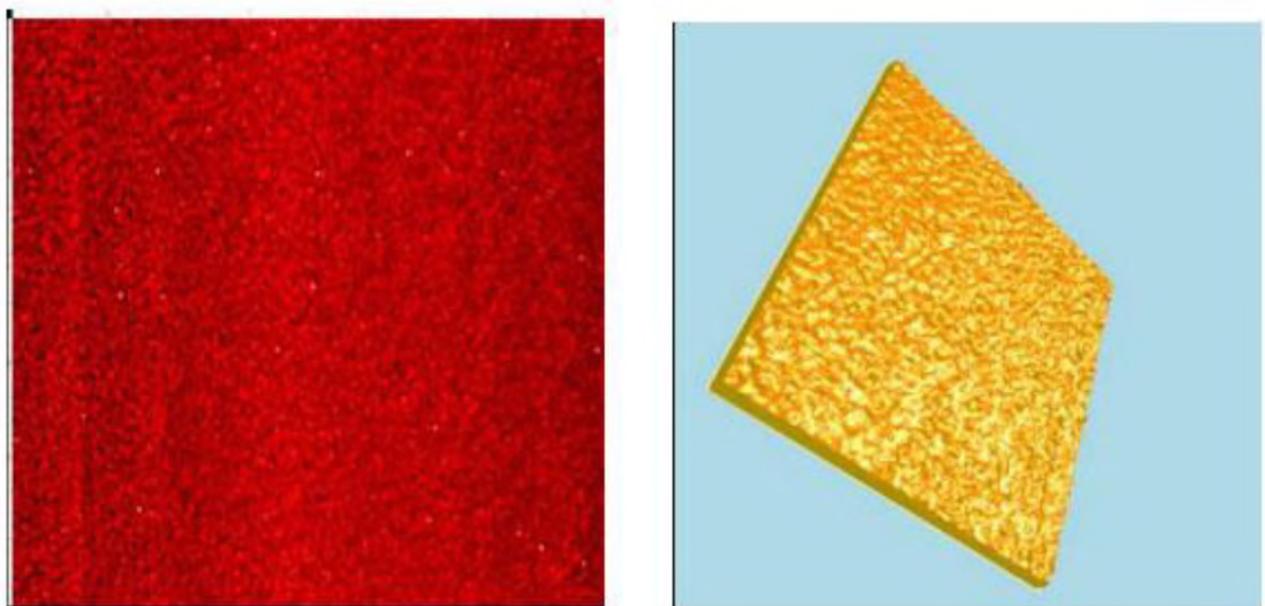


Рис. 37. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования  $1,23 \times 1,23 \text{ мкм}^2$ ).

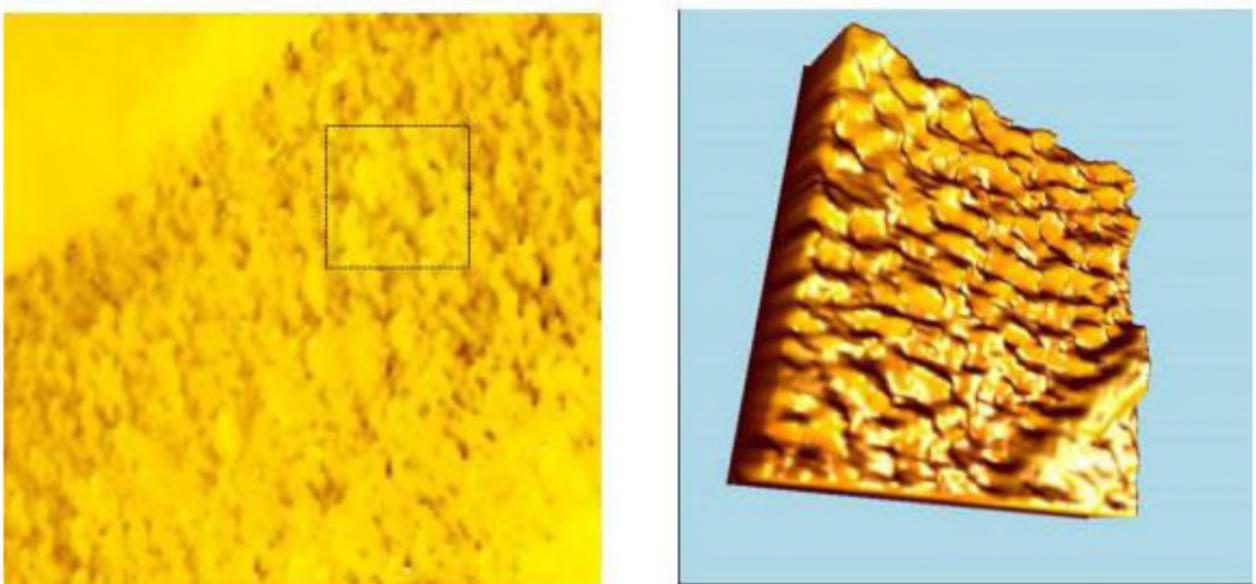


Рис. 38. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования  $0,78 \times 0,78 \text{ мкм}^2$ ).

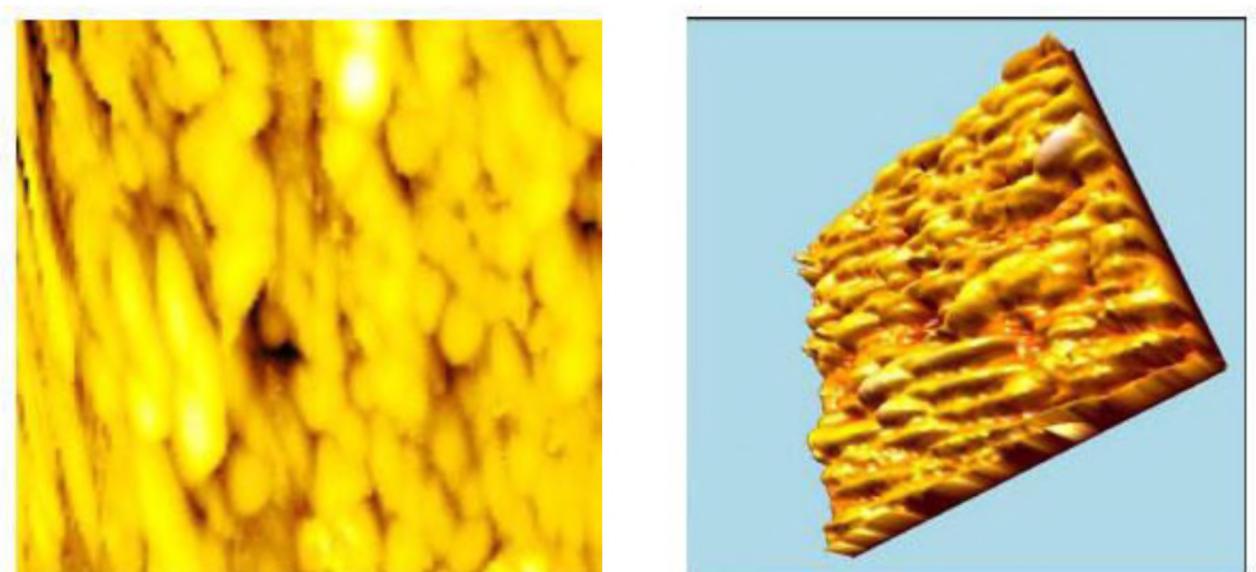


Рис. 39. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования  $0,19 \times 0,19 \text{ мкм}^2$ ).

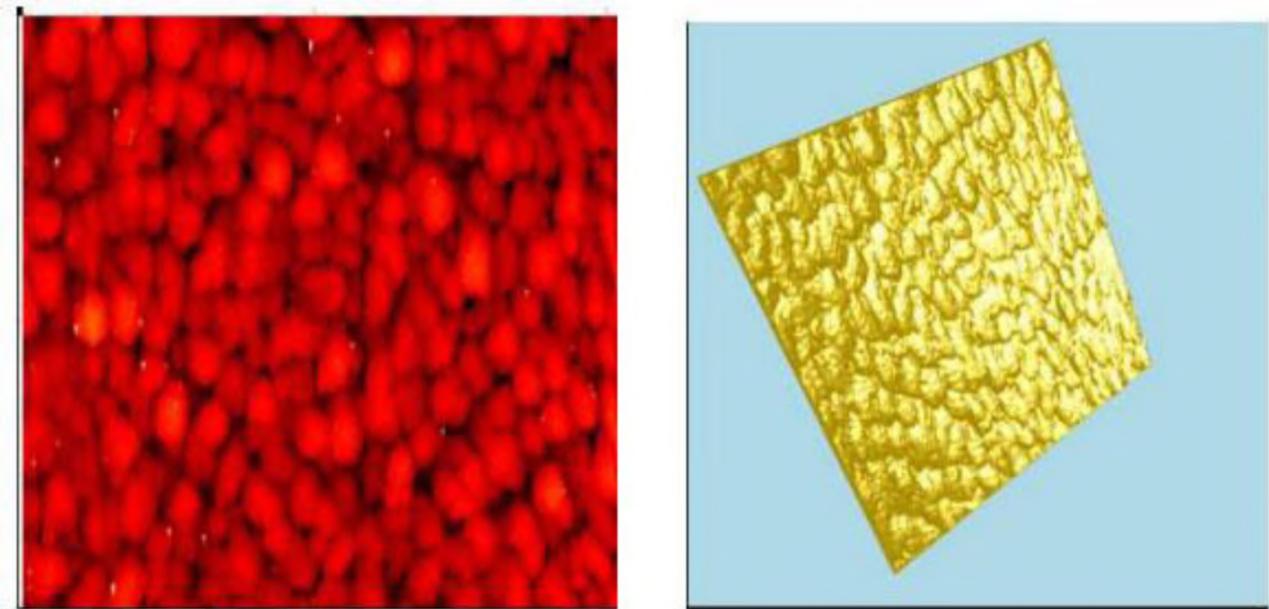


Рис. 40. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования  $0,2 \times 0,2 \text{ мкм}^2$ ).

Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок, являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки. Нами было установлено, что наnanoуровне структурные образования нанопокрытия золота на диэлектрической подложке (слюде) могут быть расположены равномерно и иметь размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся кnanoструктурным образованиям (характерный размер порядка 40 нм). При этом толщина пленки варьируется в широких пределах: на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. Однако отдельные участки образца представляют собой достаточно ровные «плато», когда разница высот между пиками и впадинами составляет менее 10 нм (см. рис. 41). Очевидно, что исследование именно таких структурных элементов нанопокрытия представляет интерес с точки зрения обнаружения фрактальной структуры [205,206], изучения размерных эффектов отдельных структурных элементов нанопокрытия при изменении внешних факторов (способность к

коалесценции, поверхностные свойства, температура плавления и т.д.), а также имеет ярко выраженный технологический интерес [207].

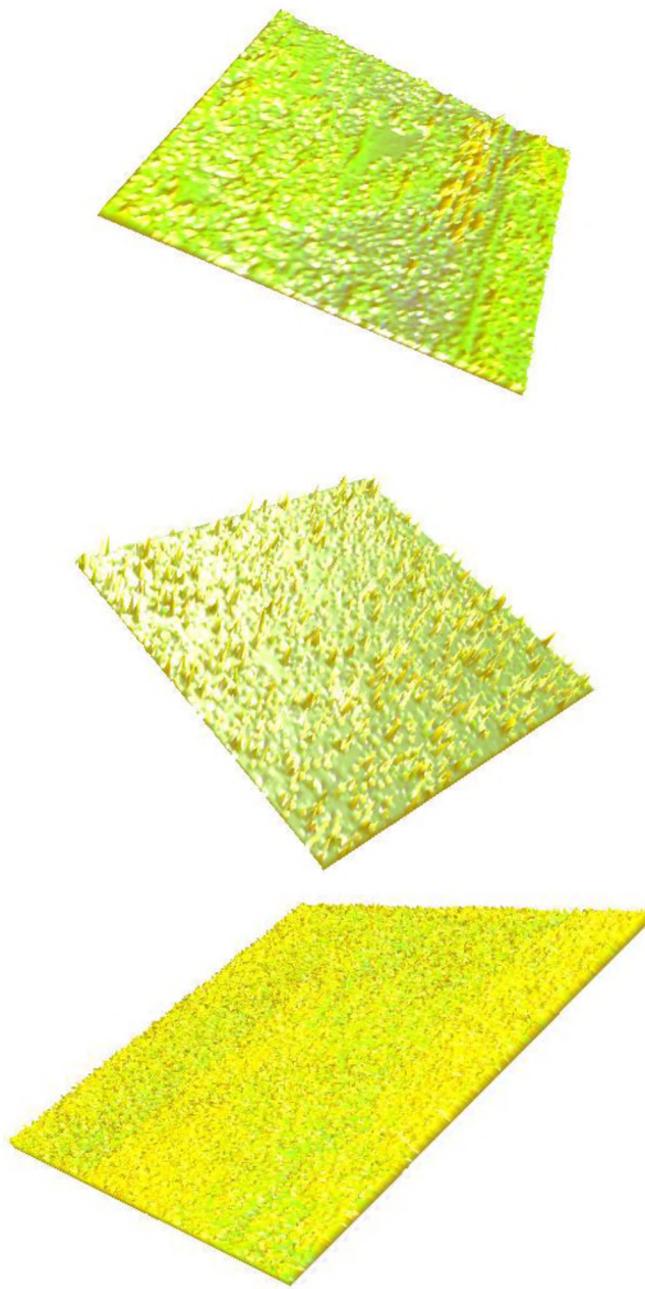


Рис. 41. 3D изображения нанопленок золота на диэлектрической подложке (слюде), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ: верхний рисунок ( $2,5 \times 2,5$  мкм $^2$ ) и средний рисунок ( $0,5 \times 0,5$  мкм $^2$ ) – нанопокрытие с ярко выраженным рельефом, нижний рисунок – рельеф типа «плато» ( $2,3 \times 2,3$  мкм $^2$ ).

В дальнейшем нами напыление металлического слоя образцов производилось с помощью установки ВУП-4 при давлении воздуха в вакуумной

камере  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Образец в виде слоя слюды с характерным размером 2 см помещался на расстоянии 7 см от вольфрамовой спирали из девяти витков, внутри которой помещалась металлическая проволока диаметром 0,25 см и длиной 7 мм. Предварительный постепенный нагрев спирали и образца осуществлялся в течение 4–6 секунд, а процесс испарения – в течение 3 секунд. Максимальная сила тока, протекающего по спирали на основном этапе испарения напыляемых металлов, составляла 22 А.

Размер изображения образца «золото на слюде» порядка половины микрометра, изменения по Z составили 5,17 нм (см. рис. 42). Сканирование производилось на туннельном микроскопе в режиме постоянной высоты.

Для оценки напыления нами были построены профили поверхности (см. рис. 43). В расчёт были приняты профили вдоль главной (черная линия на рисунке) и побочной (красная линия на рисунке) диагоналей, а также профили, проведённые перпендикулярно к краям рисунка через его центр. Проанализировав шероховатость поверхности, мы пришли к выводу, что центр области сканирования имеет ярко выраженный пик, что может говорить о локации оседающих частиц с пучка при напылении в этом месте (данний результат воспроизводим).

Также заметны часто повторяющиеся скопления частиц порядка 50–70 нм, что может говорить о довольно высокой скорости напыления и наличия своеобразных «центров конденсации», которые, в свою очередь, могут быть центрами роста/зарождения фрактальных структур. Из рисунка видно, что разница высот между подобными скоплениями составляет порядка 1 нм. Также для оценки поверхности нами построена гистограмма появления пиков, из которой следует, что наибольшая часть пиков приходится на  $-0,4 \div +0,4$  нм. Можно сделать вывод о том, что в целом поверхность достаточно однородна – типа «плато» (см. рис. 44).

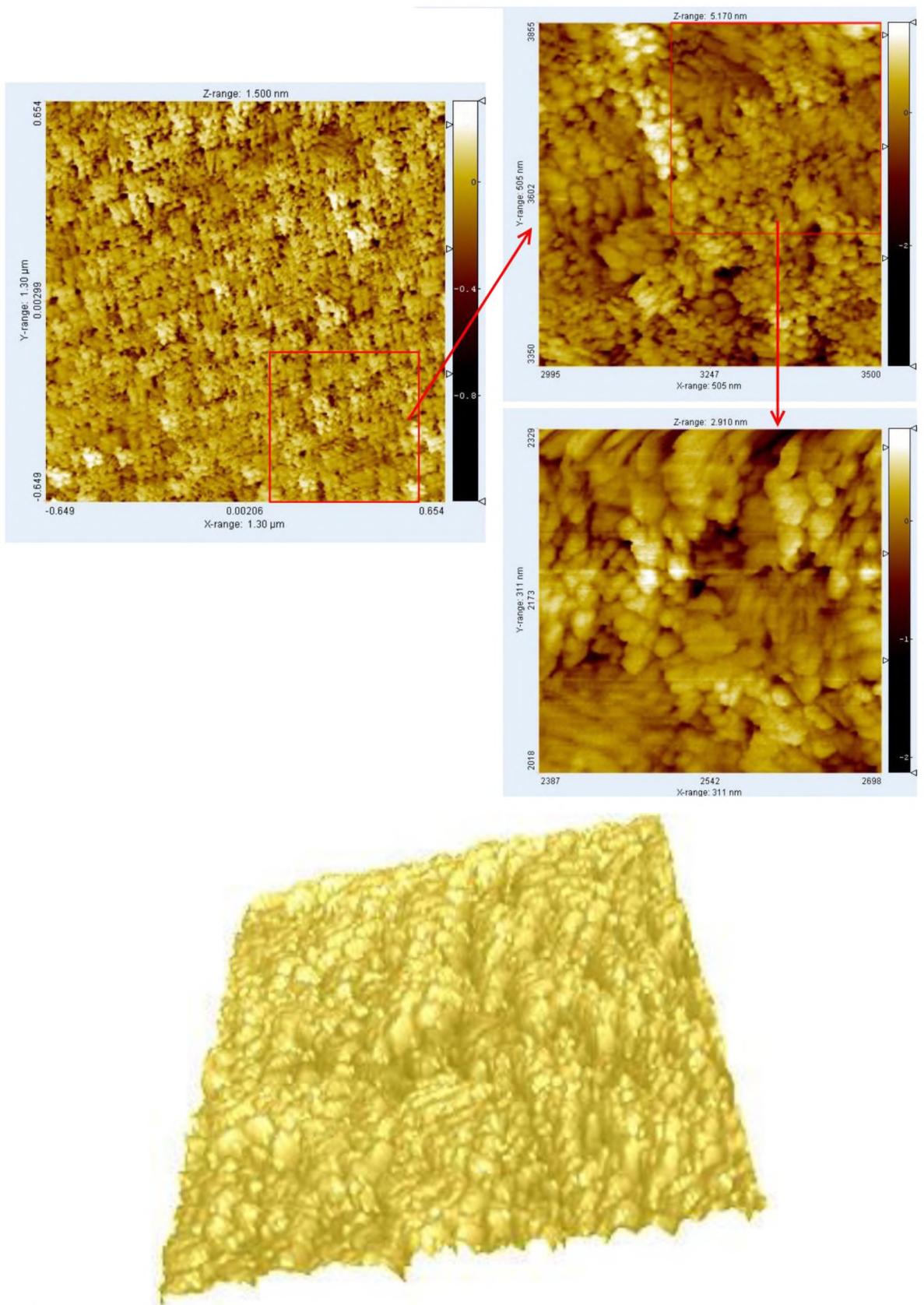


Рис. 42. Изображение поверхности в различных масштабах (верхний рисунок) и 3D изображение нанопокрытия (нижний рисунок, размер области сканирования  $490 \times 490 \text{ нм}^2$ ) образца «золото на слюде», полученное с помощью туннельного микроскопа.

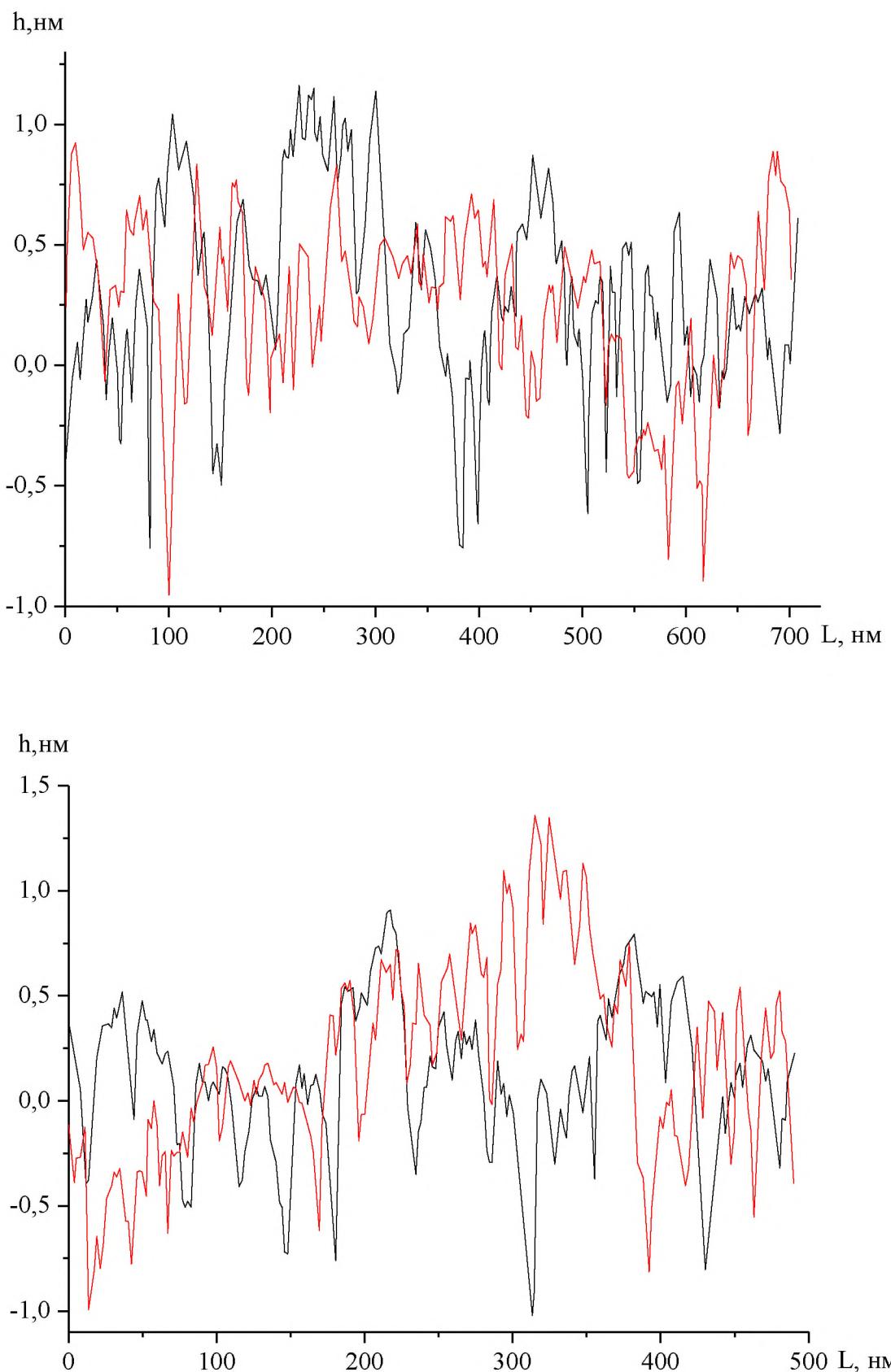


Рис. 43. Профили поверхности образца «золото на слюде» по направлению диагоналей (верхний рисунок) и перпендикуляров, проведённых через центр изображения (нижний рисунок).

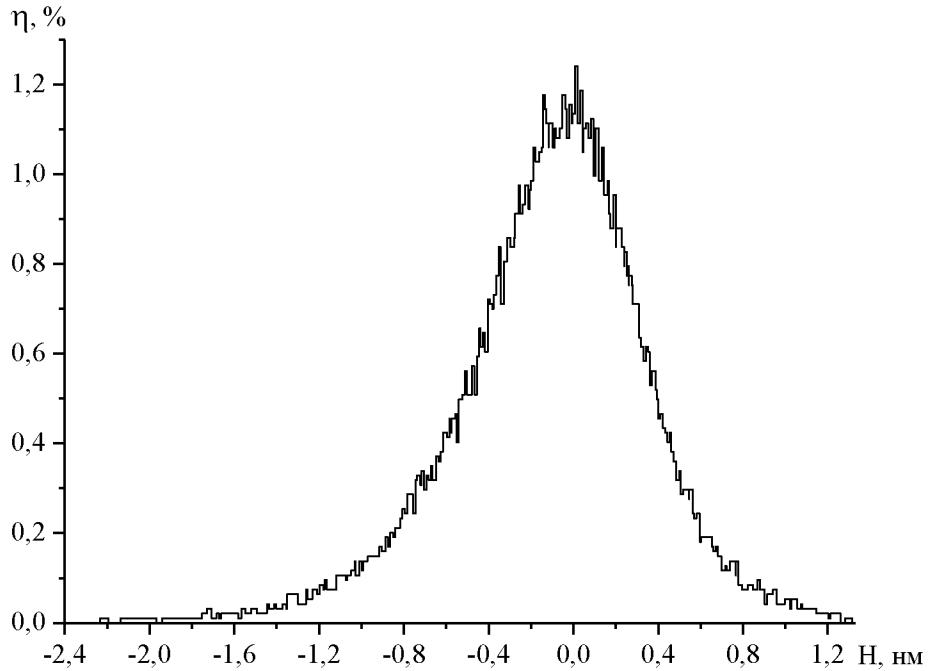


Рис. 44. Гистограмма появления пиков на поверхности «золото на слюде».

Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [25]. При этом ряд теоретических и экспериментальных исследований по изучению физических свойств поверхностей с различной геометрией шероховатости, включая сложные фрактальные системы, показывает, что сильно флюктуирующие поля в масштабно-самоподобных объектах (например, фрактальные кластеры наночастиц благородных металлов) могут значительно превышать внешнее возбуждающее поле [208], а значит, влиять на свойства самой поверхности. Поэтому возникает необходимость в детальном изучении фрактальной структуры кластеров, а также ее влияния на физические свойства этих поверхностей.

В основу фрактального анализа микроструктур изучаемых объектов была положена процедура представления их плоских электронных изображений в виде конечного дискретного множества простых элементов. Кроме того, учитывалось изменение рельефа поверхности. Анализ изображений проводился по методике,

изложенной в работах [29,209]. В работе [209] для расчета фрактальной размерности кластеров, образующихся в процессе роста пленок при различных температурах подложки и скорости напыления золота, полученные АСМ изображения морфологии поверхности покрывались двухмерной решеткой аналогичной размерности. При этом поверхность представлялась в виде системы двух уровней: нижнего («пусто») и верхнего («занято»). Ячейка решетки считается занятой, если высота в соответствующей точке снимка больше среднего значения, в противном случае ячейка решетки считается свободной. Занятые ячейки либо изолированы друг от друга, либо образуют группы (кластеры), состоящие из ближайших соседей. Фактически соприкасающиеся элементы определенной яркости образовывают структурные объекты – кластеры. Яркость того или иного элемента изображения свидетельствует о принадлежности или непринадлежности этого элемента к исследуемому кластеру (см. рис. 45). После ввода границ области находился центр масс кластера, а после покрытия исследуемой области квадратами различного размера с центром в центре масс кластера производился подсчет числа элементов, принадлежащих кластеру, внутри каждого квадрата. Таким образом, формируются кластеры, структура которых определяется взаимным расположением занятых ячеек. Описанный метод определения фрактальной размерности был модифицирован в соответствии с [30], поскольку нами учитывалось изменение рельефа (высоты поверхности), что является своего рода аналогом метода триангуляции [26].

Для характеристики основного свойства фрактальных объектов – самоподобия их внутренней структуры – можно ввести понятие фрактальной размерности  $D_f$ , определяемой из соотношения

$$N = (R/a)^{D_f}, \quad (3.1)$$

где  $N$  – число частиц в кластере (число мономеров,  $R$  – линейный размер кластера (агрегата),  $a$  – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). Если структура объекта самоподобна, то график зависимости натурального логарифма числа частиц от натурального логарифма размера объекта будет линейным [19,26,210], а тангенс угла наклона определяет

фрактальную размерность. Таким образом, изучение рельефа поверхности для системы кластеров и для каждого кластера в отдельности позволяет установить, является ли структура фрактальной. В конечном итоге мы получаем таблицу данных о распределении элементов по квадратам разных размеров и точечный график зависимости логарифма числа частиц внутри данного квадрата от логарифма его линейного размера (см. рис. 45). Для образца «золото на слюде» (см. СТМ изображение рис. 45) нами было проведено исследование поверхности и отдельных образований покрытия с точки зрения обнаружения фрактальной структуры.

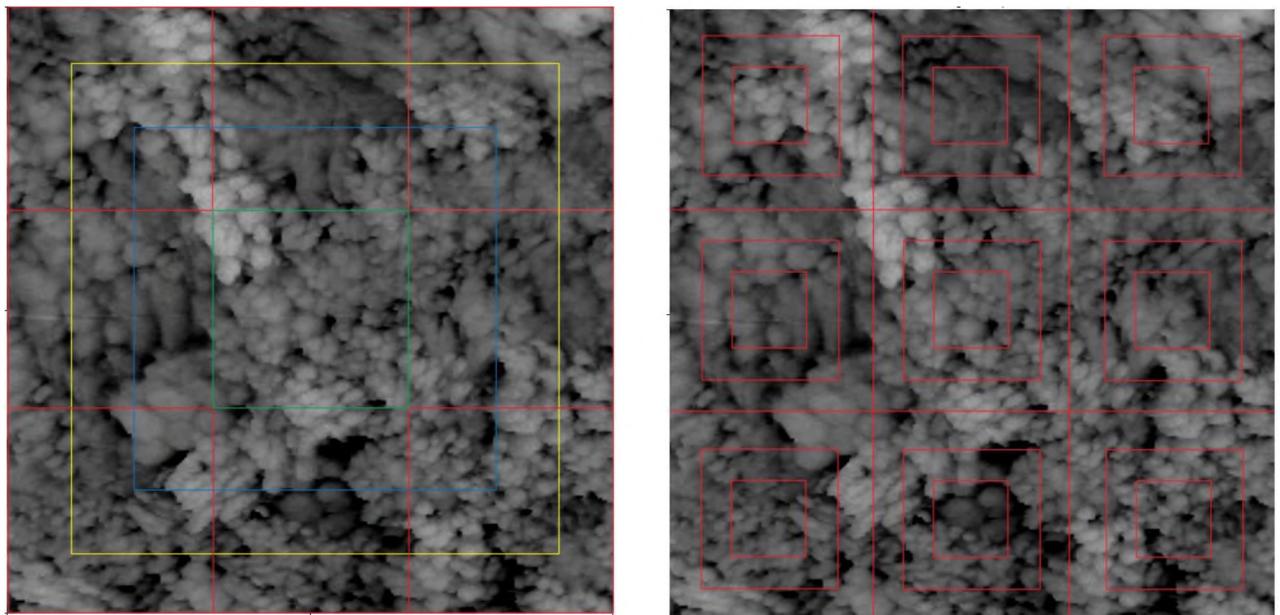


Рис. 45. К методике изучения фрактальной структуры покрытия (левый рисунок – для исследования структуры в целом, правый рисунок – для исследования отдельных кластеров).

На рис. 46 приведены графики зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа частиц от размера кластера для отдельных участков и всей поверхности образца, полученные с помощью метода вложенных квадратов [205,206,209]. Анализ полученных зависимостей показывает, что для поверхности в целом наблюдается линейная зависимость, как для размерности профиля, так и для размерности поверхности, и, следовательно, структура поверхности является

фрактальной. Для описания системы фрактальных кластеров недостаточно определить фрактальную размерность какого-либо кластера в отдельности. Также для изучения структуры используют построение гистограммы вероятности обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью на определенных участках поверхности (см. рис. 47), что позволяет провести анализ распределения отдельных фрагментов покрытия по фрактальной размерности, а также установить величину фрактальной размерности, преобладающей для данной поверхности.

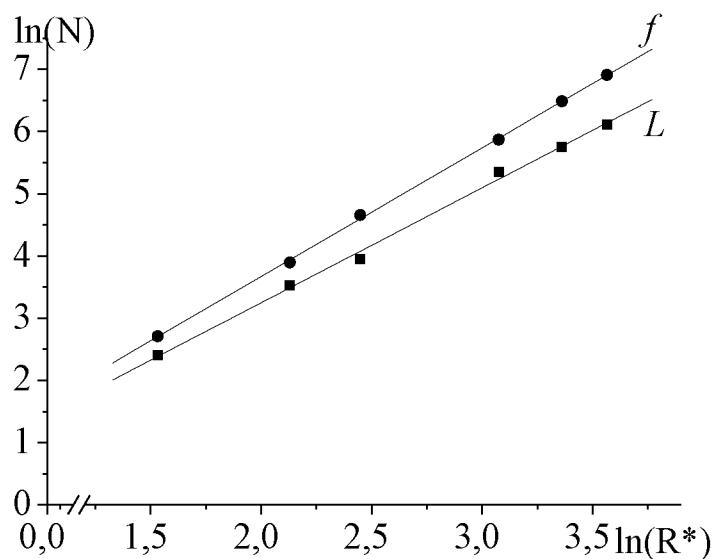


Рис. 46. Зависимость числа частиц от приведенного размера  $R^* = R/a$  кластера для всей поверхности образца «золото на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: профиль –  $D_L = 1,85 \pm 0,05$ , поверхность –  $D_f = 2,07 \pm 0,02$ .

Для профиля и поверхности образца «золото на слюде» наиболее вероятное значение фрактальной размерности лежит соответственно в диапазоне  $1,00 \leq D_L \leq 1,25$  и  $2,00 \leq D_f \leq 2,25$  (при получении образов были использованы пучки высокой плотности [211], в работе для пучков низкой плотности были получены следующие значения:  $1,75 \leq D_L \leq 2,00$  и  $2,25 \leq D_f \leq 2,50$  [206]). В работе [212] исследовались пленки Au / ВОПГ, полученные при высоких скоростях осаждения. Автор утверждает, что при определении фрактальной размерности

посредством математической обработки изображений необходимо учитывать «инструментальную» погрешность двух типов: 1) искажение изображения; 2) собственная ошибка метода определения фрактальной размерности. Первая ошибка связана с искажениями, вносимыми самим прибором, и является устранимой (см. п. 1.5 настоящей диссертации), а также с процедурой оцифровки изображения – «пиксельный эффект». Используемый нами метод определения фрактальной размерности связан в первую очередь с определением принадлежности того или иного кластера к выбранному участку «сетки» измерений (см. рис. 45). По нашему мнению, такой способ обеспечивает уменьшение ошибки измерений, т.к. в этом случае экспериментатор единожды учитывает принадлежность объекта изображения участку «сетки» и совершенно не важно, что любой участок (даже гладкий) границы объекта, не лежащий под углом  $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ , будет представлен заведомо хуже после оцифровки. Отметим, что полученная фрактальная размерность  $Au$ /ВОПГ составляет  $D_L = 1,26 \pm 0,09$ , что входит в интервал наиболее вероятных значений фрактальной размерности, полученных нами для образца «золото на слюде» (см. рис. 47). При этом максимальная фрактальная размерность без учета «пиксельного эффекта» составляет  $D_L : 1,7$ . Кроме того, в этой работе фрактальная размерность также определялась для образцов  $Au$ /ВОПГ, полученных двумя методами: импульсным лазерным осаждением  $D_f : 2,6$  и термическим осаждением  $D_f : 2,34$ . И несмотря на тот факт, что значение  $D_f : 2,34$  не учитывает «пиксельного эффекта», который должен только уменьшить абсолютное значение фрактальной размерности, наши результаты по выявлению наиболее вероятных значений фрактальной размерности в целом совпадают с этой работой [212] при использовании фактически аналогичного метода получения образцов. Добавим лишь, что, на наш взгляд, серьёзным недостатком методики обработки изображений в [212] является существенная ошибка за счет «пиксельного эффекта»  $\Delta D_L : 0,24$ , т.е. порядка 20% от  $D_L$ , и к данному значению должна быть добавлена ошибка самого метода определения фрактальной размерности – метода

озер [213]. При этом в [212] отмечено, что с увеличением разрешения оцифровки  $q$  с 5 до 25 линий/объект ошибка определения фрактальной размерности  $\delta D_f = D_f - 2$  уменьшается более чем в два раза по абсолютной величине, но остается значительной –  $0,1 \leq \delta D_f \leq 0,2$ . В нашем случае такая ошибка даже больше величины интервала в распределении вероятности  $P$  обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью.

Отметим также, что результаты работы [209] не обнаруживают самоподобия для всей поверхности исследуемых образцов, однако для отдельных кластеров фрактальная структура обнаруживается. Примечательно, что для всех исследованных в [209] образцов золота фрактальная размерность профиля  $D_L \leq 1,9$ . При этом, по нашим оценкам, на исследуемых образцах золота были обнаружены кластеры с максимальными размерностями профиля и поверхности – соответственно  $D_L \approx 1,9$  и  $D_f \approx 2,75$ . Эти значения согласуются с результатами работы [212].

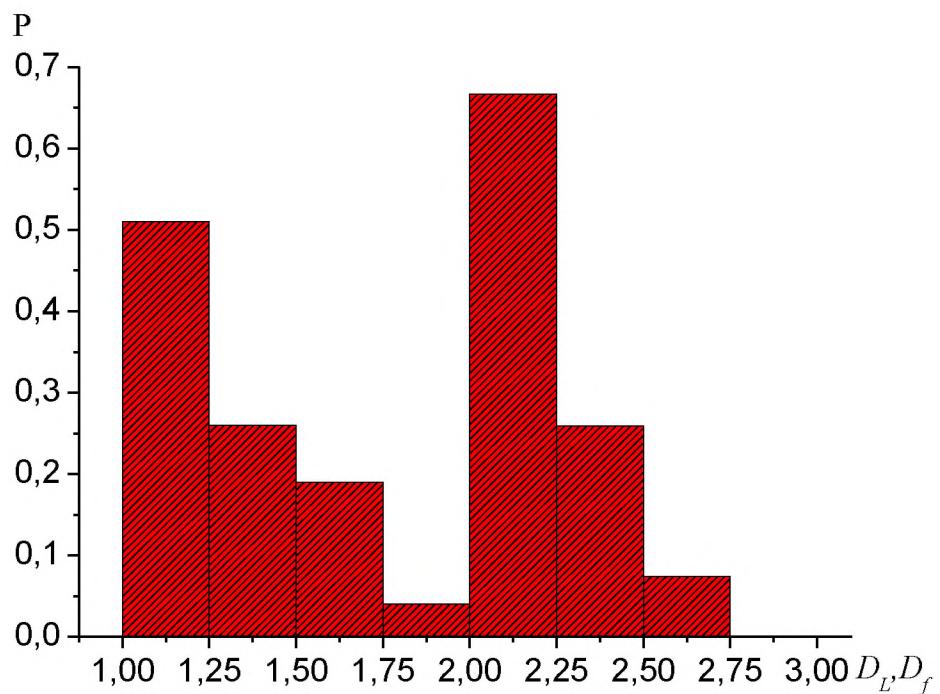


Рис. 47. Распределение вероятности  $P$  обнаружения в образце «золото на слюде» кластеров с определенной фрактальной размерностью профиля и поверхности.

Таким образом, результаты для отдельных кластеров в целом

удовлетворяют уравнению связи фрактальной размерности для профиля и поверхности [26,30]:  $D_L = D_f - 1$ . При этом важно отметить, что распределение вероятности  $P$  в исследуемом образце кластеров с определенной фрактальной размерностью профиля и поверхности не является симметричным, при этом в нем наблюдается тенденция наличия соответствия минимумов и максимумов, что косвенно подтверждает выполнение уравнения связи. Установлено, что система кластеров на поверхности исследуемых нами образцов является фрактальной. Кроме того, для каждого кластера в отдельности зависимость натурального логарифма частиц от натурального логарифма размера кластера близка к линейной, что позволяет в целом считать структуру отдельных кластеров профиля и поверхности фрактальной.

Кроме того, с использованием программного продукта Scanning Probe Image Processor [108] нами были рассчитаны морфологические характеристики поверхности образца, а именно высотные параметры: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины  $S_a$  (Roughness Average), среднеквадратичное отклонение  $S_q$  (Root Mean Square), сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины  $S_{10z}$  (The Ten Point Height), поскольку именно они в большей степени имеют значения для изучения фрактальных свойств профиля и поверхности (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Морфологические характеристики образца «золото на слюде», нм<sup>1</sup>

$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1}  z(x_k, y_l) $	$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2}$	$S_{10z} = \frac{\sum_{i=1}^5  z_{\max_i}  + \sum_{i=1}^5  z_{\min_i} }{5}$
0,348	0,459	4,37

Необходимо также отметить, что в работе [214] авторы для оценки фрактальной размерности использовали не соотношение (3.1), а его аналог,

<sup>1</sup> Определения величин  $S_a$  и  $S_{10z}$  аналогичны соотношениям (1.10) и (1.11).

приведенный, в частности, в работе [26]:

$$N = \rho^* (d/a)^{D_L}, \quad (3.2)$$

где  $d$  – радиус кластера,  $\rho^*$  – безразмерный параметр, который можно интерпретировать как приведенную плотность фрактального объекта (в [215,216] для параметра  $\rho^*$  ( $\log(\rho^*)$ ) используются также термины «префактор», «структурный фактор» и «лакунарность»).

Параметр  $\rho^*$ , точнее его логарифм, может быть найден с использованием экстраполяционной зависимости

$$\log(N) = \log(\rho^*) + D_L \log(d/a) \quad (3.3)$$

к значению  $d/a=0$ . В целях сравнения получаемых результатов мы приведем полученные значения в [214] как для безразмерного параметра  $\rho^*$ , так и значения фрактальной размерности  $D_L$ , определяемой по линейной аппроксимации отдельных значений  $D_{L_i}$ , а также среднее значение фрактальной размерности  $\bar{D}$ , полученное расчетным путем, с учетом вероятности появления  $p_i$  отдельных значений  $D_{L_i}$  (см. Таблицу 3). Справочно: образцу отвечают значения параметров  $a$  и  $R$  в интервалах от 0,08 до 0,2 мкм и 0,42 до 1,1 мкм соответственно.

Таблица 3. Сравнение теоретических результатов данной работы и результатов работы [214] для пленок золота.

$\rho^* [214]$	$D_L [214]$	$\bar{D} [214]$	$\rho^{*1)}$	$D_L$
1,1	1,57	1,6	$1,22 \pm 0,11$	$1,85 \pm 0,05$

<sup>1)</sup> значение префактора  $\rho^*$  нами определялось с использованием экспериментальных точек (см. рис. 46) и с учетом возможности сопоставления (учтен масштабный фактор формы выделяемого участка изображения) наших данных с данными из работы [214] при использовании величин, входящих в определения фрактальной размерности и соответствующих формулам (3.1) и (3.2), поскольку методика определения фрактальной размерности, согласно [209], априори предполагает  $\rho^* = 1$ . В целом получаемые результаты по порядку величины хорошо согласуются с результатами [214].

Исследуемые в [214] размеры изображения до шести раз меньше, чем полученные в данной работе. Кроме того, соотношение (3.3) может быть записано в виде

$$D_L = \frac{\log(N/\rho^*)}{\log(d/a)}, \quad (3.4)$$

однако такое определения  $D_L$  корректно только при условии, что зависимость  $\log(N)$  от  $\log(d/a)$  является линейной, что позволяет найти коэффициент наклона соответствующей прямой.

### **3.2. Исследование морфологии рельефа и фрактальных свойств образца «серебро на слюде»**

Наночастицы серебра имеют уникальные электрические, термические и оптические свойства. Они используются в изготовлении электропроводящих красок, порошков и наполнителей. Кроме того, они обладают высокой электрической проводимостью, стабильностью и низкой температурой спекания. Наночастицы серебра также используются в молекулярной диагностике, фотонных устройствах, антимикробных покрытиях и т.д. [217].

Нами было получено изображение образца «серебро на слюде» и 3D изображение нанопокрытия, напылённого с помощью вакуумной установки ВУП-4 (см. рис. 48). Размер изображения порядка 0,2 мкм, изменения по Z составили 5,63 нм. Сканирование производилось на туннельном микроскопе в режиме постоянной высоты. Анализ рельефа нанопокрытия серебра позволяет сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.) и получаемом рельфе поверхности. Таким образом, возможно разработать технологию по «выращиванию» поверхности с заданнойnanoструктурой. Кроме того, были построены профили поверхности (рис. 49). В данном случае под  $h$  понимается относительная высота/глубина участков рельефа. Нулевой уровень выбран с учетом симметрии профиля. В расчёт были приняты профили вдоль главной (черная линия на рисунке) и побочной (красная линия на рисунке) диагоналей. Для оценки поверхности нами построена гистограмма появления пиков, из которой следует, что наибольшая часть пиков приходится на  $-0,4 \div +0,4$  нм. Можно сделать вывод о том, что в целом поверхность достаточно однородна – типа «плато», как и для образца «золото на слюде» (см. рис. 50).

Методика оценки фрактальной размерности образца «серебро на слюде» аналогична описанной в пункте 3.1 настоящей главы. Остановимся в данном случае на особенностях полученных результатов для образца «серебро на слюде».

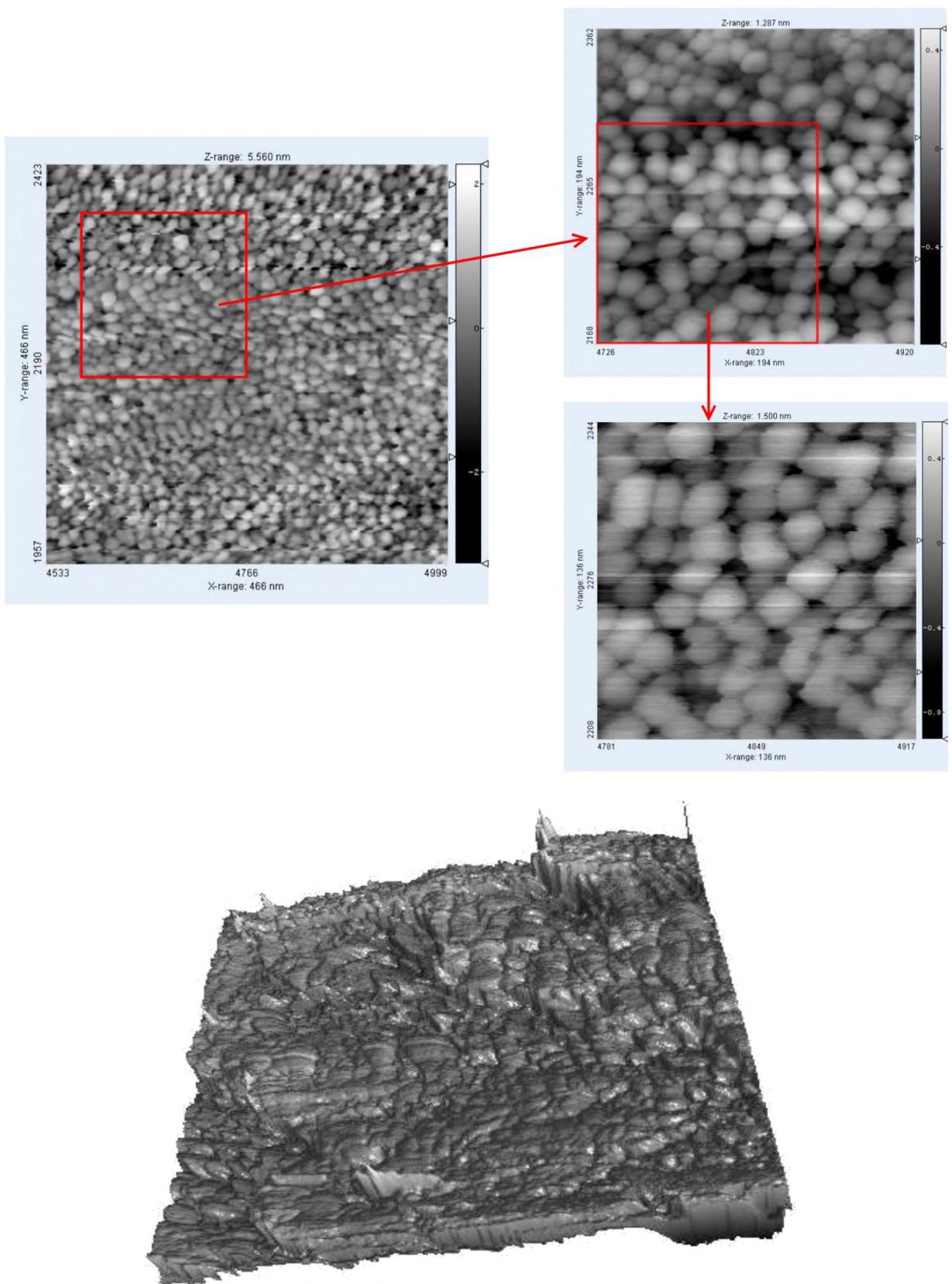


Рис. 48. Изображение нанопокрытия в различных масштабах (верхний рисунок) и 3D изображение нанопокрытия (нижний рисунок, размер области сканирования  $194 \times 194$  нм $^2$ ) образца «серебро на слюде», полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

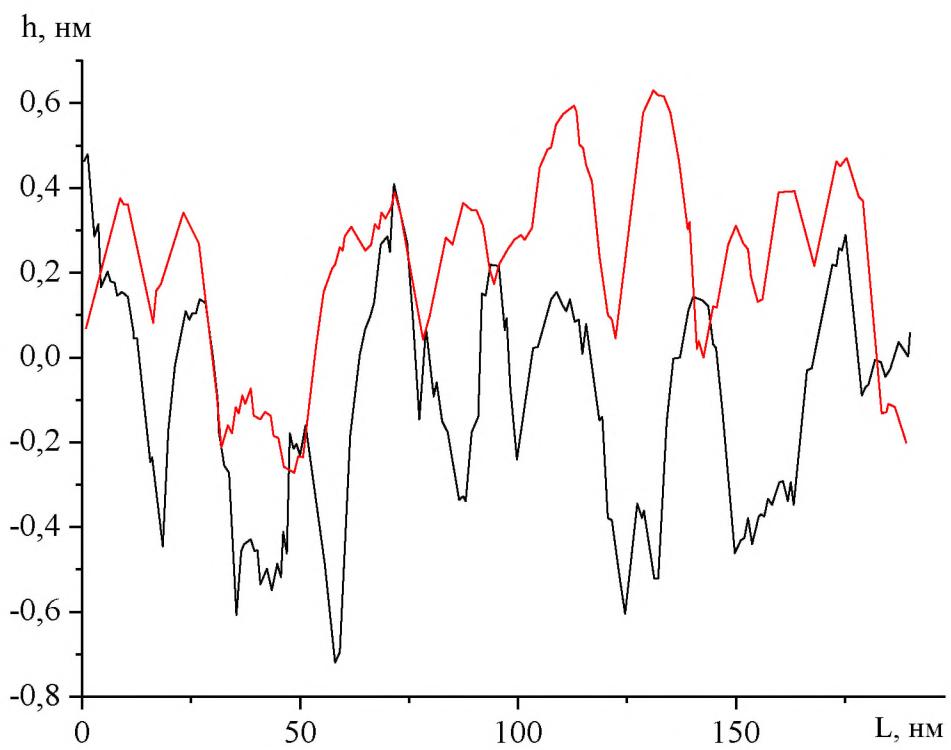
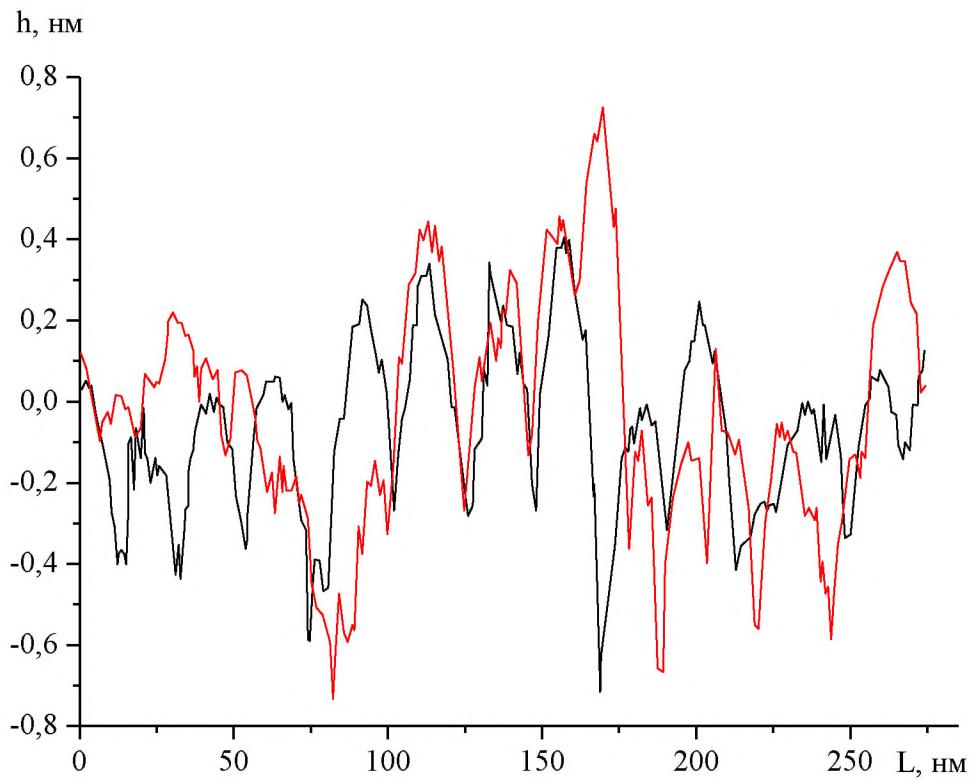


Рис. 49. Профили поверхности образца «серебро на слюде» по направлению диагоналей (верхний рисунок) и перпендикуляров, проведённых через центр изображения (нижний рисунок).

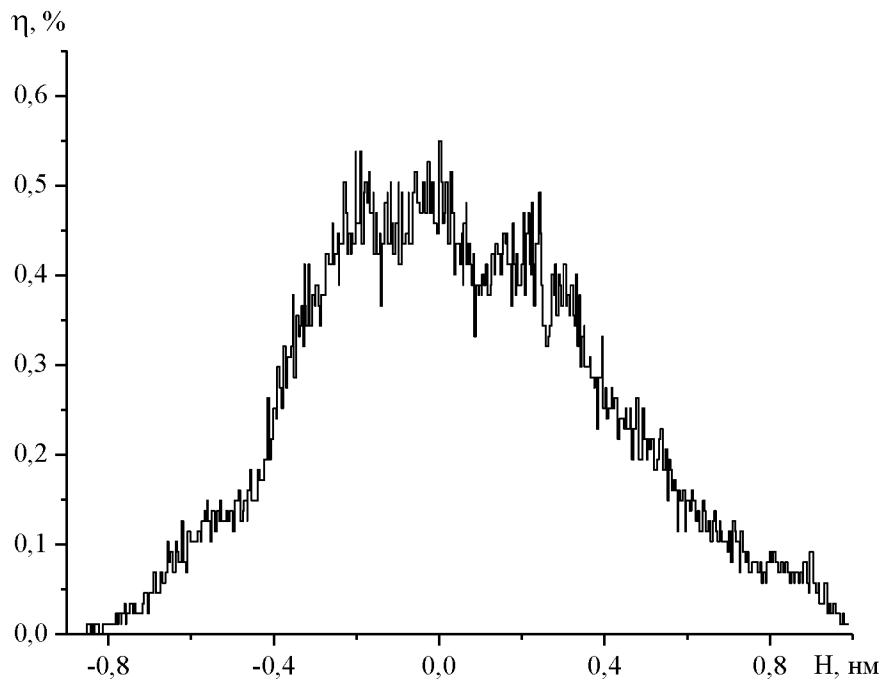


Рис. 50. Гистограмма появления пиков на поверхности серебра.

На рис. 51 приведены графики зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа частиц от размера кластера для отдельных участков и всей поверхности образца, полученные с помощью метода вложенных квадратов [205,206,209].

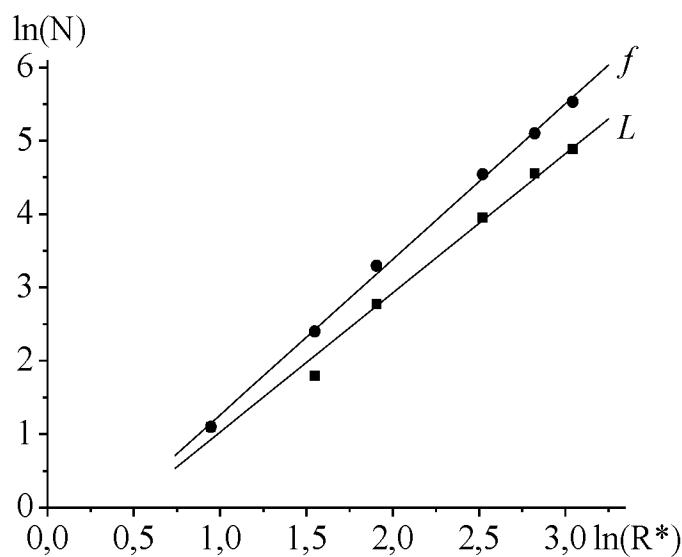


Рис. 51. Зависимость числа частиц от приведенного размера кластера для всей поверхности образца «серебро на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: профиль —  $D_L = 1,90 \pm 0,09$ , поверхность —  $D_f = 2,11 \pm 0,04$ .

Для профиля и поверхности образца «серебро на слюде» наиболее вероятное значение фрактальной размерности лежит соответственно в диапазоне  $1,00 \leq D_L \leq 1,25$  и  $2,00 \leq D_f \leq 2,50$  (см. рис. 52), т.е. для поверхности образца диапазон значений фрактальной размерности несколько шире, чем соответствующий диапазон для образца «золото на слюде».

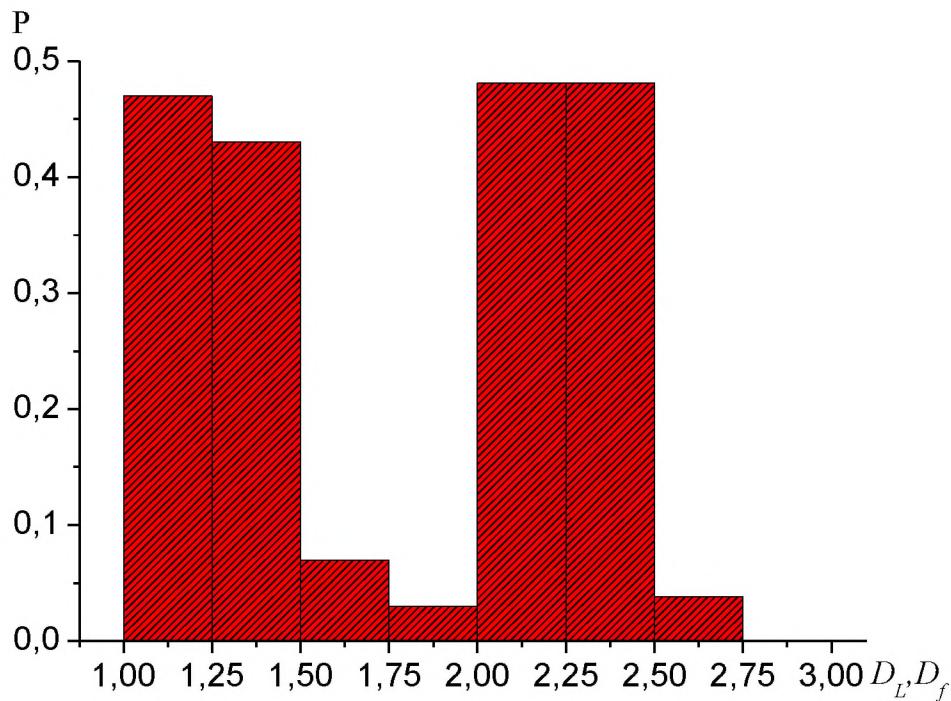


Рис. 52. Распределение вероятности  $P$  обнаружения в образце «серебро на слюде» кластеров с определенной фрактальной размерностью профиля и поверхности.

При этом, по нашим оценкам, как и для образца «золото на слюде», для образца «серебро на слюде» были обнаружены кластеры с максимальными размерностями профиля и поверхности – соответственно  $D_L \approx 1,9$  и  $D_f \approx 2,75$ . Отметим также, что в [76] с использованием просвечивающей электронной микроскопии исследовались агломераты наночастиц серебра, полученные методами конденсации и выпаривания при дальнейшей коагуляции наночастиц. По итогам исследований были соответственно получены следующие значения фрактальной размерности профиля:  $D_L = 1,84 \pm 0,03$  (для агломератов серебра размером 80 нм). При этом авторы работы [76] сравнивают результаты,

полученные при анализе изображений методом разделения на квадраты, с результатами работы [218], в которой приведены значения фрактальной размерности профиля агломератов серебра различного размера, образованных в результате спекания, в диапазоне  $1,58 < D_L < 1,94$ , что находится в хорошем согласии с результатами настоящей работы.

Для нанопокрытия «серебро на слюде» нами также были рассчитаны морфологические характеристики поверхности (высотные параметры) с использованием программного продукта Scanning Probe Image Processor [108], значения которых представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Морфологические характеристики образца «серебро на слюде», нм

$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1}  z(x_k, y_l) $	$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2}$	$S_{10z} = \frac{\sum_{i=1}^5  z_{\max_i}  + \sum_{i=1}^5  z_{\min_i} }{5}$
0,191	0,242	1,75

### **3.3 Сопоставление результатов по исследованию фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра: атомно-силовая и туннельная микроскопия**

Целью данного пункта является определение фрактальной размерности профиля и поверхности наноразмерных металлических пленок (золото, серебро, медь) на диэлектрической подложке из слюды с использованием двух альтернативных экспериментальных методов: атомно-силовой и туннельной микроскопии, что в дальнейшем позволит провести описание технологических режимов напыления образцов для получения фрактальных структур на наномасштабах, а также исключить влияние артефактов или масштабных несоответствий.

Основным практическим применением результатов является возможность разработки технологии «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности, включая фрактальные свойства для металлических пленок на диэлектрических подложках. Несмотря на тот факт, что к настоящему времени существует достаточно обширный комплекс методик по распознаванию и анализу изображений (как экстенсиональные, так и интенсиональные [219]) и, в частности, одной из интересных методик является классификация СТМ-изображений наноструктур с применением нейро-нечетких сетей [220], полученные в данной работе результаты с использованием сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (НИТУ «МИСиС», Москва) позволяют дополнительно провести верификацию результатов СТМ и осуществлять контроль получаемых изображений с целью исключения артефактов, масштабных несоответствий и учета влияния возможного появления оксидных пленок и т.п. Перспективным направлением исключения в интерпретации результатов СТМ измерений может служить методика, развитая в [221], по координатной привязке СТМ-изображений наночастиц с фильтрацией особых точек. В [221] было показано, что фильтрация особых точек по степени выпуклости и близости к максимуму по координате

выступающей точки позволяет добиться выполнения более строгого соответствия: одна частица – одна особая точка. Использование такой методики или ее аналога в сочетании с методикой выделения границ объектов [31] позволяет существенно уменьшить погрешность определения фрактальных характеристик. В данной работе, следуя [205,206,209] мы полагаем, что фрактальная размерность профиля поверхности  $D_L$  и фрактальная размерность самой поверхности  $D_f$ , найденные с помощью метода вложенных квадратов, будут описывать кластерную размерность двухмерных и трехмерных агрегатов соответственно.

Нами была проведена последовательная процедура сканирования и обработки получаемых изображений с целью сравнения результатов, получаемых на одних и тех же образцах (наноразмерные по толщине пленки золота и серебра на подложке из слюды), при помощи сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (НИТУ «МИСиС», Москва) и СТМ «УМКА-02G» (ТвГУ, Тверь). На рис. 53-56 представлены соответствующие результаты сканирования для пленок золота и серебра на диэлектрической подложке из слюды, полученные с использованием сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (НИТУ «МИСиС», Москва) и СТМ «УМКА-02G» (ТвГУ, Тверь). С использованием метода вложенных квадратов [205,215,216] получены графики зависимости числа мономеров от размера кластера для профиля и поверхности образцов золота и серебра на слюде (см. рис. 57, 58).

Полученные результаты по фрактальной размерности профиля и поверхности наноразмерных пленок золота и серебра в целом хорошо коррелируют с результатами [209,211,214]. Оценка ошибки определения фрактальной размерности произведена, в том числе с учетом итогов усреднения после анализа нескольких изображений разных масштабов для исследуемых образцов. При этом на наш взгляд важным результатом является согласованные результаты при использовании принципиально разных методик сканирования.

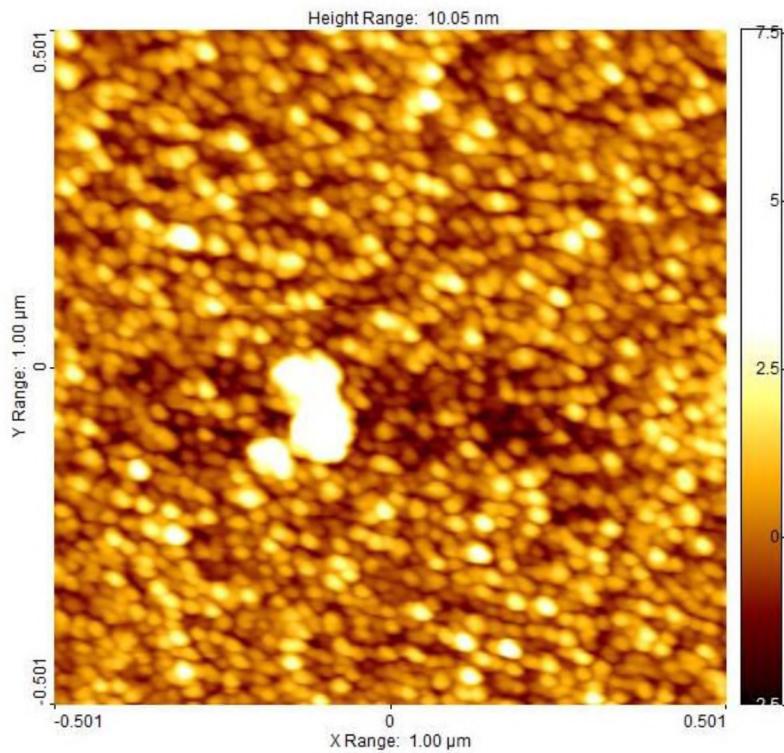


Рис. 53. Результаты сканирования наноразмерной пленки золота на слюде при помощи сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме ACM (НИТУ «МИСиС», Москва) (площадь фотографии  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ).

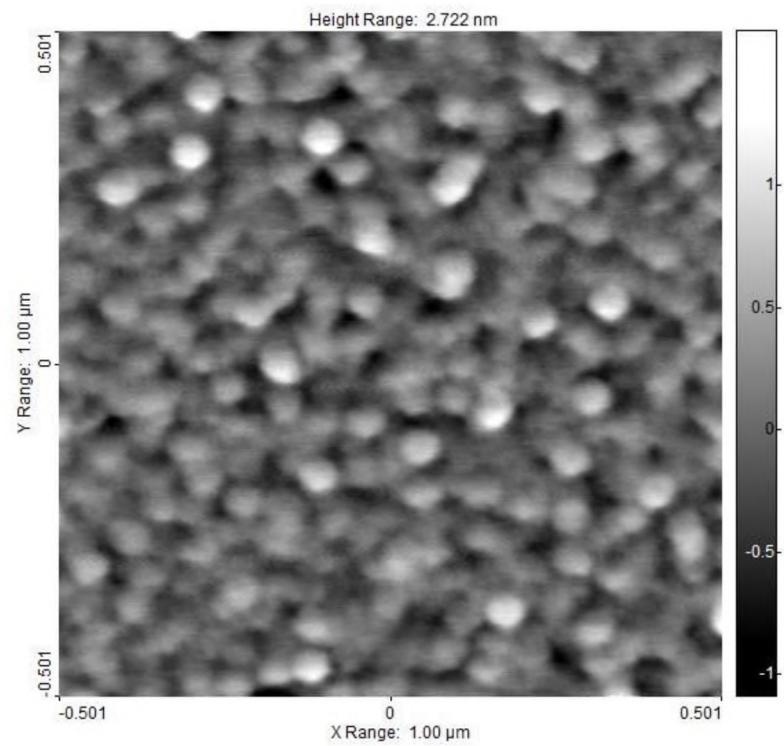


Рис. 54. Результаты сканирования наноразмерной пленки серебра на слюде при помощи сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме ACM (НИТУ «МИСиС», Москва) (площадь фотографии  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ).

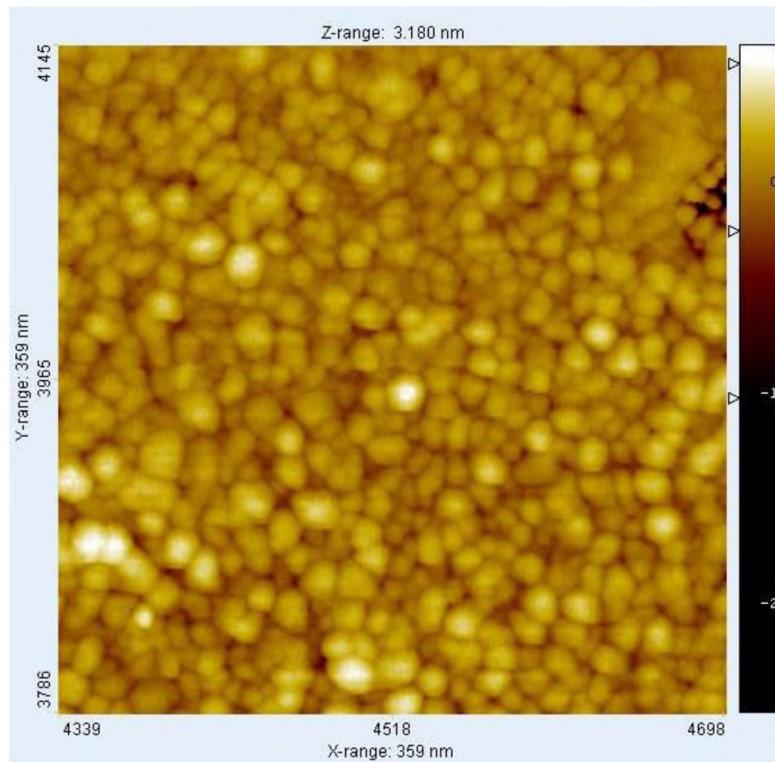


Рис. 55. Результаты сканирования наноразмерной пленки золота на слюде при помощи СТМ «УМКА-02Г» (ТвГУ, Тверь) (площадь фотографии  $359 \times 359 \text{ нм}^2$ ).

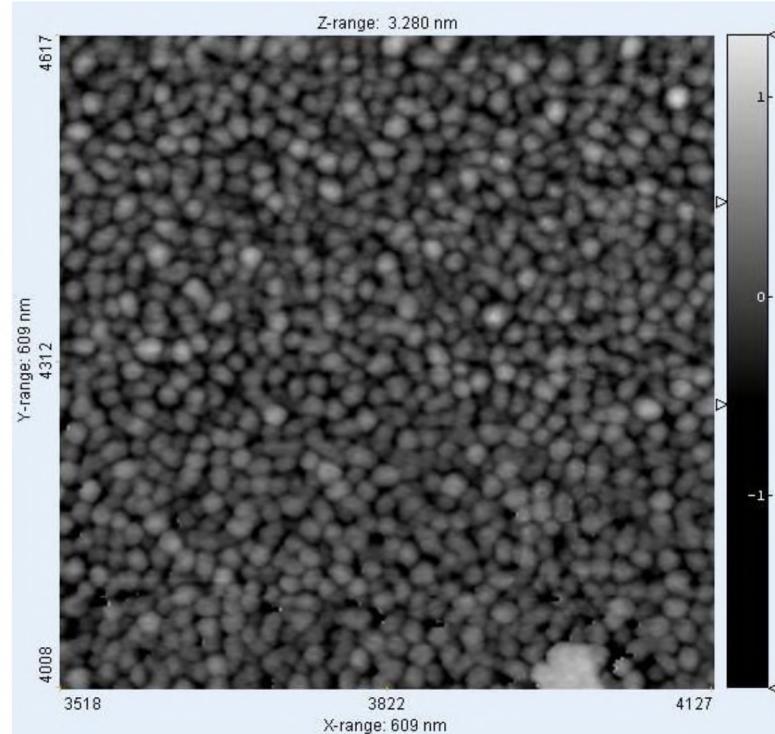


Рис. 56. Результаты сканирования наноразмерной пленки серебра на слюде при помощи СТМ «УМКА-02Г» (ТвГУ, Тверь) (площадь фотографии  $609 \times 609 \text{ нм}^2$ ).

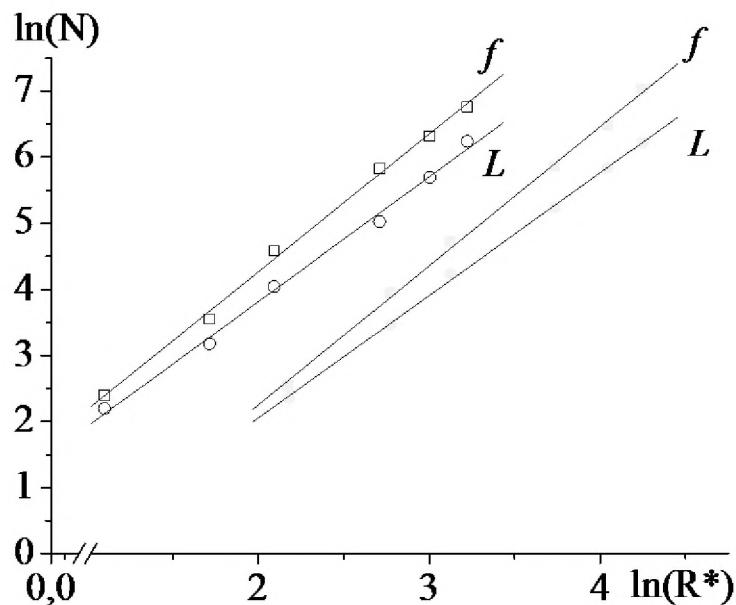


Рис. 57. Зависимость числа частиц от приведенного размера кластера  $R^* = R/a$  для всей поверхности для образца «золото на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: а) СТМ: профиль –  $D_L = 1,89 \pm 0,06$ , поверхность –  $D_f = 2,08 \pm 0,05$ , б) АСМ: профиль –  $D_L = 1,85 \pm 0,03$ , поверхность –  $D_f = 2,11 \pm 0,05$ . Данные получены на СТМ «УМКА-02Г» (полые значки), сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (сплошные значки).

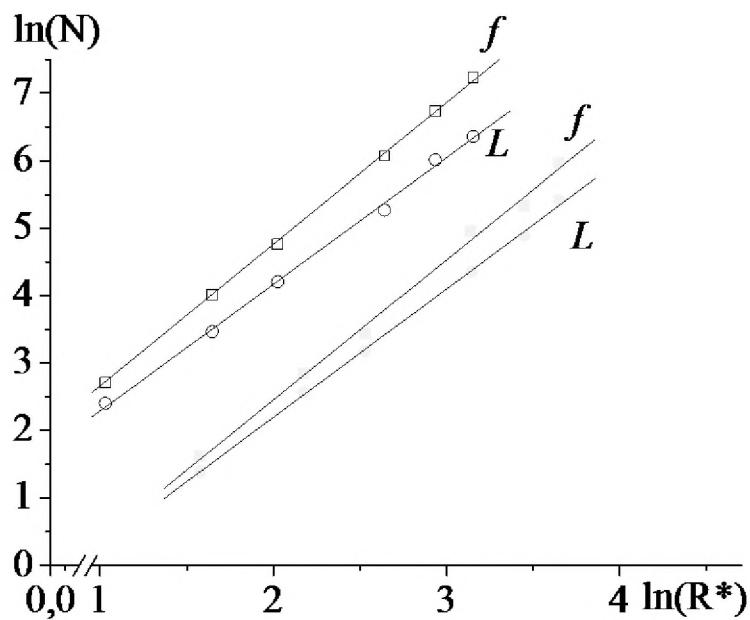


Рис. 58. Зависимость числа частиц от приведенного размера кластера  $R^* = R/a$  для всей поверхности для образца «серебро на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: а) СТМ: профиль –  $D_L = 1,88 \pm 0,04$ , поверхность –  $D_f = 2,13 \pm 0,03$ , б) АСМ: профиль –  $D_L = 1,91 \pm 0,03$ , поверхность –  $D_f = 2,08 \pm 0,04$ . Данные получены на СТМ «УМКА-02Г» (полые значки), сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (сплошные значки).

Как показано нами в [224] существует зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции. Таким образом, напыление меди на подложку при комнатной температуре может быть своего рода сдерживающим фактором для коалесценции при конденсации. Очевидно, что имея возможность сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (температуры подложки, плотности пучка, времени напыления и др.), а также о рельефе поверхности, можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной структурой, в том числе и фрактальной. Отметим, что например в [223] также установлено, что характер коалесценции зависит от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации (в нашем случае плотность пучка при напылении является таким управляющим параметром). Кроме того, температура подложки влияет на расстояние между наночастицами, при котором возможна активация процесса коалесценции с последующим «ростом» фрактальных структур. Заметим, что попытки изучения влияния разных уровней качества обработки поверхности материалов для подложек на фрактальные характеристики наноразмерных пленок предпринимались и ранее. Так, например, в [225] отмечено, что на процесс формирования фрактальных структур влияет энергия поверхностной анизотропии, т.е. фракталообразование будет возникать только при условии, когда величина энергии поверхностной анизотропии меньше, чем поверхностная энергия. Однако в этом случае необходимо также учитывать соответствующие размерные эффекты [226]. Другим важным фактором, стимулирующим фракталообразование, может являться процессы аномальной диффузии, влияющие на особенности формирования возникающего рельефа за счет изменения коэффициента диффузии вблизи неоднородностей поверхности [227]. При этом характеристики образующихся фрактальных структур зависят от исходной концентрации частиц [228]. Безусловно, ювенильная поверхность слюды создает одинаковые условия для всей поверхности наноразмерной металлической пленки в части появления активных центров формирования фрактальных структур. Вместе с тем не вызывает сомнений, что механизм образования фрактальных структур, в том

числе, механизм ассоциации [17] будет существенно зависеть от состояния поверхности диэлектрической подложки: морфологии рельефа (шероховатость поверхности, наличия дефектов), а также ее температуры или скорости ее изменения. В настоящее время активно развиваются технологии искусственного создания деталей рельефа [229], что позволит обеспечить воспроизводимость условий для формирования наноразмерных металлических пленок с фрактальной структурой на твердых поверхностях.

### **3.4. Исследование морфологии рельефа образца «хром на стекле»**

На СТМ были получены 3D изображения нанопокрытий хрома на диэлектрической подложке (стекло) (см. рис. 59, 60). Нами было установлено, что на наноуровне структурные образования нанопокрытия хрома на диэлектрической подложке (стекло) могут быть расположены равномерно и иметь размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся кnanoструктурным образованиям (характерный размер порядка 40–60 нм).

При этом также отметим существующую неоднородность толщины пленки: на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По нашей оценке, глубина впадин лежит в пределах 30 нм, а высота пиков не превышает 15 нм. При этом анализ рис. 61 показывает, что образец в целом имеет достаточно ровные участки – «плато», когда разница высот между пиками и впадинами составляет менее 15 нм (см. рис. 61). Данные, представленные на рис. 61, коррелируют с данными работы [230] для пленок хрома на сапфире. Несмотря на то что исследование именно таких структурных элементов нанопокрытия представляет интерес с точки зрения обнаружения фрактальной структуры, в нашей работе получить хорошо разрешенные снимки образца «хром на стекле» с выявлением отдельных кластеров и агломератов не получилось, чтобы провести исследование фрактальных свойств покрытия. По-видимому, это связано с тем, что покрытие в целом получается более однородным, чем для пленок золота и серебра. Для оценки поверхности нами построена гистограмма появления пиков, из которой следует, что наибольшая часть пиков приходится на  $-0,2 \div +0,2$  нм (см. рис. 62). Можно сделать вывод о том, что в целом поверхность достаточно однородна – типа «плато», как и для образца «золото на слюде».

Кроме того, необходимо отметить, что при использовании магнетронного напыления пленок хрома (на базе НИТУ «МИСиС») на получаемых пленках хрома на стекле фрактальные структуры также не обнаружены. В этом случае исследуемые образцы тонких пленок хрома синтезировались в вакуумной технологической камере SUNPLA 40TM (Корея) на подложки из стекла.

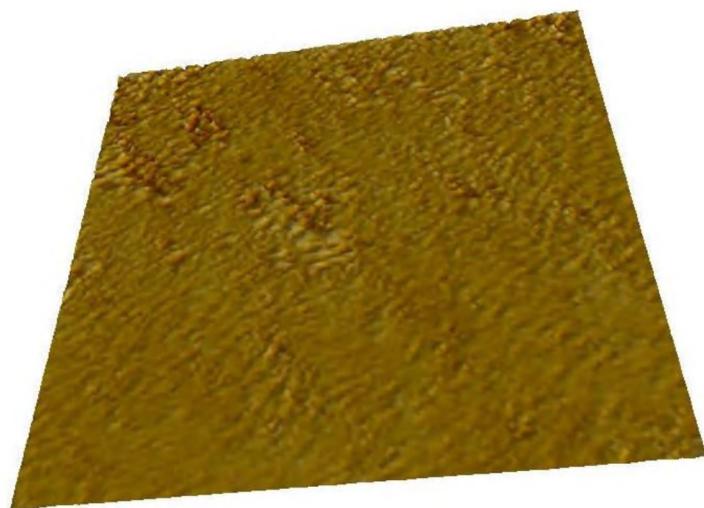


Рис. 59. 3D изображения нанопленок хрома на диэлектрической подложке (стекло), полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа (масштаб –  $1,6 \times 1,6 \text{ мкм}^2$ ).

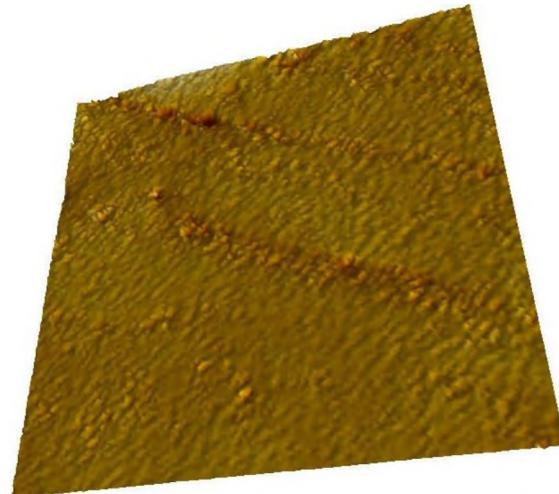


Рис. 60. 3D изображения нанопленок хрома на диэлектрической подложке (стекло), полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа (масштаб –  $3,0 \times 3,0 \text{ мкм}^2$ ).

Синтез проходил в среде аргона при давлении 0,5 Па и мощности магнетрона 150 Вт, подложки предварительно очищались ионной пушкой в течение 5 минут. Ионная пушка применялась для удаления только органических примесей на поверхности подложки. В процессе осаждения пленок подложки были смешены относительно центра зоны распыления и вращались со скоростью 2 об/мин. Толщина пленок, измеренная на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США), составила  $260 \pm 2 \text{ нм}$ .

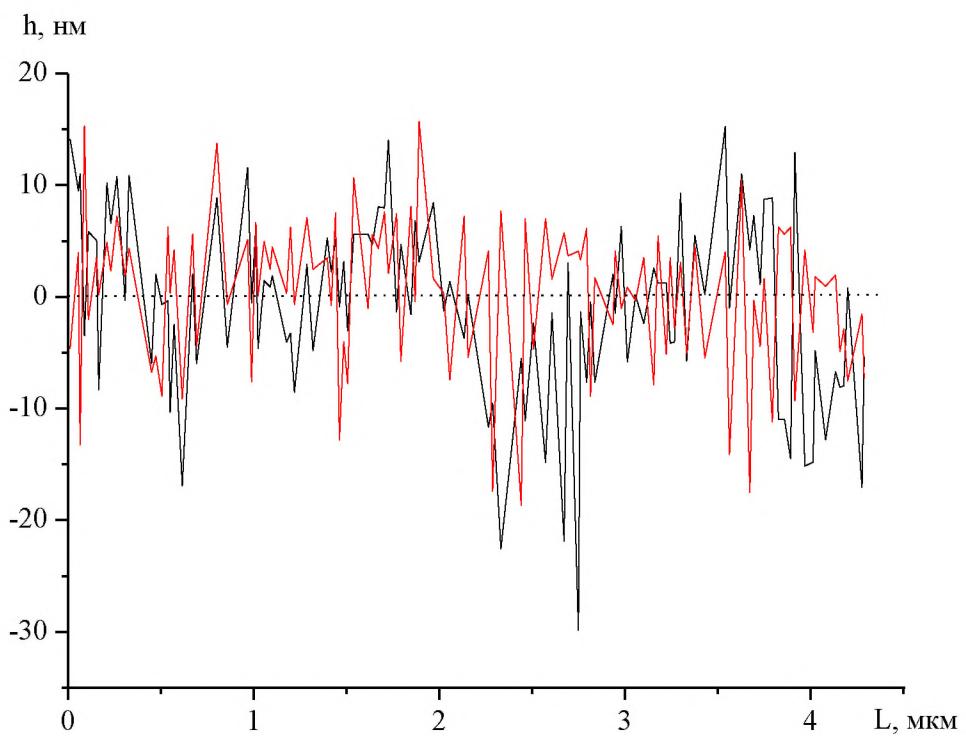
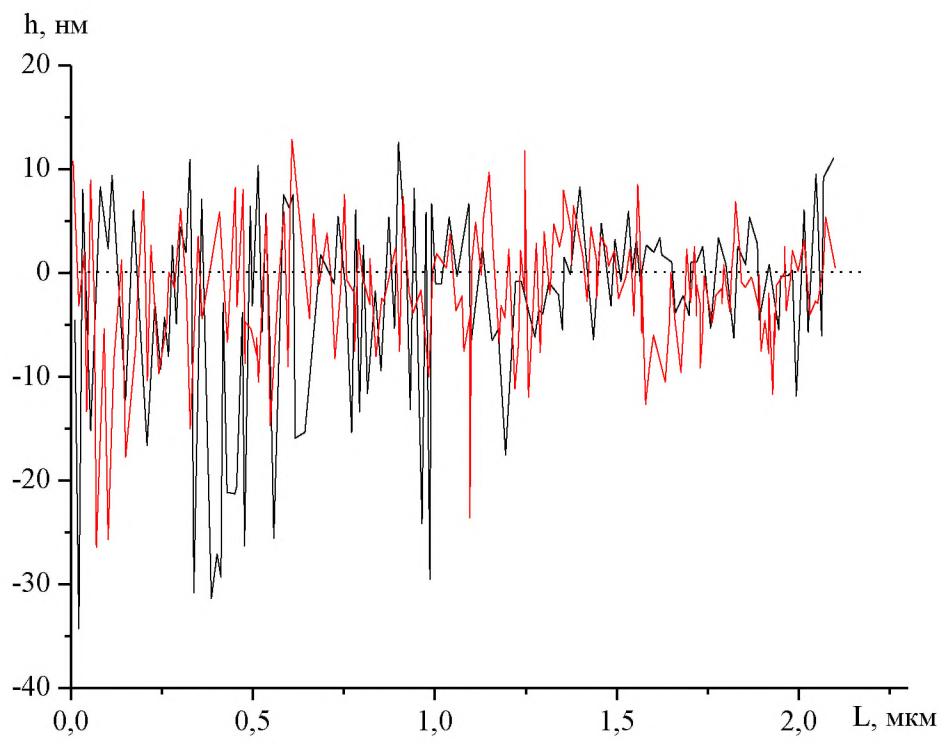


Рис. 61. Профиль поверхности образца «хром на стекле» по направлениям главной (черная кривая) и побочной (красная) диагоналей образцов, показанных на рис. 60. Среднеквадратичная величина толщины образца – 60 нм, среднее арифметическое значение профиля рельефа – 10 нм.

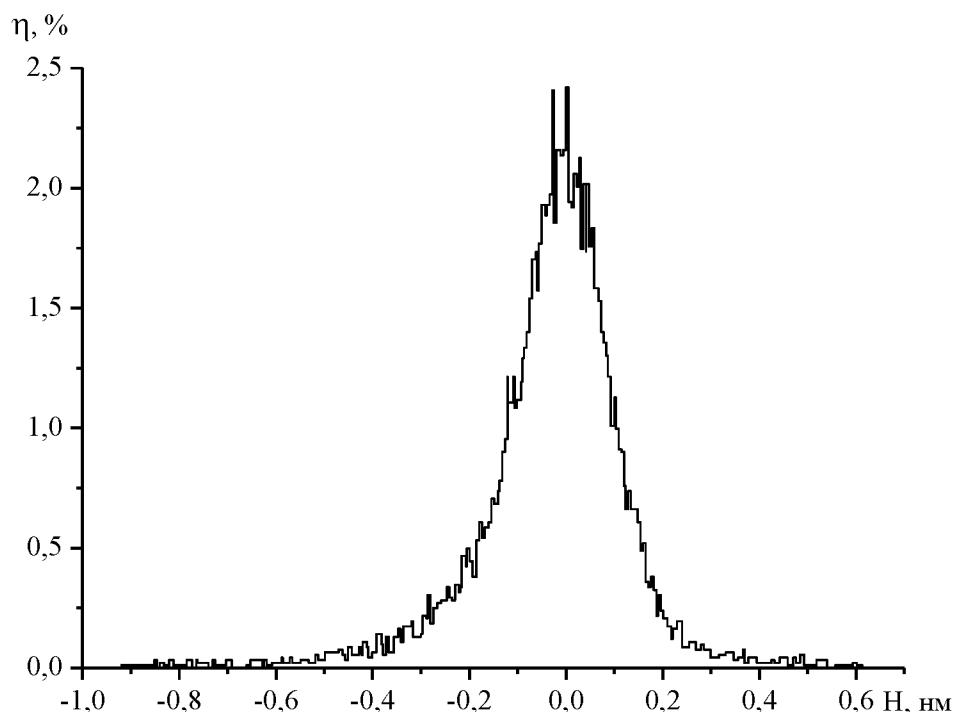


Рис. 62. Гистограмма появления пиков на поверхности «хром на стекле».

Отметим, что для дополнительной планаризации рельефа поверхностей небольшой площади, в том числе нанометрового масштаба, в настоящее время применяется эффект преимущественного распыления выступов рельефа поверхности по сравнению с распылением впадин/«плато» на поверхности при облучении образца наклонно падающими пучками ионов. Например, в работе [231] методом СТМ исследовалась поверхность пленок хрома, осажденных на полированную поверхность стекла до и после облучения пучком ионов аргона, при этом шероховатость поверхности после облучения уменьшается в 5–8 раз в зависимости от режима ионного облучения.

В заключение отметим, что большинство использующихся пленок благородных металлов получается в настоящее время методами термического или электронно–лучевого испарения, магнетронного распыления, катодного распыления [232–234]. В [234] указано, что морфология поверхности пленки золота сильно зависит от метода ее получения. Пленки, полученные методом термического испарения, характеризуются поверхностными неоднородностями высотой до 35 нм и диаметром 30–50 нм. Пленки, полученные методом магнетронного напыления, имеют неоднородности с поперечными размерами 50–70 нм. Пленки, полученные методом катодного напыления, характеризуются

неоднородностями различных поперечных размеров с плоской поверхностью. Такая разница в рельефе поверхности связана с различной энергией осаждающихся частиц и, как следствие, различной подвижностью атомов [234]. Если подвижность атомов высокая, то появившиеся первоначально островки пленки объединяются и образуют гладкую сплошную поверхность. Таким образом, возможность получения периодических структур (структур с повторяющимися элементами рельефа) зависит как от метода напыления, так и от свойств самого пучка. Например, для ультратонких пленок золота характерной особенностью является повторение рельефа подложки [235].

В Таблице 5 для нанопокрытия «хром на стекле» представлены результаты расчетов морфологических характеристик поверхности (высотные параметры) с использованием программного продукта Scanning Probe Image Processor [108].

Таблица 5. Морфологические характеристики образца «хром на стекле», нм

$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1}  z(x_k, y_l) $	$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2}$	$S_{10z} = \frac{\sum_{i=1}^5  z_{\max_i}  + \sum_{i=1}^5  z_{\min_i} }{5}$
0,108	0,161	2,15

### **3.5. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам – золото**

СТМ позволяет исследовать не только морфологию поверхности образца, но и ее локальную электронную структуру. Получаемая из этих данных информация об электронной структуре образца может быть сильно искажена влиянием различных факторов, которые не всегда можно учесть.

С помощью СТМ можно снимать ВАХ туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации ВАХ туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом. В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая ВАХ получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать ВАХ туннельного контакта зонд – поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка  $0,1 \div 1$  В и туннельных токов на уровне  $0,1 \div 1$  нА сопротивление туннельного контакта  $R_t$  по порядку величин составляет  $10^8 \div 10^{10}$  Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов  $R_s$  существенно меньше  $R_t$ , и характер ВАХ определяется, в основном,

свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и ВАХ, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами [236-239].

Нами было изучено влияние параметров туннельной системы на вид ВАХ на примере модельной системы острое (вольфрам) – образец (золото).

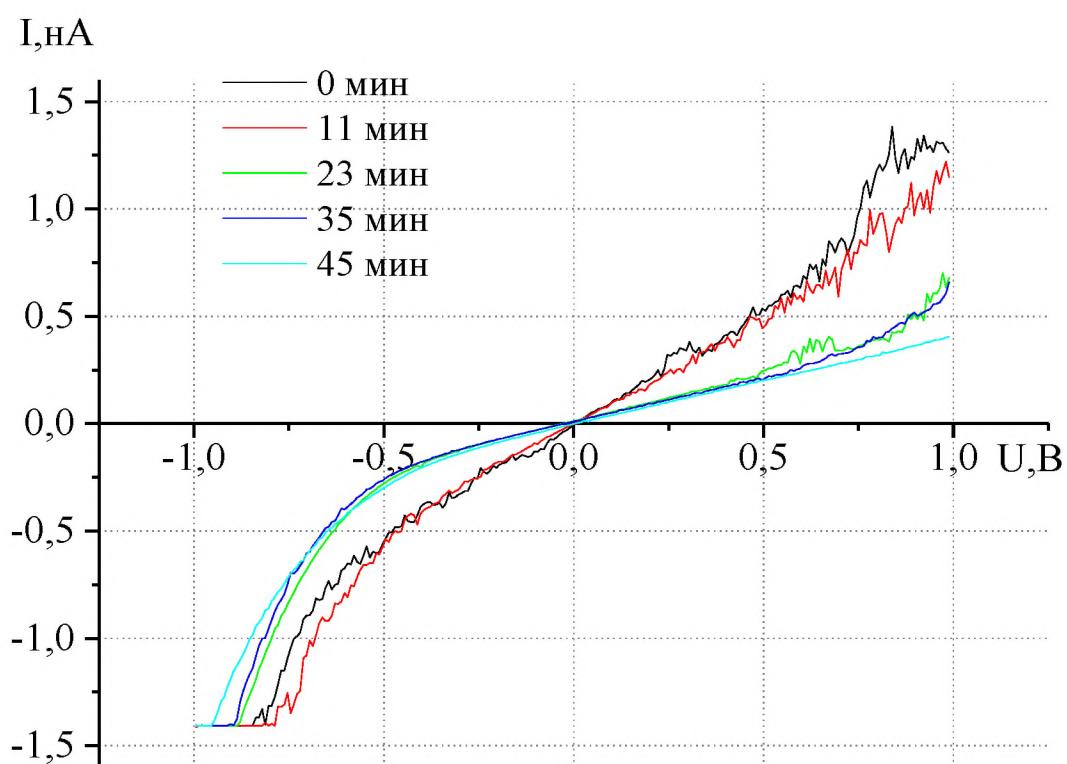


Рис. 63. Кривые ВАХ для серии измерений контакта вольфрам – золото. В качестве подложки использовалась слюда.

На рис. 63 приведены результаты серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия. После двух первых последовательных измерений наблюдается резкий скачок наклона графика (см. рис. 63), что свидетельствует о резком увеличении сопротивления туннельного контакта. Анализ статистики измерений показывает, что уменьшение силы тока (по абсолютному значению) при

$U = \pm 0,5$  В от значения, фиксируемого при начале измерений, составляет в 2,7 и 2,0 раза соответственно. Отчасти это может быть связано с существованием на поверхности образца крупных агломератов, для которых кривые ВАХ при положительном напряжении могут иметь несколько другую форму в отличие от отдельных наночастиц [240]. В частности, такие агломераты обнаружены для пленок золота в [214].

Кроме того, можно сделать вывод, что электронная структура острия изменилась, что может быть объяснено массопереносом с образца на острие. Необходимо отметить, что в наиболее общем случае форма туннельного барьера зависит от работ выхода из материалов образца и острия, приложенного напряжения, расстояния между электродами. Кроме того, необходимо учитывать потенциал сил зеркального изображения. Проведенные расчеты ВАХ показали, что учет потенциала сил зеркального изображения приводит к различиям не только в значениях туннельного тока, но и в форме кривых [241].

Особый интерес представляет собой сравнение получаемых нами результатов с данными работы [167]. Так, кривые 1 и 2 (см. рис. 64) соответствуют расчету без учета потенциала сил зеркального изображения и расчету с учетом потенциала сил зеркального изображения соответственно. Также при изменении напряжения между острием и образцом может происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Джоуля – Ленца, и термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Ноттингама) [168]. Этот эффект может оказывать влияние на ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Насколько сильно влияние этого эффекта на ВАХ, можно видеть из сравнения кривых 2 и 3 (см. рис. 64). Кривая 3 рассчитана с учетом эффекта термического расширения. Описанные выше эффекты изменяют значения силы тока в окрестности 2 В в 2–3 раза. Расчеты [168] подтвердили возможность лавинообразного увеличения тока, приводящего к образованию электрического контакта между острием зонда

и поверхностью образца. Характерной особенностью этого процесса является скачкообразное падение сопротивления туннельного промежутка при приложении модифицирующего импульса напряжения. При этом изменение температуры вершины острия остается невелико. Анализ и сопоставление результатов, представленных на рис. 63 и 64, показывает, что вид ВАХ для туннельного контакта вольфрам – золото совпадает, но по порядку величины туннельного тока они различаются, что связано, по-видимому, с исследованием пленок золота разной толщины работой [167], а также разными методами получения пленок.

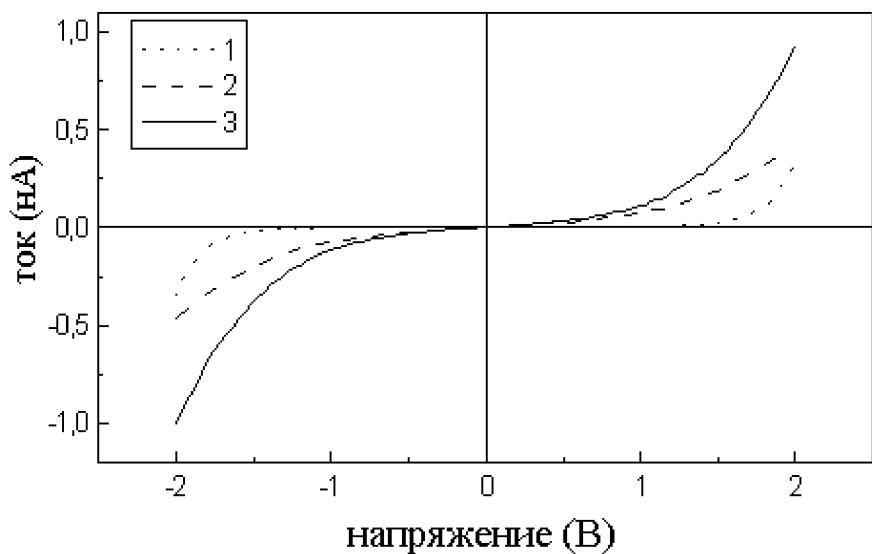


Рис. 64. ВАХ контакта вольфрам – золото [167]: 1, 2 – расчет без учета потенциала сил зеркального изображения и расчет с учетом потенциала сил зеркального изображения соответственно; 3 – расчет с учетом эффекта термического расширения.

Как уже отмечалось, ультратонкие пленки золота при напылении хорошо повторяют рельеф подложки [234]. В частности, нами в работе [242] для исследования ВАХ контакта металл – металл мы использовали образец с периодической структурой золота на поверхности поликарбоната (см. рис. 65-68). Анализ результатов сканирования показывает, что технологически с достаточно высоким качеством на поликарбонат нанесена периодическая структура золота (дорожки). Благодаря своей химической инертности, высокой электрической

проводимости и отражательной способности широкое применение находят пленки золота, в том числе с периодической структурой. Они используются как защитные и буферные слои [243], омические контакты [232], отражающие покрытия в широком диапазоне длин волн [233].

Кривая, соответствующая одному из первых сканов (рис. 68, кривая 1), оказалась асимметрична относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится симметричной относительно знака напряжения (рис. 69, кривая 2). Такое поведение в целом согласуется с результатами, полученными для образца «золото на слюде» и также подтверждает тот факт, что необходимо учитывать возможность влияния взаимодействия между зондом туннельного микроскопа и образцом на результаты, получаемые в процессе эксперимента (термическое расширение острия, массоперенос и др.). Характер кривых 1 и 2 совпадает с данными [244], однако авторы этой работы не указали состав подложки и привели лишь положительную ветвь ВАХ.

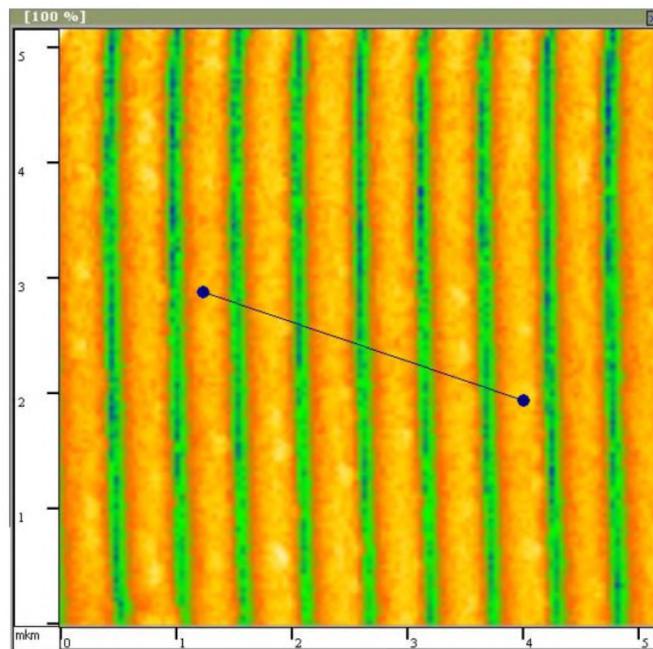


Рис. 65. Результат сканирования рельефа образца «золото на поликарбонате» (размер области сканирования  $5,15 \times 5,15$  мкм $^2$ ).

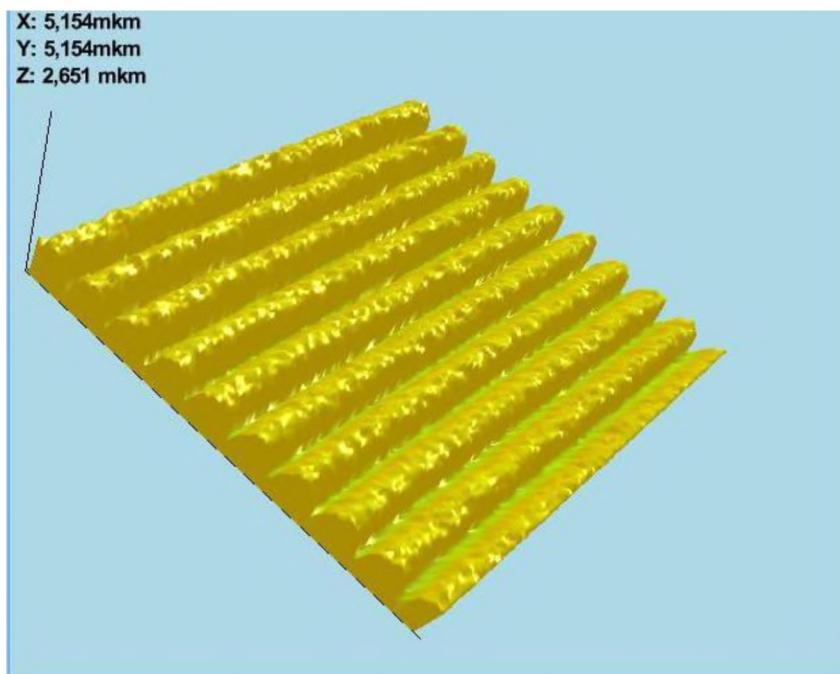


Рис. 66. 3D изображения периодических наноструктур золота на диэлектрической подложке (поликарбонат), полученных с помощью СТМ ( $5,15 \times 5,15$  мкм $^2$ ).

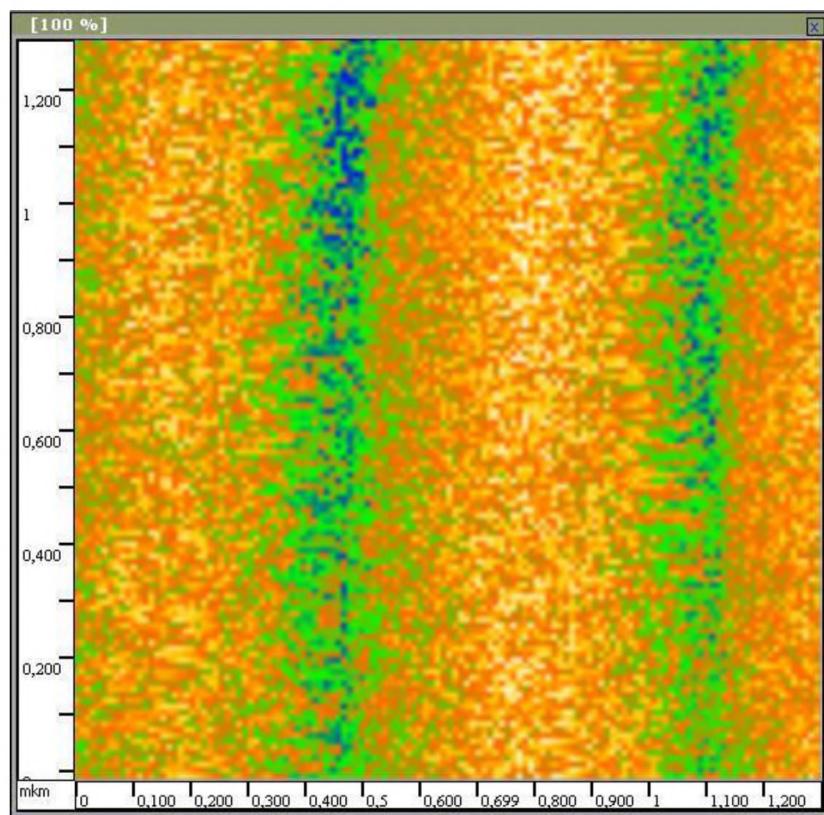


Рис. 67. Результат сканирования рельефа образца «золото на поликарбонате» (размер области сканирования  $2,8 \times 2,9$  мкм $^2$ ).

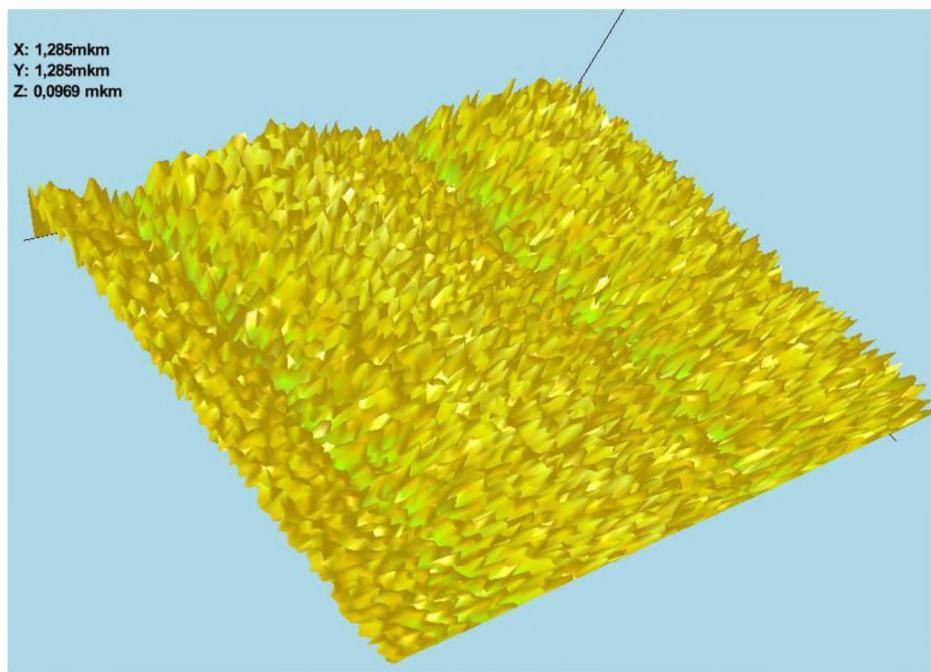


Рис. 68. 3D изображения периодических наноструктур золота на диэлектрической подложке (поликарбонат), полученных с помощью СТМ ( $1,29 \times 1,29$  мкм $^2$ ).

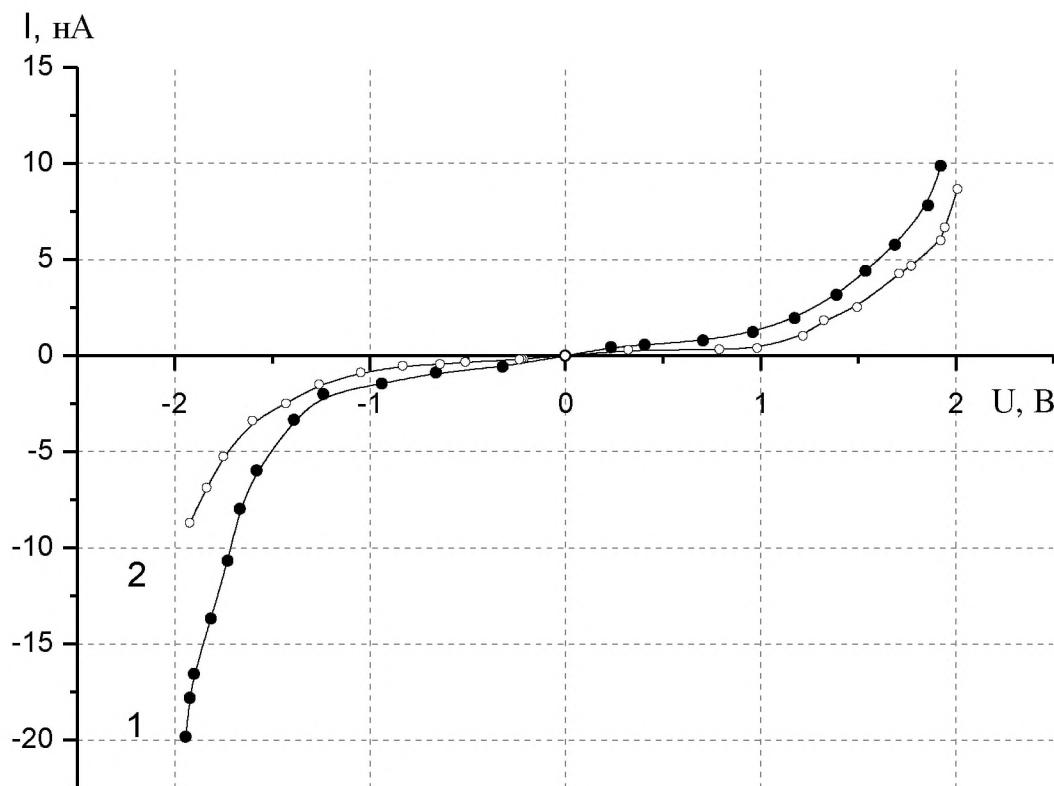


Рис. 69. Кривая 1 ВАХ контакта вольфрам – золото. Кривая 2 отвечает долговременному использованию зонда и наличию эффекта термического расширения.

### 3.6. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам – серебро

Нами было изучено влияние параметров туннельной системы на вид ВАХ на примере модельной системы острье (вольфрам) – образец (серебро) при долговременном использовании зонда СТМ. На рис. 70 приведены результаты серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия. Черная кривая, соответствующая одному из первых сканов, оказалась асимметрична относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится симметричной относительно знака напряжения, в диапазоне напряжений  $-0,5 \div +0,5$  В это особенно заметно.

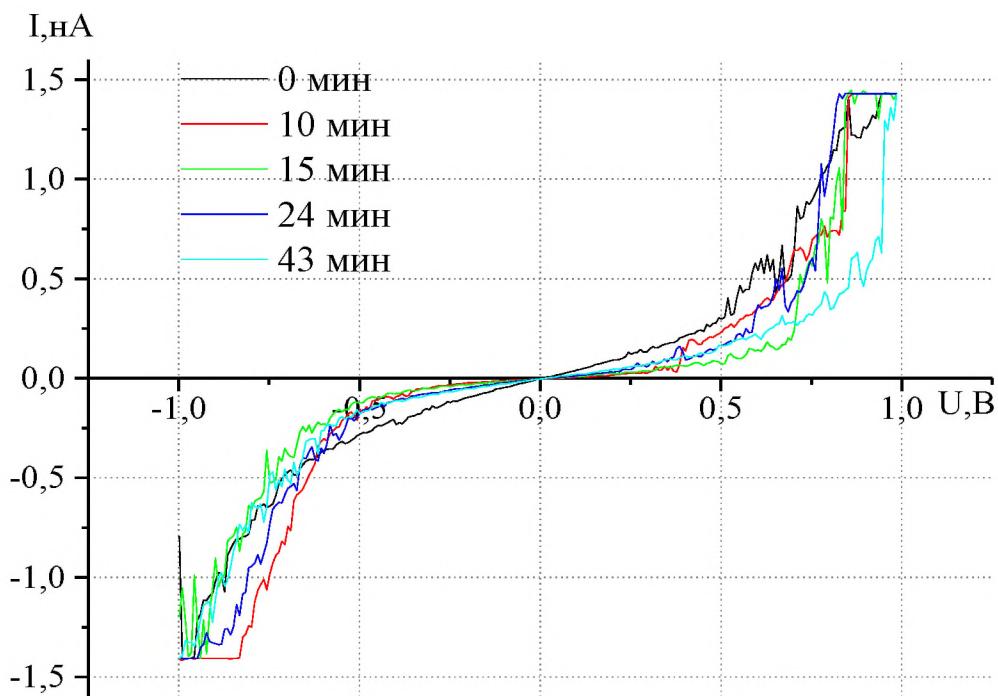


Рис. 70. Кривые ВАХ серии измерений контакта вольфрам – серебро.

В отличие от измерений образца острие (вольфрам) – образец (золото) анализ статистики измерений показывает, что при  $U = \pm 0,5$  В кривые ВАХ четко не разделяются, в связи с чем уменьшение силы тока (по абсолютному значению)

мы определяем при  $U = 0,8$  В от значения, фиксируемого при начале измерений, что составляет 2,8 раза для положительной ветви.

Все это также позволяет сделать вывод об изменении электронной структуры острия при частичном массопереносе с образца на острие. Как уже отмечалось, в наиболее общем случае форма туннельного барьера зависит от работ выхода из материалов образца и острия, приложенного напряжения, расстояния между электродами, а также от учета потенциала сил зеркального изображения, изменяющего не только сами значения туннельного тока, но и форму кривых [241].

При этом анализ ВАХ показывает существование «запрещенной зоны» только у образцов серебра (это говорит о наличии оксидной плёнки на поверхности), ширина которой составляет порядка 1 эВ [245]. В каком-то смысле наличие оксидной пленки на поверхности серебра аналогично напылению слоя полимера. Таким образом, можно ожидать особенности в поведении вольт-амперной характеристики, описанные в работе [246]. Для пленок серебра, в отличие от пленок золота (см. рис. 63), изменение ВАХ со временем идет более плавно, и лишь кривая, соответствующая наибольшему времени измерения, резко отличается при положительных напряжениях (см. рис. 70).

Форма туннельного барьера и ее изменение от приложенного напряжения оказывает существенное влияние на получаемые в СТМ данные. Для анализа экспериментальных данных необходим детальный учет прозрачности туннельного барьера. Причем нами ранее в работах [211,241] установлено, что эффект термического расширения острия оказывает существенное влияние на форму вольт-амперных характеристик системы даже при малых по сравнению с работой выхода напряжениях смещения.

Изменение длины острия происходит в основном за счет термического расширения. Причем вклад энергии Джоуля – Ленца пренебрежимо мал в сравнении с вкладом энергии Ноттинггама. Тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, и возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия,

приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца, что подтверждается данными компьютерного моделирования [10]. Определенным доказательством развивающейся нами теории могут служить экспериментальные результаты исследований [168] для системы вольфрам – золото. Расчеты [168] также подтверждают возможность лавинообразного увеличения тока, приводящего к образованию электрического контакта между острием зонда и поверхностью образца. При этом изменение температуры вершины острия остается невелико.

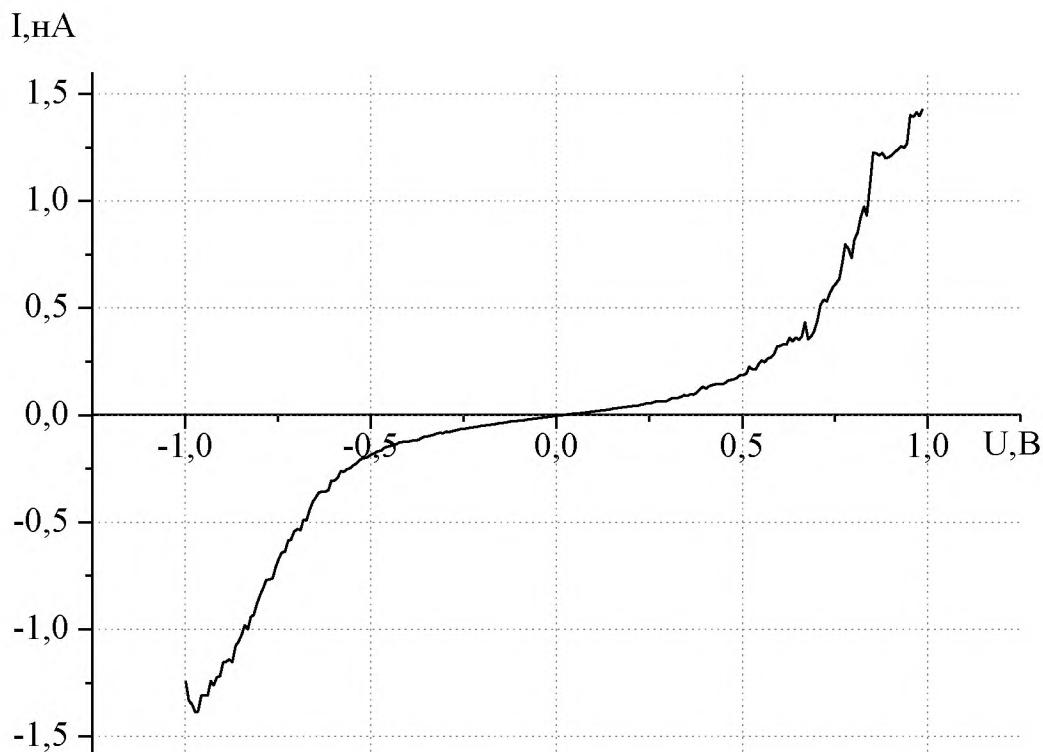


Рис. 71. ВАХ туннельного контакта системы вольфрам – серебро на слюде.

На рис. 71 приведены усредненные результаты измерений ВАХ. Анализ ВАХ показывает существование «запрещенной зоны», которая свидетельствует о наличии оксидной пленки на поверхности серебра, ширина которой составляет порядка 0,5 эВ.

### 3.7. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам – хром

Нами было изучено влияние параметров туннельной системы на вид ВАХ на примере модельной системы острье (вольфрам) – образец (хром на стекле). На рис. 72 приведены результаты серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия. Черная кривая, соответствующая одному из первых сканов (см. рис. 72), оказалась асимметричной относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится немного более симметричной относительно знака напряжения (см. рис. 72).

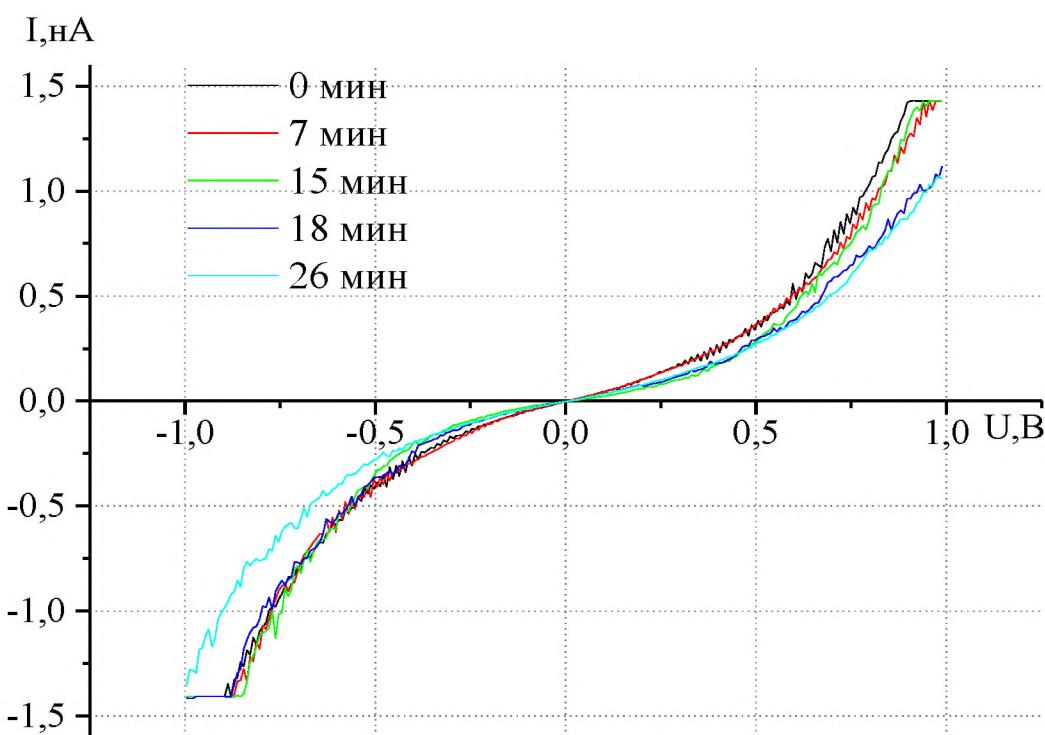


Рис. 72. Кривые ВАХ серии измерений контакта вольфрам – хром.

Фактически полученные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными для золота, где в качестве подложки использовался поликарбонат [242]. В данном случае термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии

Джоуля – Ленца, и термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Ноттингама) [168], при напряжениях порядка  $U = \pm 0,8$  В приводит в к уменьшению тока (по абсолютной величине) практически на 35% как для правой, так и для левой ветки ВАХ. Этот эффект также оказывает влияние на форму ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Насколько сильно влияние описанных выше эффектов на ВАХ, можно видеть из сравнения черной и голубой кривых (см. рис. 72) во всем диапазоне напряжений. При этом, в частности, в [247] в частности показано, что геометрия зонда, а также расстояние между его вершиной и поверхностью образца являются ключевыми факторами, определяющими межмолекулярные и поверхностные силы взаимодействия, что может оказывать влияние на определяемые в эксперименте характеристики. Вопрос, насколько сильно влияние описанных выше эффектов на ВАХ, требует дополнительного рассмотрения и, по нашему мнению, зависит прежде всего от выбранных экспериментальных образцов и типа рельефа их поверхности. Отдельные результаты по анализу ВАХ для нанопокрытия хрома были представлены нами в [248]. К сожалению, несмотря на существование отдельных работ по экспериментальному исследованию электрических свойств пленок хрома [249], в частности оценка степени влияния постоянного электрического тока на величину и температурную зависимость электросопротивления пленок хрома, графики ВАХ нами не обнаружены.

Отметим, что для исследования морфологических и фрактальных характеристик металлических пленок в качестве подложек мы использовали ювенильную поверхность слюды и высокого качества шлифованное стекло. С одной стороны это позволило избежать актефактов, связанных с повтором рельефа подложки, возможность которого отмечена в [234, 242], с другой стороны это позволяет нам предполагать, что на механизм образования фрактальных структур в данном случае подложка если и влияет, то только на первом этапе формирования пленки, при этом, например, как отмечено в работе [250] при моделировании эпитаксиального роста субмикронных островковых пленок характерно проявления механизма Фольмера–Вебера.

### **3.8. Основные результаты и выводы к главе 3**

1) В результате проведенного исследования показано, что напыление тонких металлических пленок на диэлектрической подложке позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе со сканирующим зондовым микроскопом в режиме СТМ. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов поверхности размером менее 100 нм;

2) На примере образцов «золото на слюде», «серебро на слюде», «хром на стекле» нами определены линейные размеры отдельных объектов поверхности (впадин и пиков), факторы, влияющие на формирование рельефа образца. В частности, факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок, являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки. При этом в работе [251] проведена оценка влияния нанотопографии на реальную площадь контакта технических поверхностей и установлена необходимость учета этого влияния в расчетах характеристик дискретного контакта твердых тел. Таким образом, полученные результаты имеют технологический аспект применения при исследовании процессов контактного тепло- или электропереноса в наносистемах.

3) Для образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде» исследованы отдельные участки профиля и поверхности на наличие фрактальных структур. Установлено, что система кластеров на поверхности исследуемого нами образца является фрактальной, а также для каждого отдельного кластера зависимость натурального логарифма частиц от натурального логарифма размера кластера близка к линейной, что позволяет в целом считать структуру отдельных кластеров профиля и поверхности фрактальной. Таким образом, имея возможность сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности, можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной микро- или наноструктурой.

4) Для профиля и поверхности образца «золото на слюде» наиболее вероятное значение фрактальной размерности лежит соответственно в диапазонах

$1,00 \leq D_L \leq 1,25$  и  $2,00 \leq D_f \leq 2,25$  для пучков высокой плотности и  $1,75 \leq D_L \leq 2,00$  и  $2,25 \leq D_f \leq 2,50$  для пучков низкой плотности, в то время как для образца «серебро на слюде» –  $1,00 \leq D_L \leq 1,25$  и  $2,00 \leq D_f \leq 2,50$ . При этом, по нашим оценкам, на исследуемых образцах золота и серебра были обнаружены кластеры с максимальными размерностями профиля и поверхности – соответственно  $D_L \approx 1,9$  и  $D_f \approx 2,75$ .

5) Исследование ВАХ контакта металл – металл для образцов золота, серебра и хрома с острием из вольфрама показывает, что экспериментальные результаты свидетельствуют о необходимости тщательного учета параметров, влияющих на туннельный ток, для извлечения информации об электронной структуре образца. Форма туннельного барьера и ее изменение от приложенного напряжения существенно влияют на получаемые в СТМ данные. Для анализа экспериментальных данных необходим детальный учет прозрачности туннельного барьера. Причем эффект термического расширения острия оказывает существенное влияние на форму вольт-амперных характеристик системы даже при малых по сравнению с работой выхода напряжениях смещения. Отметим, что изменение длины острия происходит в основном за счет термического расширения, причем вклад энергии Джоуля – Ленца пренебрежимо мал в сравнении с вкладом энергии Ноттингама. При этом тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, и возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца, что подтверждается данными компьютерного моделирования на примере модельной системы зонд (медь) – металл (золото), подробно описанного в Главе 2, а также в [10,252,253].

6) Полученные в данной работе результаты с использованием сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (НИТУ «МИСиС», Москва) позволяют дополнительно провести верификацию результатов СТМ «УМКА-02Г» (ТвГУ, Тверь), а также подтверждают и

обобщают сделанный в [211, 214] вывод о том, что металлические нанокластеры на диэлектрических подложках могут иметь самоподобную фрактальную структуру. При этом показано, что для наноразмерных пленок меди в отличие от наноразмерных пленок золота и серебра фрактальные структуры на всей поверхности исследуемого образца не обнаруживаются, а обнаруживается лишь на отдельных участках, что косвенно свидетельствует о возможности подбора таких условий при подготовке образцов (плотность пучка, температура подложки), которые могут обеспечить получение фрактальных структур на всей поверхности наноразмерной пленки меди [254, 255]. Найденные нами значения фрактальной размерности для профиля и поверхности с использованием двух альтернативных методов: атомно-силовой и туннельной микроскопии, с одной стороны, согласуются между собой, с другой стороны, в целом коррелируют с результатами работ [212, 214]. Для наноразмерных пленок золота впервые произведена оценка лакунарности (префактора) с использованием результатов СТМ, полученные результаты по порядку величины согласуются с [214]. Использование двух альтернативных экспериментальных методов позволяет строго контролировать качество получаемых изображений с целью исключения артефактов, масштабных несоответствий и учета влияния дефектов поверхности подложки или возможного появления оксидных пленок на поверхности пленки.

## **Основные результаты и выводы:**

- 1) Для образцов «золото на слюде», «серебро на слюде», «хром на стекле» определены морфологические характеристики отдельных объектов поверхности, а также факторы, влияющие на формирование рельефа образца;
- 2) Для образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде» исследованы отдельные участки профиля и поверхности на наличие фрактальных структур. Установлено, что система кластеров на поверхности исследуемых образцов является фрактальной.
- 3) Для профиля и поверхности образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде» установлены наиболее вероятные значения фрактальной размерности. На исследуемых образцах золота и серебра были обнаружены кластеры с максимальными размерностями профиля и поверхности  $D_L \approx 1,9$  и  $D_f \approx 2,75$ ;
- 4) В образцах «хром на стекле», полученных двумя различными способами напыления: термовакуумным и магнетронным, не образуются фрактальные структуры, в отличие от образцов «золото на слюде» и «серебро на слюде».
- 5) Исследование ВАХ контакта металл – металл для образцов золота, серебра и хрома с острием из вольфрама показывает, что экспериментальные результаты свидетельствуют о необходимости тщательного учета параметров, влияющих на туннельный ток. Тепловое расширение острия может достигать величин, сравнимых с шириной туннельного промежутка, возможно возникновение лавинообразного процесса теплового расширения острия, приводящего к возникновению контакта между острием зонда и поверхностью образца, что подтверждается данными компьютерного моделирования.
- 6) Методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта проведено моделирование взаимодействия системы зонд (медь) – образец (золото) в зависимости от расстояния между ними для двух конфигураций острия: стержень и конус. В моделируемых нами случаях изменение температуры при термическом расширении зонда до контакта с образцом для конфигурации конус составляет  $150K$ , а для случая стержня –  $177K$ , что находится в хорошем качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими оценками.

## Список цитируемой литературы

1. Муравьева, Т.И. Исследование морфологии поверхности оксидных пленок различных типов после трибологических испытаний / Т.И. Муравьева, А.В. Морозов, Б.Я. Сачек и др. // XXV Российская конференция по электронной микроскопии и 2-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследовании наноструктур и наноматериалов: тезисы докладов, Черноголовка, 2-6 июня 2014 года. – Черноголовка: ИПТМ РАН, 2014. – С. 462-463.
2. Храмов, Ю.А. Физики. Биографический справочник / Ю.А. Храмов; под ред. А. И. Ахиезера. – Изд. 2-е, испр. и дополн. – М.: Наука, 1983. – С. 193.
3. Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // IBM Journal of Research and Development. – 1986. – V. 30. – № 4. – P. 355-370.
4. Большой энциклопедический словарь. – М.: АСТ, 2005. – 1248 с.
5. Young, R. Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission, and the transition region / R. Young, J. Ward, F. Scire // Physical Review Letters. – 1971. – V. 27. – I. 14. – P. 922-924.
6. Хлопов, Д.В. Анализ и фильтрация изображений сканирующей зондовой микроскопии / Д.В. Хлопов, С.И. Леесмент, О.В. Карбань и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 6. – С. 36-43.
7. Белко, А.В. Модели фрактальных структур в композиционных системах на основе полимеров / А.В. Белко, А.В. Никитин, А.А. Скаскевич и др. // Вестник Гродненского государственного университета. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, Вычислительная техника и управление. – 2012. – №2. – С. 95-104.
8. Дроздов, А.В. Изучение физических процессов, протекающих при модификации поверхности металла импульсом напряжения в сканирующем тунNELьном микроскопе: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Дроздов Андрей Вячеславович. – Санкт-Петербург, 1998. – 16 с.

9. Пат. 2437104 Российская Федерация, МПК G12B1/00. Способ получения иглы из монокристаллического вольфрама для сканирующей туннельной микроскопии / Чайка А.Н., Глебовский В.Г., Семенов В.Н., Божко С.И., Штинов Е.Д.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН. – № 2010112620/28; заявл. 31.03.10; опубл. 20.12.11, Бюл. № 35. – 9 с.
10. Самсонов, В.М. Моделирование эволюции микрочастицы в зазоре между острием и поверхностью твердого тела / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев // 1-ая Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии»: авторефераты докладов, Санкт-Петербург. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 1996. – Часть III. – С. 512-515.
11. Белко, А.В. Влияние фрактальной структуры наполнителя на модифицируемый объём матрицы композиционного материала / А.В. Белко // Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», Москва, 21-23 октября 2008: материалы конференции. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – С. 85-87.
12. Лиопо, В.А. Природные слоистые силикаты как модификаторы полимерных нанокомпозитов / В.А. Лиопо, А.В. Никитин, В.А. Струк, С.В. Авдейчик // Низкоразмерные системы - 2: Физико-химия элементов и систем с низкоразмерным структурированием (получение, диагностика, применение новых материалов и структур): сборник научных работ. – Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2005. – Вып. 4. – С. 186-195.
13. Рехвиашвили, С.Ш. Теплоёмкость твёрдых тел фрактальной структуры с учётом ангармонизма колебаний атомов / С.Ш. Рехвиашвили // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 54-58.
14. Дроздов, В.А. Фрактальная размерность наночастиц / В.А. Дроздов, В.В. Ковальчук, С.Л. Моисеев // Физика аэродисперсных систем. – 2002. – Вып. 39. – С. 55-68.
15. Вигдорович, В.И. Кластеры как исходные образования в реакциях

- наноструктурированных материалов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Конденсаторные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 1. – С. 31-36.
16. Кузнецов, В.М. Фрактальное представление теории Дебая для исследования тёплоёмкости макро- и наноструктур / В.М. Кузнецов, В.И. Хромов // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 11. – С. 11-16.
17. Смирнов, Б.М. Фрактальные кластеры / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149. – № 2. – С. 177-219.
18. Михайлов, Е.Ф. Образование фрактальных структур в газовой фазе / Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – № 3. – С. 263-283.
19. Кроновер, Д.М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории / Д.М. Кроновер. – М.: Постмаркет, 2000. – 352 с.
20. Kun, F. Fractal dimension of collision cascades / F. Kun, G. Bardos // Physical Review E. – 1997. – V. 55. – I. 2. – P. 1508-1513.
21. Erzan, A. Q-analysis of fractal sets / A. Erzan, J.-P. Eckmann // Physical Review Letters. – 1997. – V. 78. – № 17. – P. 3245-3248.
22. Иванов, В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванов, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
23. Минаев, И.Н. Фрактальная размерность поверхностной структуры тонких полимерных плёнок, образующихся при газоразрядной полимеризации / И.Н. Минаев, А.М. Штеренберг // Вестник СамГТУ. Серия: Физико-математические науки. – Самара: СамГТУ. – 2006. – Т. 42. – С. 204-206.
24. Зынь, В.И. Фрактальный анализ продуктов газоразрядной полимеризации / В.И. Зынь, С.Л. Молчатский // Химическая физика. – 1998. – Т. 17. – № 5. – С. 130-134.
25. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 156 с.
26. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
27. Штеренберг, А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах / А.М. Штеренберг, В.К. Потапов. – Самара: СамГТУ,

1997. – 192 с.

28. Самсонов, В.М. Об альтернативных подходах к определению радиуса и других геометрических характеристик наночастиц / В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсона, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 7. – Тверь: Тверской государственный университет, 2015. – С. 413-424.
29. Поликартова, Н.С. О свойствах эмпирической решёточной фрактальной размерности изображений / Н.С. Поликартова // Российская конференция «Микроэлектроника-94», Звенигород, 28 ноября – декабря 1994: тезисы докладов. М.: МЦНТИ, СОПИ. – С. 156-165.
30. Торхов, Н.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального  $n\text{-GaAs}$  в локальном пределе / Н.А. Торхов, В.Г. Божков, И.В. Ивонин, В.А. Новиков // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 38-47.
31. Хлопов, Д.В. Метод выделения границ объектов на изображениях сканирующей зондовой микроскопии / Д.В. Хлопов, О.В. Карбань, М.В. Телегина и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 2. – С. 71-77.
32. Кавецкая, И.В. Оптические свойства наночастиц золота / И.В. Кавецкая, Т.В. Волошина, В.А. Караванский, В.И. Красовский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 1. – С. 53-57.
33. Scalfardi, L.B. O. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy / L.B. Scalfardi, N. Pellegrini, O. Sanctis, J. Tocho // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – № 1. – P. 158-163.
34. Mandal, S.K. Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in  $SiO_2$  matrix / S.K. Mandal, R.K. Roy, A.K. Pal // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35. – № 17. – P. 2198-2205.
35. Romeu, D. Surface fractal dimension of small metallic particles / D. Romeu, A. Gómez, J.G. Pérez-Ramírez, R. Silva at el. // Physical Review Letters. – 1986. – V. 57. – I. 20. – P. 2552-2555.

36. Weitz, D.A. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids / D.A. Weitz, M. Oliveria // Physical Review Letters. – 1984. – V. 52. – I. 16. – P. 1433-1436.
37. Weitz, D.A. Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids / D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin, J. Sung // Physical Review Letters. – 1985. – V. 54. – I. 13. – P. 1416-1419.
38. Simic-Milosevic, V. Charge-induced formation of linear *Au* clusters on thin *MgO* films: Scanning tunneling microscopy and density-functional theory study / V. Simic-Milosevic, M. Heyde, X. Lin, T. König at el. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – I. 23 – P. 235429-1-235429-6.
39. Брылкин, Ю.В. Моделирование структуры рельефа реальных поверхностей на основе фракталов в аэродинамике разреженных газов / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Космонавтика и ракетостроение. – 2014. – № 3 (76). – С. 22-28.
40. Алехин, А.П. Квазифракталы: Новые возможности при описании самоподобных кластеров / А.П. Алехин // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – Вып. 2. – С. 29-36.
41. Кибанова, Е.А. Структурно-информационные уровни в процессах эволюции и самоорганизации (Компьютерные модели, фракталы и синергетика) / Е.А. Кибанова, В.А. Полухин // Известия Челябинского научного центра. – 1999. – Вып. 2 (4). – С. 11-15.
42. Bromann, K. Self-organized growth of cluster arrays / K. Bromann, M. Giovannini, H. Brune, K. Kern // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 25-28.
43. Жарнова, О.А. Методы генерации кластерных систем / О.А. Жарнова // IX Республиканская научная конференция студентов и аспирантов республики Беларусь «НИРС - 2004», 26-27 мая 2004: тезисы докладов. – Гродно: ГрГУ, 2004. – Ч. 6. – С. 16-18.
44. Шкута, П.Э. Моделирование стихастических фрактальных структур / П.Э. Шкута // IX Республиканская научная конференция студентов и аспирантов

республики Беларусь «НИРС - 2004», 26-27 мая 2004: тезисы докладов. – Гродно: ГрГУ, 2004. – Ч. 6. – С.34-36.

45. Белко, А. Модели генерации фрактальной структуры наполнителей в композитных системах / А. Белко, И. Могильников // Конференция: Наука – будущее Литвы. Транспорт. (10-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos «Mokslas – Lietuvos ateitis» teminės konferencijos. Transportas), Вильнюс, 3 мая 2007: тезисы докладов. – Vilnius: VGTU Transporto inžinerijos fakultetas, 2008. – С. 206-211.

46. Силина, Ю.Е. Исследование морфологии поверхности ультрадисперсных электролитических плёнок серебра и палладия и возможности их применения для модификации пьезорезонаторов / Ю.Е. Силина, Б.А. Спиридовон, Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов // Конденсированные среды и межфазные границы. – Т. 13. – № 1. – С. 89-95.

47. Рехвиашвили, С.Ш. К вопросу о теплоёмкости нанокристаллических веществ / С.Ш. Рехвиашвили // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – Вып. 22. – С. 65-69.

48. Voss, R.F. Fractal (Scaling) clusters in thin gold films near the percolation threshold / R.F. Voss, R.B. Laibowitz, E.I. Allessandrini // Physical Review Letters. – 1982. – V. 49. – I. 19. – P. 1441-1444/

49. Борман, В.Д. Наблюдение фрактальных нанокластеров при импульсном лазерном осаждении золота / В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, М.А. Пушкин и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2001. – Т. 73. – Вып. 11. – С. 684-688.

50. Серов, И.Н. Получение и исследование наноразмерных плёнок меди с фрактальной структурой / И.Н. Серов, Г.Н. Лукьянов, В.И. Марголин и др. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-37.

51. Барченко, В.Т. Применение ионного магнетронного распыления для получения фрактальных наноразмерных плёнок / В.Т. Барченко, М.С. Потехин, И.А. Соловьевская и др. // Вакуумная техника и технология, – 2005. – Т. 15. – № 2. – С.1-5.

52. Endo, T. STM Study on nanostructures of *Au* and *Al* deposits on HOPG and amorphous carbon / T. Endo, T. Sumomogi, H. Maeta, S. Ohara, H. Fujita // Materials transactions, JIM. – 1999. – V. 40. – № 9. – P. 903-906.
53. Шур, В.Я. Эволюция фрактальной поверхности аморфных плёнок цирконата-титаната свинца при кристаллизации / В.Я. Шур, С.А. Негашев, А.Л. Субботин и др. // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 2. – С. 306-309.
54. Будаев, В.П. Фрактальная нано- и микроструктура осаждённых плёнок в термоядерных установках / В.П. Будаев, Л.Н. Химченко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2008. – Вып. 3. – С. 16-61.
55. Лукьянов, Г.Н. Количественное описание нелинейной динамики пористой акриловой тонкой плёнки / Г.Н. Лукьянов, М.В. Успенская // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – № 2 (78). – С. 84-87.
56. Иванов, А.М. Изучение структуры тонких плёнок воды в порах фрактальной поверхности методом малоуглового рассеяния света / А.М. Иванов, Д.В. Васильев, Н.А. Мыслицкая // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2008. – № 14. – С. 207-211.
57. Панин, А.В. Эволюция рельефа поверхности тонких диэлектрических плёнок при термическом отжиге. Фрактальный анализ. / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, М.Б. Иванов, И.В. Ивонин // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4. – № 2. – С. 65-75.
58. Фёдорова, Е.А. Гидрохимический синтез и исследование свойств тонких плёнок  $CuGaSe_2$  / Е.А. Фёдорова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.А. Мошников, Н.В. Пермяков // Отчет о научно-исследовательской работе. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2013. – 20 с.
59. Шугуров, А.Р. Фрактальный анализ эволюции поверхности трения гальванических покрытий  $AuNi$  / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, А.О. Лязгин, Е.В. Шестериков // Письма в Журнал технической физики. – 2012. – Т. 38. – Вып. 10. – С. 70-78.

60. Серов, И.Н. Получение и исследование фрактальных наноразмерных тонкопленочных структур / И.Н. Серов, В.И. Марголин, В.А. Жабрев и др. // Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов. Корпоративные, нано и CALS технологии в наукоемких отраслях промышленности (ТПКММ) – 4-я Московская Международная конференция, Москва, 26-29 апреля 2005: тезисы конференции. – М.: МГУ, 2005. – 4 с. [http://www.aires.spb.ru/docs/rus/TPKMM\\_2005\\_nano.pdf](http://www.aires.spb.ru/docs/rus/TPKMM_2005_nano.pdf)
61. Carlow, G.R. Ordering of clusters during late-stage growth on surfaces / G.R. Carlow, R.J. Barel, M. Zinke-Allmang // Physical review B. – 1997. – V. 56. – I. 19. – P. 12519-12528.
62. Зотов А.В. Магические кластеры и другие атомные конструкции. Самоорганизация упорядоченных наноструктур на поверхности кремния / А.В.Зотов, А.А. Саранин // Электронная библиотека РФФИ. – 2006. – С. 1-10. [http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_15370](http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_15370).
63. Jensen, P. Deposition, diffusion and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth / P. Jensen, A.-L. Barabasi, H. Larralde et al. // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – I. 20. – P.15316-15330.
64. Кузнецов, П.В. Фрактальная размерность как характеристика усталости поликристаллов металлов / П.В. Кузнецов, И.В. Петракова, Ю. Шрайбер // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – Спец выпуск Ч. 1. – С. 389-392.
65. Гаврусева, Е.Ю. Моделирование температурной зависимости свойств неравновесных наночастиц титана методом квантовой нанодинамики / Е.Ю. Гаврусева, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк // Известия алтайского государственного университета. – 2010. – №3-2. – С. 135-140.
66. Губарёв, А.А. Моделирование формирования рельефа поверхности кремния при облучении ионами аргона с энергией 1 кэВ / А.А. Губарёв, Д.А. Яковлев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 8. – С. 8-16.

67. Shiwen, D.U. Fractal characteristics and microstructure evolution of magnetron sputtering *Cu* thin films / D.U. Shiwen, L.I. Yongtang // Chinese journal of mechanical. – 2013. – V. 26. – № 1. – P. 137-143.
68. Markel, V.A. Theory and numerical simulation of optical properties of fractal clusters / V.A. Markel, L.S. Muratov, M.I. Stockman, T.F. George // Physical Review B. – 1990. – V. 43. – № 10. – P. 8183-8195.
69. Pramanik, B. Surface fractal analysis for estimating the fracture energy absorption of nanoparticle reinforced composites / B. Pramanik, T. Tadepalli, P.R. Mantena // Materials. – 2012. – № 5. – P. 922-936.
70. Petrović, S. Morphology and fractal dimension of  $TiO_2$  thin films / S. Petrović, L. Rožić, B. Grbić // Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2013. – V. 32. – № 2. – P. 309-317.
71. Virtanen, A. Method for measuring effective density and fractal dimension of aerosol agglomerates / A. Virtanen, J. Ristimaki, J. Keskinen // Aerosol Science and Technology. – 2010. – V. 38. – I. 5. – P. 237-446.
72. Mativetsky, J.M. High-resolution investigation of metal nanoparticle growth on an insulating surface / J.M. Mativetsky, S. Fostner, S.A. Burke, P. Grutter // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – I. 4. – P. 045430-1-045430-9.
73. Liu, J. Fractal colloidal aggregates with finite interparticle interactions: Energy dependence of the fractal dimension / J.n Liu, W.Y. Shin, M. Sarikaya, I.A. Aksay // Physical Review A. – 1990. – I. 6. – P. 3206-3213.
74. Krim, J. Characterization of the surface fractal dimension of evaporated silver and gold films through adsorption isotherm measurements / J. Krim, V. Panella // Studies in Surface Science and Catalysis. Characterization of Porous Solids II. Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS 11). – 1991. – V. 62. – P. 217-224.
75. Singh, M. Formation of fractal aggregates during green synthesis of silver nanoparticle / M. Singh, I. Sinha, A.K. Singh, R.K. Mandal // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. V. 13. – I. 1. – P. 69-76.
76. Shin, W.G. Structural properties of silver nanoparticle agglomerates based on transmission electron microscopy: relationship to particle mobility analysis / W.G. Shin,

- J. Wang, M. Merter et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – V. 11. – I. 1. – P. 163-173.
77. Hegger, H. Fractal conductance fluctuations in gold nanowires / H. Hegger, B. Huchestein, K. Hecher at el. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3885-3888.
78. Herrasti, P. Scanning-tunneling-microscopy study on the growth mode of vapor-deposited gold films / P. Herrasti, P. Ocon, L. Vazquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia // Physical Review A. – 1992. – V. 45. – I. 10. – P. 7440-7451.
79. Чиганова, Г.А. Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра / Г.А. Чиганова // Журнал Сибирского Федерального университета. Техника и технологии. – 2008. – Вып. 2. – С. 155-161.
80. Chidsey, C.E.D. STM study of surface morphology of gold on mica / C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, T. Sleator, S. Nakahara // Surface Science. – 1988. – V. 200. – I. 1. – P. 45-66.
81. Брылкин, Ю.В. Исследование фрактальной структуры нитрида титана, нанесённого на подложку из нержавеющей стали / Ю.В. Брылкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 6. – Тверь: Тверской государственный университет, 2014. – С. 59-65.
82. Брылкин, Ю.В. Соотношение фрактальной размерности и различной шероховатости для образцов меди / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 5. – Тверь: Тверской государственный университет, 2013 – С. 33-38.
83. Коваленко, Д.А. Исследование влияния технологических параметров формирования тонких плёнок цирконата-титаната свинца на их структурные и электрофизические свойства / Д.А. Коваленко, В.В. Петров, В.Г. Клиндухов // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – № 9 (158). – С. 124-132.

84. Середин, П.В. Исследование наноразмерных плёнок  $Al_2O_3$ , полученных на пористом кремнии методом ионно-плазменного распыления / П.В. Середин, А.С. Леньшин, Д.Л. Голощапов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – Вып. 7. – С. 936-941.
85. Петрова, Е.В. Наноразмерные гидроксид и оксид алюминия, полученные электрохимическим способом и их использование / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Цыганова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 2. – С. 115-119.
86. Струнин, В.И. Оптические свойства плёнок аморфного кремния, полученные струйным плазмохимическим методом / В.И. Струнин, Л.В. Баранова, А.А. Ляхов и др. // Вестник Омского университета. – 2010. – № 2. – С. 88-91.
87. Chu, S.-Y. Influence of postdeposition annealing on the properties of  $ZnO$  films prepared by RF magnetron sputtering / S.-Y. Chu, W. Water, J.-T. Liaw // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – I. 10. – P. 1593-1598.
88. Богатырёв, В.М. Влияние условий синтеза на структурные характеристики оксидных нанокомпозитов  $NiO/SiO_2$  / В.М. Богатырёв, Л.И. Борисенко, Е.И. Оранская и др. // Поверхность. – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 178-189.
89. Зуев, Д.А. Импульсное лазерное осаждение тонких плёнок ITO и их характеристики / Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский и др. // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып. 3. – С. 425-429.
90. Лоскутов, А.И. Исследование новых металлполимерных нанокомпозитных материалов / А.И. Лоскутов, А.А. Директоров // Вестник МГТУ «Станкин». – 2010. – № 1(9). – С. 68-81.
91. Rivera, W. Scanning tunneling microscopy current-voltage characteristics of carbon nanotubes / W. Rivera, J.M. Perez, R.S. Ruoff at el. // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1995. – V. 13. – № 2. – P. 327-330.
92. Timm, R. Current-voltage characterization of individual as-grown nanowires using a scanning tunneling microscope / R. Timm, O. Persson, D.L.J. Engberg at el. // Nano Letters. – 2013. – V. 13. – I. 11. – P. 5182-5189.

93. Heuberger, M. Atomic force and scanning tunneling microscopy study of current-voltage properties of  $TiB_2$  microcontacts / M. Heuberger, G. Dietler, R. Strumpler, J. Rhyner, J. Isberg. // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82. – I. 3. – P.1255-1261.
94. Гущина, Е.В. Измерение коэрцитивного поля и локальной проводимости тонких сегнетоэлектрических плёнок  $Pb(Zr,Ti)O_3$  с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии / Е.В. Гущина, М.С. Дунаевский, Л.А. Делимова // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел, Черноголовка, 1-5 июня 2015: тезисы докладов. – М.: ИПТМ РАН, 2015. – С. 136-138.
95. Murray, R. Current voltage analysis of silver nanoparticle doped organic photovoltaic devices. / R. Murray, N. Rujisamphan, H. Cramer, S. Ali, S.I. Shah IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO, 8-13 June 2014. – 2014. – P. 2570-2574.
96. Каримов, Х.С. Исследование вольт-амперных характеристик углеродных нанотрубок / Х.С. Каримов, Х.М. Ахмедов, Ф.А. Халид и др. // Доклады Академии Наук Республики Таджикистан. 2012. – Т. 55. – № 9. – С. 751-754.
97. Рехвиашвили, С.Ш. Сканирующий атомно-силовой микроскоп / С.Ш. Рехвиашвили // Математическое моделирование. – 2003. – Т. 15. – № 2. – С. 62-68.
98. Левшин, Н.Л. Исследование вольт-амперных характеристик ленгмюровских пленок жидких кристаллов в области сегнетоэлектрического фазового перехода / Н.Л. Левшин, П.А. Форш, С.В. Хлыбов, С.Г. Юдин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 8. – С. 34-36.
99. Чайка, А.Н. Использование монокристаллического вольфрама для создания высокоразрешающих зондов СТМ с контролируемой структурой / А.Н. Чайка, С.С. Назин, В.Н. Семёнов и др. // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 3-10.
100. Чайка, А.Н. Роль величины туннельного промежутка и орбитальной структуры зонда в сканирующей туннельной микроскопии атомарного

разрешения / А.Н. Чайка, С.С. Назин, В.Н. Семёнов и др. // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел, Черноголовка, 1-5 июня 2015: тезисы докладов. – М.: ИПТМ РАН 2015. – С. 178-179.

101. Владимиров, Г.Г. Зависимость модификации золота от импульса напряжения и материала острия в сканирующем тунNELьном микроскопе / Г.Г. Владимиров, А.В. Дроздов, А.Н. Резанов // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 11. – С. 32-35.
102. Булыгин, Ф.В. Исследование методов измерения диаметра электронного зонда сканирующих электронных микроскопов современных мер нанометрового диапазона / Ф.В. Булыгин, В.Л. Лясковский // Метрология. – 2010. – №7. – С. 34-43.
103. Huang, R.Z. Atomic relaxations and magnetic states in a single-atom tunneling junction / R.Z. Huang, V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, P. Bruno, J. Kirschner // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 15. – P. 153404-1-153404-4.
104. Chaika, A.N. Selecting the tip electron orbital for scanning tunneling microscopy imaging with sub-angstrom lateral resolution / A.N. Chaika, S.S. Nazin, V.N. Semenov et al. // A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics: Europhysics Letters. – 2010. – V. 92. – № 4. – P. 46003-1-46003-6.
105. Тюриков, А.В. Схема численного моделирования процесса формирования СТМ-игл механическим способом / А.В. Тюриков, Е.Ю. Шелковников, П.В. Гуляев и др. // Ползуновский альманах. – 2013. – №1. – С. 18-19.
106. Дубравин, А.М. Моделирование динамического контакта зонд-образец / А.М. Дубравин // VII Международный семинар «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии», Минск, 1-3 ноября 2006: сборник докладов. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 128-133.
107. Синицына, О. Анализ и распознавание графической информации в наноскопии / О. Синицына, А. Филонов, И. Яминский // Наноиндустрия. – 2009. – № 3. – С. 1-7.

108. Режим доступа: www.url: <http://www.imagemet.com/WebHelp6/Default.htm>. – 10.01.2017.
109. Режим доступа: www.url: <http://www.nanoscopy.net/en/Femtoscan-V.shtm>. – 10.01.2017.
110. Режим доступа: www.url: <http://www.wsxmsolutions.com>. – 10.01.2017.
111. Режим доступа: www.url: <http://gwyddion.net>. – 10.01.2017.
112. Денисов, А.В. К вопросу о повторяемости результатов измерений в зондовой сканирующей микроскопии / А.В. Денисов, М.Ю. Першина, Д.А. Горностаев // Нанотехника. – 2010. – № 2 (22). – С. 100-101.
113. Арутюнов, П.А. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа материалов в сканирующей зондовой микроскопии / П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина, В.Н. Демидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – № 9(65). – С. 27-37
114. Брылкин, Ю.В. Исследование зависимости физических свойств поверхности от фрактальной размерности / Ю.В. Брылкин, А.Л. Кусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 7. – Тверь: Тверской государственный университет, 2015 – С. 142-149.
115. Карпов, С.В. Происхождение аномального усиления электромагнитных полей во фрактальных агрегатах металлических наночастиц / С.В. Карпов, В.С. Герасимов, И.Л. Исаев и др. // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – № 2. – С. 178-189.
116. Karpov, S.V. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles / S.V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev, V.A. Markel // Physical Review B. – 2005. – V.72. – I. 20. – P. 205425-1-205425-8.
117. Karpov, S.V. Spectroscopic studies of fractal aggregates of silver nanospheres undergoing local restructuring / S.V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev, V.A. Markel // The Journal of the Chemical Physics. – 2006. – V. 125. – I. 11. – P. 111101-111101-4.

118. Волкова, Л.Л. Метод подавления шума в изображениях на основании кратномасштабного анализа / Л.Л. Волкова // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – № 6 (18). – 15 с.
119. Bhagwat, M. Simplified watershed transformation / M. Bhagwat, R.K. Krishna, V. Pise // International Journal of Computer Science and Communication. – 2010. – V. 1. – № 1. – P. 175-177.
120. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород, Институт физики микроструктур Российской академия наук, 2004. – 110 с.;
121. Сдобняков, Н.Ю. Исследование морфологии рельефа методом сканирующей туннельной микроскопии: Научно-исследовательский практикум / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – 36 с.
122. Панов, В.И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия поверхности / В.И. Панов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 1. – С. 155-158.
123. Эдельман, В.С. Сканирующая туннельная микроскопия / В.С. Эдельман // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – № 5. – С. 25-49.
124. Эдельман, В.С. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии / В.С. Эдельман // Приборы и техника эксперимента. – 1991. – № 1. – С. 24-42.
125. Быков, В.А. Сканирующая зондовая микроскопия для науки и промышленности / В.А. Быков, М.И. Лазарев, С.А. Саунин // Электроника: наука, технология, бизнес. – 1997. – № 5. – С. 7-14.
126. Неволин, В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие / В.К. Неволин. – М.: МГИЭТ (ТУ). 1996. – 91 с.
127. Bykov, V.A. Langmuir-Blodgett films and nanotechnology / V.A. Bykov // Biosensor and Bioelectronics. – 1996. – V. 11. – № 9. – P. 923-932.
128. Leemput, L.E.C. Scanning tunnelling microscopy / L.E.C. Leemput, H. Kempen // Reports on Progress in Physics. – 1992. – V. 55. – I. 8. – P. 1165-1240.

129. Быков, Ю.А. Сканирующая тунNELьная микроскопия. Аппаратура, принцип работы, применение. Учебное пособие / Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин, М.К. Бойченков, В.О. Чепцов. – М.: МГТУ им. Баумана. <http://lab.bmstu.ru/stm/>
130. Лосев, В.В. ЗАО «НТ-МДТ», Москва, Россия. Режим доступа: [www.url: http://www.ntmdt.ru/scan-gallery/scan/stm-atomic-resolution-on-hopg-0.](http://www.url: http://www.ntmdt.ru/scan-gallery/scan/stm-atomic-resolution-on-hopg-0.) – 10.01.2017
131. Гуркин, Н.В. Исследование задачи повышения разрешающей способности и чувствительности устройств зондовой микроскопии применительно к диагностике наноматериалов: дис. ... канд. тех. наук: 05.11.13 / Гуркин Николай Владимирович. – Москва, 2008. – 138 с.
132. Малиновская, О.С. Синтез многофункциональных углеродных нанотрубок и исследование их свойств с помощью микроскопии: дис. ... физ.-мат. наук: 01.04.07 / Малиновская Ольга Сергеевна. – Москва, 2009. – 220 с.
133. Карташев В.В. Алгоритмическое и программное обеспечение комплексов для зондовой микроскопии: дис. ... канд. тех. наук: 05.13.11 / Карташев Всеволод Владимирович. – Москва, 2009. – 122 с.
134. Васильев, С.Ю. Туннельная микроскопия/спектроскопия гетерогенных электродных и электроосажденных материалов: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.05 / Васильев Сергей Юрьевич. –Москва, 2016. – 421 с.
135. Яников, М.В. Оптические свойства фотонных кристаллов и гибридных металлодиэлектрических структур на основе опалов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Яников Михаил Владимирович. – Псков, 2016. – 162 с.
136. Алексеева, Н.О. Экспериментальное исследование поверхностных свойств металлодиэлектрических наноструктур на основе опалов / Н.О. Алексеева, В.Л. Вейсман, А.Е. Лукин и др. // Нанотехника. – 2012. – № 3 (31). – С. 23-26.
137. Алексеева, Н.О. Исследование нанокомпозитов на основе опалов с помощью комплекса нанотехнологического оборудования «Умка» / Н.О. Алексеева, В.Л. Вейсман, А.Е. Лукин и др. // Нанотехника. – 2008. – № 4 (16). – С. 9-11.
138. Ткаль, В.А. Вейвлет-обработка изображений нанокомпозитов, полученных сканирующими туннельным и электронным микроскопами / В.А. Ткаль,

- Н.А. Воронин, В.Г. Соловьев, Н.О. Алексеева, С.В. Панькова, М.В. Яников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 6. – С. 37-39.
139. Режим доступа: url.www: www.nanotech.ru. – 10.01.2017.
140. Справочник химика / под ред. Никольского Б.Н. – Т. 1: «Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника». – М.-Л.: Химия. 1966; – Т. 2: «Основные свойства неорганических и органических соединений» – Л.: Химия, 1971.
141. Молодежный научно-технический центр. Режим доступа: url.www: www.mntc.ru. – 10.01.2017.
142. Travaglini, G. Scanning tunneling microscopy on biological matter / G. Travaglini, H. Rohrer, M. Amrein, H. Gross // Surface Science. – 1987. – V. 181. – I. 1-2. – P. 380-390.
143. Dunlap, D.D. Images of single-stranded nucleic acids by scanning tunneling microscopy / D.D. Dunlap, C. Bustamante // Nature. – 1989. – V. 342. – P. 204-206.
144. Антонов, А.С. О методике подготовки образцов для изучения фрактальной размерности и электрических свойств образцов с помощью сканирующего туннельного микроскопа / А.С. Антонов, О.В. Михайлова, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 6. – Тверь: Тверской государственный университет, 2014. – С. 15-21.
145. Карпов, С.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурных золей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003. – 264 с.
146. Ковалчук, М.В. Конструктивные фракталы в моделях пространственного распределения наночастиц / М.В. Ковалчук, П.В. Короленко, Ю.В. Рыжикова // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2015. – № 1. – С. 151401-1-151401-5.
147. Guevara, J. Model potential based on tight-binding total-energy calculations for

- transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // Physical Review B. – 1995. – V. 52. – I. 15. – P. 11509-11516.
148. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
149. Chamati, H. Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicoloou // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – I. 46. – P. 8399-8407.
150. Сдобняков, Н.Ю. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
151. Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913-2922.
152. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
153. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
154. Соколов, Д.Н. О проблеме технологического использования наночастиц металлов при изменении температуры / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2013. – Т. 4. – № 3. – С. 8-14.
155. Wang, Y. Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 394. – № 4-6. – P. 257-261.
156. Комаров, П.В. Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем: дис. ... док-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Комаров Павел Вячеславович. – Тверь: ТвГУ, 2014. – 300 с.

157. Сдобняков, Н.Ю. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
158. Сдобняков, Н.Ю. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 165-172.
159. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.
160. Соколов, Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 27.05.16: утв. 26.09.16 / Соколов Денис Николаевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – 239 с.
161. Карташев, В.А. Влияние особенностей работы системы управления туннельного микроскопа на точность измерений / В.А. Карташев, В.В. Карташев // Известия РАН. Теория и системы управления. – 2014. – № 1. – С. 130-136.
162. Карташев, В.В. Определение формы и размера острия иглы туннельного микроскопа / В.В. Карташев, В.А. Карташев // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 10. – С. 7-10.
163. Карташев, В.А. Учет геометрии острия иглы для коррекции измерений туннельного микроскопа / В.А. Карташев, В.В. Карташев // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 11. – С. 2-4.
164. Карташев, В.А. Туннельный микроскоп как система технического зрения для визуализации нанорельефа поверхности / В.А. Карташев, В.В. Карташев // Механика, управление и информатика. – 2012. – № 8. – С. 174-178.

165. Карташев, В.А. Влияние колебаний основания туннельного микроскопа на отклонения от программного движения зонда / В.А. Карташев, В.В. Карташев // Известия РАН. Теория и системы управления. – 2008. – № 4. – С. 159-164.
166. Сдобняков, Н.Ю. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2012. – № 2 (30). – С. 16-19.
167. Корнилов, О.А. Изучение влияния формы туннельного барьера на туннельный ток в СТМ / О.А. Корнилов, Г.Г. Владимиров // Тезисы ВНКСФ-7. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 187.
168. Рабинович, Р.М. Теоретическое исследование изменения длины остряя СТМ вследствие разогрева энергией Ноттинггама / Р.М. Рабинович // Тезисы ВНКСФ-7. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 242.
169. Владимиров, Г.Г. Влияние физико-химических свойств материала остряя на модификацию поверхности импульсом напряжения в сканирующем туннельном микроскопе / Г.Г. Владимиров, А.В. Дроздов, А.Н. Резанов // Письма в журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 36-40.
170. Владимиров, Г.Г. О механизме модификации поверхности в СТМ под воздействием импульса напряжения / Г.Г. Владимиров, А.В. Дроздов, Л.М. Баскин // Письма в журнал технической физики. – 1995. – Т. 21. – Вып. 11. – С. 66-71.
171. Baskin, L.M. The thermal expansion as a possible mechanism of nanofabrication / L.M. Baskin, A.V. Drozdov, G.G. Vladimirov // Surface Science. – 1996. – V. 369. – P. 385-392.
172. Vladimirov, G.G. Surface modification by voltage pulse in a scanning tunnelling microscope / Vladimirov G.G., Drozdov A.V. // Journal of Vacuum Science Technology B. – 1997. – V. 15. – № 2. – P. 482-488.
173. Чайка, А.Н. Использование монокристаллического вольфрама для создания высокоразрешающих зондов СТМ с контролируемой структурой / А.Н. Чайка, С.С. Назин, В.Н. Семенов и др. // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 3-10.

174. Shedd, G.M. The scanning tunneling microscope as a tool for nanofabrication / G.M. Shedd, P.E. Russel // Nanotechnology. – 1990. – V. 1. – P. 67-80.
175. Гаришин, О.К. Моделирование взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с полимерной поверхностью с учетом сил Ван-дер-Ваальса и поверхностного натяжения / О.К. Гаришин // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 2. – С. 47-54.
176. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулов, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
177. Соколов, Д.Н. Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.С. Антонов и др. // VII Международная научна конференция «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения» 25-28 сентября 2012, Иваново: тезисы докладов. – Иваново: Изд-во Института химии растворов РАН, ОАО «Издательство «Иваново», 2012. – С. 20-21.
178. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.
179. Самсонов, В.М. Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 7. – С. 1203-1207.
180. Самсонов, В.М. Модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // Расплавы. – 2005. – № 2. – С. 71-79.
181. Thomson, W. The equilibrium of vapour at a curved surface of liquid / W. Thomson // Philosophical Magazine. Series 4. – 1871. – V. 42. – I. 282. – P. 448-452.
182. Samsonov, V.M. Surface tension in small droplets and nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-161.

183. Хоконов, Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии / Х.Б. Хоконов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 190.
184. Магомедов, М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 928-937.
185. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – № 2. – P. 333-337.
186. Hendy, S. Coalescence of nanoscale metal clusters: Molecular-dynamics study / S. Hendy, S.A. Brown, M. Hyslop // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – P. 241403-1-241403-4.
187. Нанотехнология в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
188. Samsonov, V.M. A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 2. – P. 344-354.
189. Сдобняков, Н.Ю. О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулов, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 14. – С. 1448-1454.
190. Самсонов, В.М. Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
191. Самсонов, В.М. Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Труды четвертого международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 16-21 сентября 2014. –

- Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
192. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
193. Karabacak, T. Low temperature melting of copper nanorod arrays / T. Karabacak, J.S. DeLuca, P.-I. Wang et al. // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99. – I. 6. – P. 064304-1-064304-6.
194. Соколов, Д.Н. Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца со сложным рельефом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко // Седьмая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2-5 октября 2017, Москва): тезисы докладов. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2017. – С. 191.
195. Bartels, L. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast / L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder // Applied Physics Letters. – 1997. – V. 71. – № 2. – P. 213-215.
196. Gajewski, K. Development of the tunneling junction simulation environment for scanning tunneling microscope evaluation / K. Gajewski, T. Piasecki, D. Kopiec, T. Gotszalk // Measurement Science and Technology. – 2017. – V. 28. – № 3. – P. 034012-1-034012-6.
197. Handorf T. Ballistic electron emission microscope of magnetic thin films: simulations and techniques // Thesis for the Degree Master of Science in Physics. Georgia Institute of Technology, 2001. – 83 p.; Metallic Biomaterial Interfaces / Ed. by J. Breme, C.J. Kirkpatrick, R. Thull. – Mörlenbach: Wiley-VCH, 2008. – 271 p.
198. Серов, И.Н. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой / И.Н. Серов, Г.Н. Лукьянов, Г.Н. Марголин и др. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
199. Комник, Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.

200. Костржицкий, А.И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьева. – М.: Машиностроение, 1991. – 176 с.
201. Драгунов, В.П. Основы наноэлектроники / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. – М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. – 496 с.
202. Антоненко, С.В. Синтез углеродных нанотрубок методом токового отжига графитовой бумаги / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – Т. 50. – № 4. – С. 123-124.
203. Антоненко, С.В. Электрофизические свойства углеродных пленок, содержащих многостенные нанотрубки / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т. 132. – № 1. – С. 227-229.
204. Антоненко, С.В. Различные вариации углерода и их применение. Новые углеродные нанообъекты / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Нанотехника. – 2007. – № 3 (11). – С. 8-14.
205. Зыков, Т.Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулов, А.С. Антонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 309-313;
206. Сдобняков, Н.Ю. Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулов, А.С. Антонов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2009. – Вып. 6. – С. 112-119.
207. Стогний, А.И. Об удалении с поверхности кремния (001) наноструктур германия пирамидальной формы после ионно-лучевого осаждения-распыления нанослоя золота / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Тукалов, А.И. Демченко, В.И. Хитко // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 131-133.

208. Шалаев, В.М. Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, гигантское комбинационное рассеяние на примесях) / В.М. Шалаев, М.И. Штокман // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1987. – Т. 92. – № 2. – С. 509-521.
209. Белко, А.В. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки / А.В. Белко, А.В. Никитин, Н.Д. Стрекаль, А.Е. Герман // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – №5. – С. 11-15
210. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований. 2002. – 656 с.
211. Антонов, А.С. Комплексное исследование морфологии рельефа и электрических характеристик пленок золота и серебра методом сканирующей туннельной микроскопии / А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Ю. Сдобняков, В.В. Кулагин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2016. – № 3 (28). – С. 50-54
212. Пушкин, М.А. Фрактальная структура и электронные свойства нанокластеров металлов сформированных при высоких скоростях осаждения: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Пушкин Михаил Александрович. – М.: МИФИ, 2003. – 161 с.
213. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / В.Г. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин. – Москва-Ижевск: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 116 с.
214. Самсонов, В.М. О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности / В.М. Самсонов, Ю.В. Кузнецова, Е.В. Дьякова // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 2. – С. 71-77.
215. Ролдугин, В.И. Фрактальные структуры дисперсных систем / В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 931-959.
216. Ролдугин, В.И. Свойства фрактальных дисперсных систем / В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 11. – С. 1027-1054.
217. Режим доступа: url.www: <http://www.sigmadlrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>. – 10.01.2017.

218. Ku, B.K. Generation and investigation of airborne silver nanoparticles with specific size and morphology by homogeneous nucleation, coagulation and sintering / B.K. Ku, A.D. Maynard // Journal of Aerosol Science. – 2006. – V. 37. – I. 4. – P. 452-470
219. Поспелов, Д.А. Ситуационное управление: теория и практика / Д.А. Поспелов. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
220. Липанов, С.И. Математические модели, программно-аппаратные и технологические средства для контроля и классификации изображений наноструктур в туннельном микроскопе: дисс. ... канд. тех. наук: 05.11.13, 05.11.14 / Липанов Святослав Иванович. – Ижевск: Институт механики УрО РАН, 2017. – 167 с.
221. Гуляев, П.В. Координатная привязка СТМ-изображений наночастиц с фильтрацией особых точек / П.В. Гуляев, Е.Ю. Шелковников, А.В. Тюриков, С.Р. Кизнерцев // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – №1. – С. 140-146.
222. Kolosov, A.Yu. Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1357-1364.
223. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
224. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, Д.А. Кульгин и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 86-89.
225. Чан, Ньен Аунг Механизмы самоорганизации в углеродсодержащих и минеральных колloidных системах природного происхождения: дисс. ... канд.

физ.-мат. наук: 01.04.07 / Чан Ньен Аунг. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2014. – 169 с.

226. Сдобняков, Н.Ю. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
227. Антипов, А.А. Импульсное лазерное осаждение кластерныхnanoструктур из коллоидных однокомпонентных систем / А.А Антипов., С.М. Аракелян, С.В. Кутровская и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 690-697.
228. Аракелян, С.М. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа / С.М. Аракелян, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 4. – С. 8-13.
229. Nam, K.H. Patterning by controlled cracking / K.H. Nam, I.H. Park, S.H. Ko // Nature. – 2012. – V. 485. – I. 7397. – P. 221-224.
230. Найдич, Ю.В. Нанопленки металлов процессах соединения (пайки) керамических материалов / Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Б.Д. Костюк и др. // Reports of National Academy of Sciences of Ukraine. – 2007. – № 5. – С. 97-104.
231. Holzwarth, M. Preparation of atomically smooth surface via sputtering under glancing incidence conditions / M. Holzwarth, M. Wissing, D.S. Simeonova et al // Surface Science. – 1995. – V. 331-333 Part B. – P. 1093-1098.
232. Sheu, J.K. High-transparency *Ni/Au* ohmic contact to p-type *GaN* / J.K. Sheu, Y.K. Su, G.C. Chi et al. // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74. – I. 16. – P. 2340-2342.
233. Ho, J.K. Low-resistance ohmic contacts to p-type *GaN* achieved by the oxidation of *Ni/Au* films / J.K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu et al. // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 86. – I. 9. – P. 4491-4497.

234. Bendavid, A. Morphology and optical properties of gold thin film prepared by filtered arc deposition / A. Bendavid, P.J. Martin, L. Wieczorek // Thin Solid Films. – 1999. – V. 354. – P. 169-175.
235. Стогний, А.И. Получение методом ионно–лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.Д. Тушина, С.В. Калинников // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 86-89.
236. Simons, J.G. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film / J.G. Simons // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34. – № 9. – P. 2581-2590.
237. Tersoff, J. Theory and application for scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D.R. Hamann // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – I. 25. – P. 1998-2001.
238. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D.R. Hamann // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – I. 2. – P. 805-813.
239. Tersoff, J. Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra / J. Tersoff // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – I. 17. – P. 11990-11993.
240. Гришин, М.В. Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота / М.В. Гришин, А.К. Гатин, Н.В. Дохликова и др. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 539-546.
241. Антонов, А.С. Сканирующая тунNELьная микроскопия для нанопокрытия «серебро/слюда»: морфология рельефа и электрические характеристики / А.С. Антонов, О.В. Михайлова(Зонова), Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.В. Иванов // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсона, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 7. – Тверь: Тверской государственный университет, 2015. – С. 31-46.
242. Сдобняков, Н.Ю. Измерение вольт–амперных характеристик тунNELьного контакта вольфрам–золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и

наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 3. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – с. 206–216

243. Стогний, А.И. Ионно-лучевое осаждение уединенного интерфейса Co/Cu на субнаногладкие подложки / А.И. Стогний, А.И. Новицкий, О.М. Стукалов // Новые магнитные материалы микроэлектроники: сб. тр. XVIII Международной школы–семинара, Москва (24–28 июня 2002). – М.: МГУ, 2002. – С. 303-305.

244. Алексеева, Н.О. Исследование нанокомпозитов на основе опалов с помощью комплекса нанотехнологического оборудования «УМКА» / Н.О. Алексеева, В.Л. Вейсман, А.Е. Лукин и др. // Нанотехника. – 2008. – № 4. – С. 9-11.

245. Антонов, А.С. Исследование морфологии рельефа нанопокрытия серебра на слюде и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Е.А. Воронова и др. // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел и 3-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов», Черноголовка, 1-5 июня 2015 года: тезисы докладов. – Черноголовка: ИПТМ РАН, 2015. – С. 120-121.

246. Кухто, А.В. Оптические и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе PEDOT: PSS и наночастиц золота/серебра / А.В. Кухто, А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 794-801.

247. Гаришин, О.К. Моделирование контактного режима работы атомно-силового микроскопа с учетом немеханических сил взаимодействия с поверхностью образца / О.К. Гаришин // Вычислительная механика сплошных сред. – 2012. – Т. 5. – № 1. – С. 61-69.

248. Антонов, А.С. Оценка геометрических характеристик нанопокрытия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2014. – №2 (38). – С. 8-10.

249. Абрамова, Г.М. Электрические свойства пленок хрома / Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Г.С. Патрин, Г.А. Петраковский // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 3. – С. 380-382.
250. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсационного роста островковых пленок / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1182-1184.
251. Измайлов, В.В. Влияние нанотопографии поверхностей на характеристики дискретного контакта твердых тел / В.В. Измайлов, М.В. Новоселова // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсона, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 8. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – Вып. 8. – С. 139-144.
252. Антонов, А.С. Моделирование взаимодействия зонда различной конфигурации сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца / А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Материалы Международной научно – технической конференции «INTERMATIC –2012», 3–7 декабря 2012 г., Москва. / Под ред. академика РАН А.С. Сигова. – М.: МГТУ МИРЭА – ИРЭ РАН, 2012. – Ч. 1. – С. 93-95.
253. Соколов, Д.Н. Влияние термических эффектов на взаимодействие зонда сканирующего туннельного микроскопа различной конфигурации с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин и др. // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП З). 17-21 сентября 2013. – г. Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 197-201.
254. Антонов, А.С. Исследование морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, К.Б. Подболотов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией

В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 9. – Тверь: Тверской государственный университет, 2017. – Вып. 9. – С. 19-26.

255. Антонов, А.С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.