ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Содержание

Некоторые достижения ИПТМ РАН за 35 лет
ИПТМ РАН – предыстория, история первых лет
Аналитика и аналитики ИПТМ РАН
Аналитический сертификационный испытательный центр ИПТМ РАН
«Металлическая» наноэлектроника
30 лет наноионики в ИПТМ РАН
Рентгеновская оптика
Рентгеновская дифракция на поверхностных акустических волнах
Ионно-пучковые методы исследования материалов
Локальная диагностика и материаловедение полупроводниковых материалов
Разработка методов записи сфокусированным электронным лучом сегнетоэлектрических доменов и периодических доменных структур в нелинейно-оптических сегнетоэлектриках (2008-2018 гг)
Получение, свойства и применение монокристаллических наностержней оксида цинка 170
Углеродные наноматериалы на основе графена и углеродных нанотрубок
Новая жизнь кремния - старого материала современной микроэлектроники
Высокочувствительные кремниевые датчики магнитного поля
Проектирование изделий микро- и нанооптики (радужных голограмм)
«Две физики» Виталия Васильевича Аристова

Предисловие

Уважаемые коллеги, 1 января 1984 года начал свою работу наш Институт тогда Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Академии наук Союза Советских Социалистических Республик. С тех пор минуло ни много, ни мало – 35 лет. С одной стороны – дата не «круглая», а с другой стороны – очередная пройденная веха в развитии института, поэтому не заметить её и пропустить было бы неверно... Было решено подготовить сборник материалов, посвящённых институту. При этом не хотелось ограничиваться лишь научной стороной его деятельности. Сотрудники постарались вспомнить историю образования института, его отдельных подразделений, вспомнить своих коллег, а также написать о своих достижениях за этот период. Так возникла эта подборка материалов. В процессе подготовки материалов институт понёс невосполнимую утрату в лице Виталия Васильевича Аристова и Геннадия Михайловича Михайлова. Однако наши ушедшие коллеги успели подготовить свои статьи для сборника, с которыми мы теперь можем ознакомиться. Особенно хочется отметить исторический обзор В.В. Аристова, заключительная часть которого сейчас звучит как завещание и напутствие своим коллегам...

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАН

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН)

Общие сведения

ИПТМ РАН был создан в 1983 году с целью решения фундаментальных и прикладных задач развития микротехнологии и получения чистых материалов для электроники.

В институте работают 18 научных лабораторий, которые проводят исследования по следующим темам (2016-2018 гг.):

0070-2014-0002 Развитие элементной базы информационных систем на основе фундаментальных исследований новых свойств материалов и наногетероструктур, в том числе с элементами пониженной размерности. Руководитель - Тулин В.А. Госрегистрация: АААА-А16-116012210341-2, лаб. 1,4,6,18,21,22

0070-2014-0004 Теоретические основы технологии и моделирование изготовления, диагностики и функционирования приборов микро- и наноэлектроники. Руководитель - Зайцев С.И. Госрегистрация: АААА-А16-116012210342-9, лаб. 1,21

0070-2014-0006 Физические и технологические основы сенсорной наноэлектроники и приборов ТГц диапазона. Руководитель - Шаповал С.Ю. Госрегистрация: АААА-А16-116012510063-0, лаб. 7

0070-2014-0008 Развитие нанотехнологий наноэлектроники, нанофотоники и энергетики на базе высокоэнергетичных концентрированных пучков ионов. Руководитель - Вяткин А.Ф. Госрегистрация: АААА-А16-116012850122-9, лаб. 8,24

0070-2014-0010 Получение новых перспективных материалов, развитие методов диагностики материалов и структур микро- и наноэлектроники. . Руководитель - <u>Аристов В.В.</u> Госрегистрация: АААА-А16-116012510064-7, лаб. 4,5,9,11,12,14,15,18,22,27

0070-2015-0022 Исследование электрических, магнитных и оптических свойств низкоразмерных гетероструктур и метаматериалов с целью поиска и разработки физических и технологических принципов построения перспективной элементной базы микро- и наноэлектроники. Руководитель - Михайлов Г.М. Госрегистрация: АААА-А16-116012210344-3, лаб. 3,12,13

В ИПТМ РАН работает 285 человек, из них 89 научных сотрудников - 15 докторов наук и 55 кандидатов наук.

Представленные ниже иллюстрации характеризуют возможности Института в области нанотехнологии, субмикронной диагностики, получения и анализа особочистых материалов, практические разработки института, доведенные до опытно-промышленного производства.

Микро- и нанотехнология для электроники, оптики, микросистемной техники и других применений



Демонстрационные структуры

Система металлических колец для исследования электронного транспорта (электронно-лучевая литография, E=20 кV)(из первой публикации ИПТМ РАН): Kratschmer E., Erko A.I., Petrashov V.T., Beneking H. Device Fabrication by Nanolithography and electroplating for Magnetic Flux Quantisation Measurements. Appl. Phys. Lett., 1984, v.44(10), p.IOI 1-1013.)



Контурная карта мира нарисованная электронным лучом (100kV) в сухом резисте. Ширина линии 5 нм. (Ходос И.И., Николайчик В.)

Суб-10нм 3D структурирование







Фиг 2. Сверхтонкая и прочная игла прибора (Изготавливается в ИПТМ)



Фиг 3. Две цепочки технологических шагов, включающие новые операции, слева - наклонное травление, справа – использование двуслойного резиста (Разрабатывается в ИПТМ в рамках Европейской программы)



Фиг 4. Эксперименты показали возможность врисовывания, получены канавки в 25нм.

Детектор Терагерцового диапазона электромагнитного излучения







Возможности электронной литографии по врисовыванию металлической разводки для изучения объектов, ранее сформированных на подложке со случайными координатами.





Сформированные металлические контакты к микрокристаллу Si на подложке SiO₂

Тестовая структура для наблюдения поведения магнитосопротивления в сильных и слабых полях. Серебряное кольцо с висмутовыми электродами



Магнитосопротивление в слабых полях серебрянного кольца с висмутовыми электродами. Точки - эксперимент, сплошная линия - теория Температура Тс ≈ 1.3 К.



Технология формирования упорядоченных и неупорядоченных макропористых кремниевых структур и изделий из них

В лаборатории ионной технологии разработано несколько вариантов формирования макропор в кремнии в том числе и с использованием ионных пучков для стимулированного зарождения пор в местах ионного облучения. Это может быть остросфокусированный ионный пучок диаметром порядка 0,1 мкм, а также и стандартный широкий ионный пучок, применяемый в совокупности со стандартной литографической техникой.



Схема формирования макропористого кремния в процессе анодного травления



Макропористый кремний Электронная микроскопия: размер пор - 4 мкм, длина - 200 мкм На стадии роста пор можно изменять размер и форму поры, меняя параметры процесса анодного травления. Так, например, изменяя плотность анодного тока по определенному закону можно получить поры заданной формы. Параболическая пора в кремнии является хорошим фокусирующим элементом для рентгеновского излучения, периодически изменяемая ширина поры по глубине может служить основой для фотонного кристалла.





Матрица фокусирующих рентгеновских линз, сформированная макропорами в кремнии (слева); профиль макропор, совпадающий с идеальной параболой (белые кривые справа).

Другой пример применения макропористого кремния связан с совершенно другой областью техники, а именно, с водородной энергетикой.





Исследования в области соединений на основе А₃В₅-А₂В_{6.} Магнитотунельная резонансная спектроскопия. Свойства двумерных электронных систем в квантовых ямах



Квантовые точки в квантовой яме

Резонансно туннельный диод, между AlGaAs барьерами находится квантовая яма с InAs квантовыми точками



Форма волновых функций в квантовых точках

Конструкция и лабораторная технология однозатворных транзисторных структур с Т-образным суб-100 нм затворами на основе нелегированных структур AlGaN/GaN с двухмерным электронным газом



Схема поперечного сечения формируемой структуры



ЭЦР-травление нитрида кремния при формировании Т-образного суб-100 нм затвора



РЭМ фото Т-образного суб-100 нм затвора



Вольт-амперные характеристики GaAs малошумящего MESFET с Т-образным 60х0.1 µm2 затвором

Рентгеновская оптика



Зонная пластинка нормального падения для мягкого рентгеновского излучения, изготовленная в виде свободно висящая "паутинки" или на тонкой мембране



Брегг-Френелевская зонная пластинка, изготовленная на базе кристаллов Si или многослойных рентгеновских зеркал.



Преломляющая рентгеновская линза с минимизированным поглощением (резист, Si). Диапазон длин волн: 0.1 < λ< 5Å, фокусное расстояние 10см − 100 м.



Киноформная линза, изготовленная методом глубокой рентгенолитографией



Рентгеновский волновод с воздушным зазором менее 0.1 мкм Кристаллы Si, Ge, многослойная структура





Составная френелевская зонная пластинка из Si с 1 и 3 порядками дифракции. Ширина внешних зон 0.4 мкм, глубина травления 10 мкм, апертура 533 мкм. Коэффициент пропускания 93%.



Оптимизированная френелевская зонная пластинка. Ширина внешних зон 0.4 мкм. Апертура 178 мкм. Глубина травления 6 мкм. Коэффициент пропускания 85%.

Одностенные углеродные нанотрубки



б

Изображения одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных на каталитических наночастицах Fe (а,б) и выделенные электронной литографией участки алюминиевой пленки для селективного роста нанотрубок (в).



Микротомография в отраженных электронах

Изображения фрагментов двухуровневой микросхемы: A, D, G – интегральные по глубине изображения в обычном режиме отраженных электронов. C, E, K – изображения верхнего слоя, B – нижнего слоя микросхемы на глубине 0.8 мкм от поверхности.

1,000×>

28.8 kV 18

G

10,0

27 in

K

28.8 kV

Оборудование, разрабатываемое в ИПТМ РАН

Высоковольтный нанолитограф с разрешением 0,05 мкм (диаметр пучка 200Å)

Разработан макетный образец в ИПТМ РАН (п.Черноголовка) и изготовлен совместно с ГНПП "Исток" (г. Фрязино). По основным техническим характеристикам соответствует микрофабрикатору EBML–300 фирмы Cambridge Instruments (Англия).

Основным назначением прибора является "врисовывание" мелких элементов, например, затворов полевых транзисторов с шириной 0,1 мкм в заранее изготовленные стандартными методами транзисторные структуры с микронными размерами.



Растровые электронные микроскопы серии "МикроСкан" МС20

В ИПТМ РАН совместно с рядом организаций, научно-исследовательских коллективов, а в последствии и малых фирм проводились инициативные разработки нового поколения РЭМ серии "МикроСкан".

Компьютеризированная модель MC20 обладает широкими возможностями использования в ходе проведения исследований в таких областях, как: микроэлектроника, физика твердого тела, химия, биология, медицина, экология и т. д., а также приспособлена для обычной работы, как стандартного РЭМ, так и оптического микроскопа.



Растровый электронный микроскоп серии Микроскан МС20 является малогабаритным, полностью компьютеризированным прибором второго поколения и имеет следующие модификации:

- MC20.1 РЭМ общего применения (базовая модель);
- MC20.2 РЭМ микролитограф;
- MC20.3 измерительный РЭМ для диагностики и количественных измерений параметров микроструктур;
- MC20.4 РЭМ для катодолюминесценции (КЛ) и КЛ спектроскопии;
- MC20.5 РЭМ для измерения линейных размеров;
- MC20.6 низковакуумный РЭМ для биологии и медицины

Микроскопы серии "МикроСкан" неоднократно экспонировались на различных выставках и отмечены основными наградами:

Серебряная медаль - "Архимед-2001" - (22.03.01) (Низковакуумный электронный микроскоп)

Программно-аппаратный комплекс электронной литографии для проектирования и создания микро- и нанообъектов



ЭЦР реакторы для исследований и малосерийного производства



Разработан и изготовлен ЭЦР реактор для исследований и малосерийного производства.

ИПТМ в цифрах на границах переломных лет:

Год	Численность	Общее	Заработная
	сотрудников	финансирование,	плата,
		млн. рублей	млн. рублей
1984	324		
1988	708	7,678	1,771
1989	757	15,596	1,985
1990	783	14,521	2,119
2004	363	47,836	25,673
2005	358	51,825	27,542
2006	350	76,394	44,653
2007	325	103,234	58,144
2008	304	103,550	84,434
2009	319	171,879	104,397
2015	301	168,103	125,962
2016	281	153,245	122,113
2017	269	145,276	109,240

ИПТМ РАН - предыстория, история первых лет

В.В. Аристов

Это не воспоминание и не мемуары в их классическом виде. Написать эту статью меня побудило желание напомнить сотрудникам Института в дни празднования 35-летия о наиболее значимых с моей точки зрения событиях, предшествовавших созданию Института, и первые 10-20 лет его развития. При этом я практически не говорю о научных достижениях, считая, что они будут отражены в других статьях.

ИТАК, 1981-1985 ГОДЫ...

В 1981 году, после защиты докторской диссертации в области рентгеновской оптики, я был избран заведующим лабораторией электронной микроскопии ИФТТ АН СССР. В те годы под электронной микроскопией в Институте понималась почти исключительно просвечивающая. В то же время развитие работ по чистым материалам в отделе Ч.В. - чистых веществ или отделе Чеслава Васильевича Копецкого, работ по созданию новых материалов, исследование их электронных свойств в отделах и лабораториях Института требовали постановки в Институте различных методов исследования материалов на основе сканирующей или растровой электронной микроскопии. В короткие сроки было закуплено соответствующее оборудование и часть сотрудников лаборатории (и молодые, и новые) активно включилась в исследования с использованием этого метода. В эти исследования в 1983-85 годах включились и сотрудники, работавшие в других лабораториях. По существу мы стали использовать практически все известные к тому времени методики, предлагали новые. Развивалось сотрудничество с родственными лабораториями страны, особенно с МГУ и ИКАН.

К середине восьмидесятых мы стали по существу головной организацией в СССР в этой области. Были установлены связи с группами и фирмами, ведущими исследования и разработки в этой области в Чехословакии, США, Германии, Японии, Нидерландах, Великобритании. Мы стали инициаторами проведения регулярных Всесоюзных конференций по РЭМ, которые с начала 90-х годов и по настоящее время проводятся в Черноголовке; соорганизаторами и активными участниками ежегодных школ по электронной микроскопии академий наук соцстран в ГДР, конференций по электроннолучевым технологиям в Болгарии, других международных конференций.

В эти же годы усилился интерес к субмикронной литографии, задачи которой, как представлялось, могут быть легко решены методами электронной или (и) рентгеновской литографии. Естественно, что уже в рамках ИФТТ мы начали исследования в этой области. В первые годы работы по субмикронной литографии развивались успешно. В них принимали участие сотрудники различных лабораторий.

Большую поддержку развитию этих работ оказывал Чеслав Васильевич Копецкий.

Нами были освоены основы технологии электронной литографии. Первые структуры с микронными размерами были получены уже в 1983 году В.В.Казьмируком. Впоследствии, уже в составе ИПТМ АН СССР, установки электронной литографии появились в трех подразделениях Института, в том числе и специализированные,

изготовленные в ГДР. Однако быстро выяснилось, что задача получения субмикронных размеров электронным пучком не решается просто совершенствованием электронной оптики и уменьшением размеров пучка. Мешал эффект близости – эффект возникновения каскада вторичных электронов при взаимодействии первичного пучка с подложкой, на которую нанесен резист. В преодолении этого эффекта в течение нескольких лет были достигнуты определенные успехи благодаря усилиям технологов, теоретиков и математиков, среди которых ведущая роль принадлежит прежде всего С. Зайцеву и Б. Гайфуллину.

С рентгеновской литографией дело обстояло не столь успешно. В первые годы разрабатывалась технология изготовления рентгеновских масок и источники излучения. Первые эксперименты по экспонированию были проведены В. Кудряшовым на установках электронно-лучевой плавки в лаборатории В. Глебовского, где можно было получить интенсивное рентгеновское излучение. Позже Ю. Агафоновым был разработан специализированный источник излучения, который одно время рассматривался серьезной альтернативой синхротронам для решения задачи рентгеновской литографии. Интерес, проявлявшийся в те годы к рентгеновской литографии как к перспективному направлению, можно проиллюстрировать на следующих примерах.

В 1983 году ко мне зашел академик Е.В. Фортов и предложил попробовать проэкспонировать тестовую структуру мощным рентгеновским излучением, получаемым при взрывах, проводимых в ОИХФ. Предполагалось, что при получении положительных результатов взрывная технология может быть внедрена в технологию микроэлектроники. Я предложил В. Кудряшову и Т. Борзенко обсудить это предложение с участниками этого предполагаемого эксперимента и убедить их в несовместимости взрывных работ с технологией микроэлектроники. Им это удалось.

Двумя годами позже я был приглашен академиком К.А. Валиевым на встречу представителей АН ГДР с академиком А.М. Прохоровым, на которой обсуждался вопрос целесообразности развития технологии рентгеновской литографии в ГДР. Немецкие товарищи считали постановку таких работ необходимой, прежде всего с политической точки зрения. В эти годы исследования по рентгеновской литографии развивались в ФРГ в Гамбурге и в Западном Берлине. По мнению руководства АН ГДР нужно было противопоставить научным достижениям ФРГ в этой области, пропагандируемым на территории ГДР, столь же значимые результаты. Академики А.М. Прохоров и К.А. Валиев были склонны поддержать это предложение, но мне удалось убедить немецких ученых не торопиться, поскольку у нас к этому времени сформировалось негативное отношение к рентгеновской литографии, которое мы уже озвучили на международной конференции по микролитографии, а именно, несмотря на очень маленькую длину волны рентгеновского излучения 0,5Å ÷ 10Å, размер получаемых отпечатков ограничивался тем же эффектом близости – каскадом электронов, получившимся при взаимодействии излучения с энергией нескольких кэв с подложкой. Этот эффект в случае рентгеновской литографии не мог быть скорректирован. Наши оценки показывали, что оптимальным излучением с точки зрения компромисса между дифракционным разрешением и эффектом близости является излучение с длиной волны от 45Å до 100Å, а это уже не рентгеновское излучение, а скорее жесткий ультрафиолет.

Тем не менее, интерес к рентгеновской литографии, возникший в начале восьмидесятых, оставался на высоком уровне как в нашей стране, так и за рубежом до начала девяностых годов. На базе ИПТМ мы проводили конференции по микролитографии, которые собирали до 80 участников.

В начале девяностых В. Кудряшов был приглашен в Сингапур для того, чтобы, как он шутил, «учить китайцев рентгеновской литографии». С уходом В. Кудряшова, Т. Борзенко и других основных участников тематики эти исследования в нашем Институте прекратились, но они во многом стимулировали работы по рентгеновской оптике, о которых будет рассказано позже.

Развитие технологии микролитографии, технологий получения чистых материалов, развитие методов исследования электронных свойств материалов, их структурного совершенствования, обсуждение вопросов о постановке в Институте работ по ионной имплантации как эффективного метода модификации поверхности, технологий эпитаксиального роста – все это объективно привело к идее создания нового института на базе подразделений ИФТТ. Создание Института, специализирующегося в области технологии материалов для элементной базы электроники, в котором проводились бы исследования, направленные на создание элементов микроэлектроники на новых физических принципах, было стимулировано прежде всего тем, что Правительство СССР, руководство Президиума РАН в начале восьмидесятых пришли к выводу, что преодоление отставания СССР от Запада в области микроэлектроники, а оно тогда оценивалось как отставание на 10 -15 лет, можно преодолеть. В числе мер, предусматривавшихся для решения этой проблемы, предполагалось создание соответствующих институтов в системе Академии и организации в ее рамках специализированного отделения, получившего позже название «Отделение информатики и вычислительной техники». Инициатива по созданию нового отделения в Академии и новых академических институтов принадлежит бывшему тогда вице-президентом АН СССР академику Е.П. Велихову. Уже начиная с середины 1981 года в его кабинете проходили регулярные совещания и семинары, на которых обсуждались как научные, так и организационные проблемы, стоящие перед создаваемыми институтами и Отделением в целом. Большую помощь в написании обоснований оказывал нам в те годы помощник Е.П. Велихова, руководитель аппарата вице-президента доктор физ.-мат. наук В.Ф. Кулешов. Несмотря на, казалось бы, успешное развитие идеи полнокровного подключения Академии к задаче подъема микроэлектроники в СССР, многие в руководстве Президиума Академии сомневались в целесообразности принятия такого решения. Так в конце 1982 года для обсуждения этого вопроса в Черноголовку приезжал академик А.М. Прохоров. Выслушав нашу аргументацию в пользу создания нового института, осмотрев корпус, в котором предполагалось его разместить, он, в беседе со мной и академиком Ю.А. Осипьяном, отметил, что окончательное решение еще не принято и что нам нужно предпринять дополнительные усилия для реализации наших планов. Через несколько недель я был приглашен к Президенту РАН академику А.П. Александрову, который внимательно выслушал наши аргументы, затем в течение часа задавал различные вопросы, проверяя прежде всего нашу организационную готовность и наше видение перспектив развития электроники в СССР, участия Академии в решении этого вопроса. Я вспоминаю, разумеется, только отдельные эпизоды борьбы за создание

Института, эпизоды, в которых я, в отсутствие Ч.В. Копецкого, представлял интересы Института. На самом деле таких встреч, бесед на разных уровнях и в разных составах было проведено Ч.В. Копецким огромное количество.

Трудно оценить вклад Чеслава Васильевича в создание нашего Института. Считаю необходимым предложить дирекции, ученому совету Института выступить с инициативой – присвоить ИПТМ РАН имя Чеслава Васильевича Копецкого.

Возникшая неопределенность в решении задачи создания нового института не помешала дирекции ИФТТ к началу 1983 года создать в рамках ИФТТ большой отдел микроэлектроники, в который, кроме основной части лаборатории электронной микроскопии и сотрудников Института, уже занимавшихся проблемами технологии микроэлектроники, включая микролитографию, вошли сотрудники многих других подразделений, вдохновленные открывающейся перспективой развития их идей.

Была создана совместно с заводом «50 лет СССР» г. Фрязино (электронная промышленность) отраслевая лаборатория, задачей которой было осуществить на практике идею прямой связи академической науки с производством изделий электронной техники. Эту лабораторию организовал и возглавил Г.И. Коханчик, талантливый ученый и организатор, жизнь которого оборвалась уже в конце 1983 года.

Работа лаборатории с самого начала стала приносить плоды. Нам удавалось оказывать оперативную помощь в преодолении трудностей, возникавших на заводе при освоении новых технологий. Мы, в свою очередь, получили в свое распоряжение технологическое оборудование, часть сотрудников лаборатории перешли в штат завода, установились хорошие рабочие отношения с его руководителями. Весь коллектив – отдел чистых веществ, отдел микроэлектроники и отраслевая лаборатория, составившие научное ядро будущего института, начал активно осваивать новый корпус уже в 1982 году. Наконец, в середине 1983 года, были приняты ожидаемые Постановления и с 1 января 1984 года начал работу Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов. Мало кто знает, почему изменилось первоначально планировавшееся название Института – Институт микроэлектроники. Дело в том, что по инициативе Е.П. Велихова в это же время создавался центр по микроэлектронике в Ярославле, где директором – организатором становился академик К.А. Валиев. В конце 1982 года Камиль Ахметович позвонил Чеславу Васильевичу и попросил его изменить название организуемого им института, поскольку название Ярославского центра изменить практически невозможно. Я присутствовал при этом разговоре. После короткой консультации мы согласились с предложением К.А. Валиева. Начало было более чем хорошим. Институт уже при своей организации насчитывал 320 человек, получил в свое распоряжение лабораторный корпус площадью 23 тыс.кв.м., большую территорию, на которой в ближайшем будущем предполагалось построить объекты инфраструктуры, опытное производство микроэлектроники и опытное производство чистых материалов. Все это содержалось в Постановлении Правительства, было предусмотрено и финансирование этого проекта.

Не обошлось и без трудностей. Первоначально корпус был задуман как корпус, в котором происходит работа в чистых условиях, однако его проект был плохо продуман и

выполнен с грубыми нарушениями технологии. С этими проблемами мы столкнулись в первые же дни работы; исправлением проектных ошибок и нарушений технологии строителями мы занимаемся до сих пор. Первое, с чем мы столкнулись, - это низкое качество наливных полимерных полов. Придя на работу после Нового года в свой новый кабинет я с удивлением увидел, что вместо гладкого пола в нем обнаружились целые раковины бетона и песка, само полимерное покрытие раскрылось подобно лепесткам лотоса, так что попадали стоявшие на этих местах стулья. В меньшей степени, но также было разрушено покрытие пола в различных местах Института. Дело в том, что в первых числах января 1984 года стояли большие морозы, из-за которых небольшое тепловое изменение габаритов корпуса оказалось достаточным для разрушения сплошного покрытия там, где оно выполнялось с нарушениями технологии.

Были, разумеется, и объективные трудности, обусловленные отсутствием надлежащей для функционирования Института инфраструктуры – гаража, вспомогательного оборудования, опытно-механического производства и т.п. Все это предстояло создать в короткие сроки. Возникающие трудности мы достаточно легко преодолевали, так что первый свой юбилей в 1985 году отмечали скромно, но с большим энтузиазмом.

ГОДЫ 1985 – 1998-е

Выбор 1985-1998 годов в качестве рубежных для жизни Института обусловлен тем, что до 1993 года проходило активное развитие Института, а после 1993 года до 1998 года начался отток сотрудников Института за границу и в бизнес, тем не менее, многие из них, как правило, продолжали числиться в штате Института. Я не стану делать обзор научных достижений Института и в эти годы, остановлюсь лишь на организационных аспектах деятельности Института.

1986 и 1989 годы запомнились мне как годы, когда мы получили возможность оснастить Институт первоклассным отечественным и импортным оборудованием, которым мы пользуемся до настоящего времени. В те годы, в соответствии с решениями Правительства о развитиии институтов Отделения информатики, были выделены значительные средства. По поручению Е.П. Велихова я занимался осуществлением координации по вопросам закупки оборудования между институтами Отделения, Госкомитетом по науке и Внешторгом.

Вспоминается курьезный эпизод. В 1986 году я должен был согласовать список импортного оборудования, предназначенного для институтов Академии. По дороге в Госкомитет по науке я перечитал список, подписанный Е.П. Велиховым, и с удивлением обнаружил опечатку в первой же позиции списка - вместо слова «катодного» стояло: установка «народного» распыления, из-за чего пришлось переделывать документ. Другой случай. Год 1991-й. Заявки на закупки и поставки оборудования были сделаны 1989-1990 годами, но с оплатой Внешторг не поторопился, а в 1991 году был вовсе ликвидирован. Поскольку оплата не была произведена, то установки фирмы «Алкатель» стояли у нас на складе до 1991 года в упаковке. В неоднократных переговорах с представителями фирмы, которые добивались оплаты, я указывал на то, что Институт не имеет ни денег, ни полномочий проводить внешнеторговые операции, предлагал вернуть им оборудование. В конце концов, фирма подарила нам это оборудование.

1988 год. Произошло трагическое событие в жизни нашего Института. Ушел из жизни организатор и первый директор Института, талантливый ученый и замечательный человек Чеслав Васильевич Копецкий. С уходом Чеслава Васильевича возникла ситуация, при которой Институт мог утратить свой независимый статус. Е.П. Велихов предложил объединить ИПТМ и ФТИАН под руководством академика К.А. Валиева. а мне, в порядке компенсации, возглавить Ярославский центр микроэлектроники. В Отделении мнения разделились, в конце концов статус Института был сохранен и мы продолжили работу.

1993-1995 годы я оцениваю как годы, в которые ИПТМ достиг наибольшей популярности и развития. В эти годы была организована кафедра наноэлектроники МФТИ, продолжал функционировать филиал кафедры металлографии МИСиС, научноучебный центр ИПТМ – МГУ им. М.В. Ломоносова, организован диссертационный совет. Мы были включены в программу «породненных» лабораторий между лабораторией рентгеновской оптики ИПТМ и центром по синхротронному излучению во Франции.

Большими событиями для нас стали визит представительной делегации ученых из Франции в 1992 году и проведение в 1993 году на базе нашего Института IV Международной конференции по рентгеновской микроскопии, в которой участвовало более 80-ти иностранных ученых. Эта конференция проходила в конце сентября и совпала с началом известных событий, закончившихся расстрелом Российского Парламента. 1993 год был отмечен также созданием на базе пяти аналитических лабораторий Аналитикосертификационного центра, который успешно функционирует до настоящего времени.

В эти годы (1989-1995 гг.) мы активно сотрудничали с Экспериментальным заводом научного приборостроения, осваивая производство отечественных растровых микроскопов (было выпущено 120 приборов) и установок молекулярно-лучевой эпитаксии (дело дошло лишь до экспериментальных образцов, а производство так и не было освоено). В настоящее время производство микроскопов возобновляется, ведутся переговоры о постановке разработки установок электронно-лучевой литографии со стороны ИПТМ. Этими работами руководил и руководит В.В. Казьмирук.

Отмечу, что пятилетний и десятилетний юбилеи Института мы отмечали дружно и с энтузиазмом. К десятилетию Института был издан первый юбилейный сборник работ, кстати, логотип Института (автор Г. Малыгин) был разработан к пятилетнему юбилею, был изготовлен и значок ИПТМ с этим логотипом.

В завершение обзора событий 1985-1998 гг. я еще раз отмечу, что в эти годы удавалось, как развивать, так и поддерживать уровень жизнедеятельности Института. Отмечу что, несмотря на сокращение финансирования и уход из Института ряда сотрудников, в том числе и ведущих, Институт к 1998 году сохранил основной коллектив (420 человек), активно занимался привлечением молодежи. В целевую программу Министерства науки и технологий РФ о господдержке интеграции высшего образования на 1997 – 2000 гг. был включен проект создания регионального базового научно-учебного центра МФТИ, ИПТМ РАН и центр комплексного формирования личности (школы №75 и №82). Мы всячески поддерживали связь с Малой академией, поддерживали создание на

базе помещений Института филиала Гуманитарного университета, вместе с сотрудниками других институтов, черноголовских школ инициировали возвращение скаутского движения в Россию.

В конце ноября 1998 года была проведена молодежная конференция, посвященная пятнадцатилетию ИПТМ и 275-летию Академии наук. Организаторами этого мероприятия были Ю. Дубровский и М. Чукалина. Настроение у всех было хорошее. В результате свое пятнадцатилетие Институт отмечал особенно торжественно. Состоялся праздничный вечер в Доме ученых с участием известной певицы Татьяны Петровой. Были приглашены жители города.

СТРАТЕГИЯ ВЫЖИВАНИЯ

Несмотря на научные успехи, достигнутые Институтом к своему пятнадцатилетию, дирекция Института уже с конца восьмидесятых стала ощущать значительные трудности, связанные с постепенным уменьшением финансирования, лавинообразным ростом тарифов на энергоресурсы, произошедшим в период 1989-1993 гг. изменением экономических отношений. В Институте с самого начала экономического и политического кризиса в стране стали возникать малые предприятия на базе подразделений Института, где работали или подрабатывали его сотрудники. Наиболее известным в Институте стало ООО «РЭМЭКС», установившее центральную котельную в Институте и осуществлявшее ее обслуживание. Эта котельная была рекламным изделием и дала мощный толчок дальнейшему развитию и росту РЭМЭКСа. В настоящее время это большое предприятие, значение которого выросло далеко за пределы нашего города. Интересными и успешными оказались три предприятия, образованные на базе математического отдела, которые также на протяжении всего времени сотрудничали с Институтом. Всем известны «Богородский печатник» (В. Коротицкий); менее известна фирма «Интерфейс», возглавляемая Б. Гайфуллиным, который принимал активное участие в создании программного обеспечения для коррекции эффектов близости в электронно-лучевой литографии, а его фирма впоследствии создала ее аппаратную реализацию - «PROXY», которая успешно применяется в ряде лабораторных установок в различных институтах. Менее известен сотрудник Института с 1991-93 гг. М. Мусин, деятельность его фирмы оказалась чрезвычайно полезной для Института в критические для страны годы. Ими разрабатывались проблемы согласования экономических интересов.

Основным инструментарием стал особый метод «матриц влияния» - заключающих в себе аналитически обработанную информацию о ходе экономического процесса. Эта работа от имени Института обсуждалась в Президиуме РАН, в Российской академии народного хозяйства и госслужбы при Президенте РФ, что дало возможность дирекции Института установить контакты с ЦБР, с Государственной думой, выступить учредителями компании по организации компьютерного учета процесса приватизации. Эта инициатива была отвергнута А. Чубайсом. К сожалению, связь с М. Мусиным прервалась на несколько лет после осенних событий 1993 года, где он принял участие в качестве одного из руководителей защитников Парламента и вынужден был впоследствии скрываться. Ощутимую поддержку сотрудникам аналитического отдела оказала фирма «Альтекс», организовавшая у нас производство болеутоляющих и бактерецидных салфеток. Позже эта фирма перебазировалась в Москву.

Другим важным направлением стратегии выживания было энергосбережение, программа эта стартовала уже в 1989 году по инициативе гл. инженера Института М.И. Вербука. Эта работа проводилась на протяжении ряда лет, она поддерживалась как со стороны Академии, так и Президиумом НЦЧ РАН. Проведенные мероприятия известны, и я не буду их перечислять. Приведу конечный результат. Несмотря на введение новых учебный корпус И автономную котельную, объектов, включая потребление электроэнергии сократилось с 3,15 кВТч до 1,61 в период с 1990 по 2003 гг. За это же время расход тепловой энергии сократился в 8 раз! Эти мероприятия были продолжены до 2006 года. Все это дало нам возможность при росте тарифов и сокращении финансирования жить в относительно нормальных бытовых условиях.

Несмотря на принимаемые меры, к двадцатилетию нашей работы мы подошли с большими кадровыми потерями. В отчете к 20-ти-летию Института мы, разумеется, рапортовали об определенных достижениях, а именно, в Институте продолжали работать учебные кафедры МФТИ и МИСиС, научно-учебный центр с МГУ. На диссертационном совете ИПТМ к 2003 году было защищено 26 докторских и 72 кандидатских диссертаций, в Институте продолжали числиться 400 человек, но уже было ясно, что уехавшие за границу и ушедшие в бизнес не вернутся. Масштаб бедствия можно оценить, сопоставив количество научных сотрудников, имевших ученые степени. К 1993 году – их было чуть более 120 человек, из них 20 докторов наук. Уехало за границу более 40 человек, включая докторов наук, заведующих лабораториями и группами: В. Петрашов, А. Ерко, В. Лысенко, И. Боглаев, Н. Ушаков, И. Левинсон, Е. Гликман, А. Снегирев..., в коммерческие структуры и другие институты ушло около 15 человек. К тому времени ушли из жизни Ф. Сенчуков, В. Смирнов, В. Кудряшов, С. Плющева, Ю. Дубровский. Таким образом. к 2008 году мы потеряли не менее половины кадрового состава Института, причем к тому времени резко сократился поток молодежи, а оставшаяся половина значительно постарела.

Некоторые направления научных исследований были утрачены или значительно ослаблены, например, в первые годы под руководством Е. Гликмана развивались исследования по электромиграции, после отъезда Е. Гликмана они прекратились. Тяжелый удар был нанесен по направлению, которое было в Институте одним из основных – рентгеновской оптике. Массовый отъезд ведущих сотрудников – А. Ерко, А. Снегирева, В. Мартынова, А. Суворова, А. Куюмчана, А. Никулина, технологов – А. Фирсова, С. Бабина, В. Половинкиной в Курчатовский центр буквально обескровил это направление. Эти отъезды были обусловлены также и повышенным спросом на подобных специалистов на всех современных источниках синхротронного излучения, которых к тому времени в России не оказалось.

Репутационные потери понес Институт из-за отъезда А. Гейма и К. Новоселова в Великобританию. Вскоре они стали Нобелевскими лауреатами. Нужно сказать, что роль ИПТМ в этой работе успешно замалчивается. Мало того, что интерес к использованию углеродных соединений возник в ИПТМ еще по инициативе Ч.В. Копецкого, так эти исследования велись и ведутся в ИПТМ все эти годы, а завлаб, доктор ф.-м.наук С. Морозов является, по моему мнению, равноправным участником этой работы.

НЕМНОГО О ПЕРСПЕКТИВАХ

Перспективы перехода от режима выживания к развитию следует оценивать, повидимому, действующему директору, который по определению должен быть оптимистом. Я могу дать свою оценку, опираясь лишь на собственный опыт и анализ истории Российской Академии. Академия наук за свою 300-летнюю историю несколько раз переживала кризисы. Последний затяжной кризис, который продолжается до сих пор, начался после смерти И.В. Сталина. В тридцатые годы задачи индустриализации и укрепления обороноспособности привели Правительство СССР к политике приоритетного развития научно-технического комплекса страны. Достаточно сказать, что к концу 30-х годов средняя заработная плата ученых была в 1,9 раза выше, чем у госчиновников, и в 2,1 выше, чем у рабочих. В результате «демократической» хрущевской «оттепели» это соотношение стало быстро изменяться и к 1985 году составило, соответственно, 0,7 и 0,78. Стремительно ухудшалась фондо-вооруженность научных исследований. В 1989 году Президент Академии наук академик Г.И. Марчук говорил: « Научный работник в СССР обеспечен приборами в десятки!!! раз хуже, чем западный исследователь». Развал Советского Союза и последовавшая затем реформа Академии кратно ухудшили ее положение в результате сознательной политики, проводимой при Б.Н. Ельцине. Так первый министр «демократической» России Б. Салтыков (выпускник Физтеха!) писал: «Россия, смирившись с ролью второразрядной страны, должна сократить фронт исследований. «Вишневый сад» Российской науки должен быть вырублен». Следующий министр науки на просьбы поднять ученым заработную плату отвечал: «Умный трезор должен кормить себя сам».

Окончательный, как казалось, приговор Академии наук был вынесен в 2013 году, когда она в одночасье стала клубом академиков, а все институты были переданы в управление чиновникам, имеющим о науке слабое представление. Анализировать действия ФАНО скучно и не обязательно. Большинство из них можно расценивать как непрофессиональные, наносящие вред науке, управлять которой взялось ФАНО. Позитивный выход из тупика наметился в 2018 году .В феврале Государственная дума РФ приняла поправки в ФЗ 253 «О Российской академии наук», которыми Академии уже возвращается ряд утраченных в 2013 году полномочий. В докладе Президиума РАН (в марте) « О состоянии фундаментальных наук в 2018 году» ставится задача создания фонда инструментальной поддержки не менее 30 млрд.руб./год и главное - переход РАН от научно-методического руководства институтами РАН к научно-организационному, что требует передачи РАН прав учредителя научных и образовательных организаций. Важная роль фундаментальной науки подчеркивалась Президентом и Премьером при формулировке задач России при осуществлении «технологического прорыва».

Такие решения вселяли оптимизм, тем более, что вскоре после выборов Президента РФ было объявлено о разделении Минобрнауки на два министерства, одно из которых – Министерство науки и высшего образования с передачей ему научных и образовательных учреждений. Правда оптимизм вскоре угас в связи с тем, что Министром науки назначили печально известного в РАН руководителя ФАНО. Но, как говорится, время покажет, а надежда на лучшее будущее умирает последней.

30

P.S. В своем кратком историческом обзоре событий 1981-2003 гг., касающихся истории становления и работы ИПТМ РАН, я основывался только на некоторых малоизвестных или полузабытых, но оказавших существенное влияние на развитие Института. Были в эти годы, разумеется, другие, заслуживающие упоминания значимые события, в которых участвовали многие сотрудники Института. Одно только обсуждение полноправного участия ИПТМ в разработке технологии создания 256-мегабитной памяти, инициированное Ч.В. Копецким, чего стоит.

Было бы интересно изложить и историю становления и развития отдельных научных направлений и подразделений Института. Возможно, это можно сделать в будущем при широком участии руководителей подразделений и ведущих научных сотрудников.

В заключение я повторяю свое предложение выступить с инициативой присвоения Институту имени чл.-корр. АН СССР Ч.В. Копецкого. Кроме того хочу напомнить, что еще в 1990 году С.С. Гражулене предложила организовать мемориальную доску памяти ученых, сотрудников Института, внесших существенный вклад в его развитие и работу. Эта идея хотя и была тогда всеми одобрена, но по разным причинам не была реализована.

Возможно, что время настало...

Аналитика и аналитики ИПТМ РАН

С.С. Гражулене

*В статье отражена история создания, формирования и развития аналитики ИПТМ РАН с 1963 г по настоящее время. Приведены основные результаты работ сотрудников и наиболее значимые события в жизни коллектива за это время.

Начало формирования аналитики ИПТМ РАН следует, видимо, отнести к 1963 г, созданию Института физики твёрдого тела (ИФТТ АН СССР) в Черноголовке. Образованный усилиями выдающихся учёных под руководством академика Г.В. Курдюмова и его учеников, прежде всего Ю.А. Осипьяна, новый Институт формировал свою научную структуру на основе современных физических и материаловедческих исследований, требовавших высокочистых веществ и, естественно, аналитического контроля их химического состава. В ИФТТ был создан отдел чистых веществ, успешная деятельность которого позволила создать ряд оригинальных технологий получения рекордно чистых металлов: кадмия, цинка, индия, галлия, алюминия, серебра и его нитратов и галогенидов, меди и её соединений, что требовало как аналитического сопровождения методов синтеза, так и аттестации конечного продукта. Образцы высокочистых металлов и материалов были отмечены медалями ВДНХ, а также золотыми и серебряными медалями Международного салона промышленной собственности «АРХИМЕД». Известно, что определение чрезвычайно малых содержаний элементов (на уровне ppm и ниже) является непростой аналитической задачей и требует высокочувствительной экспериментальной техники, стерильных условий выполнения работ и высококвалифицированных специалистов. Как правило, для анализа используется комплекс методов, дополняющих и проверяющих друг друга. Созданные в институте аналитические группы занимались не только методической работой (принцип, заложенный в основу деятельности всех подразделений института), но и исследованиями, имеющими самостоятельный интерес для аналитики. Так, изучение процессов ионизации в искровой масс-спектрометрии, проводимые под руководством Г.Г. Сихарулидзе, прояснили природу физических процессов, протекающих в высокочастотном искровом ионном источнике. Прикладные результаты этой работы позволили увеличить надежность масс-спектральных анализов, что являлось одной из серьёзных проблем твердотельной масс-спектрометрии. Нейтронно-активационный анализ развивался в группе Б.Д. Дьячкова. Для высокочувствительных у-измерений была создана низкофоновая камера (Б.В. Архангельский). Для активационного анализа на быстрых нейтронах использовался нейтронный генератор (А.П. Зуев, В.В. Кирейко); для анализа поверхности и тонких слоёв был приобретён изготовленный в НИИЭФА линейный ускоритель, для которого в институте был выстроен специальный корпус. Талантливый спектроскопист, безвременно ушедшая из жизни, Д.А. Лютова, воспитала плеяду аналитиков для дугового атомноэмиссионнного анализа. Одна из её сотрудниц, Н.И. Золотарева (выпускница МГУ) и в настоящее время является одним из ведущих специалистов в стране в области аналитической оптической эмиссионной спектроскопии. Достаточно уникальной по комплексу выполняемых работ была группа высокочистых органических веществ (С.С. Гражулене), деятельность которой включала полный цикл: от глубокой очистки органических (нафталина, дигидроантрацена, соединений антрахинона, 4-мтолуилендиамина, (м-ТДА), определения в них органических примесей хроматографическим методом (Γ.Φ. Телегин), до выращивания специально ориентированных нелинейных органических монокристаллов для лазерной техники, например, м-ТДА (Л.А. Мусихин). Результаты этих работ были успешно использованы для фундаментальных физических исследований как в ИФТТ, так и ФИ АН СССР [1-4].



Демонстрация академику А.М. Прохорову полученного высокочистого органического нелинейного монокристалла м-толуилендиамина

По инициативе Ю.А. Осипьяна в 1973 г. объединением аналитических групп химического, масс-спектрального, атомно-эмиссионного, нейтронно-активационного, электрохимического и хроматографического методов анализа был создан аналитический сектор ИФТТ (рук.С.С. Гражулене), который рос, мужал и развивался, приобретая авторитет одного из сильных аналитических коллективов страны. Мы выполняли научную и методическую работу, участвовали в аттестации рекордных по чистоте металлов для выставки-коллекции (Нижний Новгород), в круговых анализах при изготовлении стандартных образцов, организовывали и проводили конференции, принимали активное участие во Всесоюзных и международных конференциях.

В 1983 г. значительная часть отдела чистых веществ была переведена во вновь организованный под руководством Ч.В. Копецкого Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов (ИПТМ АН СССР), «отпочковавшийся» от ИФТТ. Аналитический сектор был переведён в ИПТМ в полном составе в виде аналитического отдела.

Конец семидесятых и восьмидесятые годы минувшего столетия были периодом бурного развития в нашей стране микроэлектроники и оптоэлектроники, требующих высокочистых, объёмных и тонкоплёночных стехиометричных сложных полупроводников типа A₂B₆, A₄B₆ и их твердых растворов. Контроль состава таких веществ как в объеме,

так и в тонких слоях, определение отклонений от стехиометрии, потребовали разработки комплекса оригинальных высокочувствительных и высокоточных методов анализа и использования современной техники, с которой в нашей стране всегда были большие проблемы. Необходимо было изобретать оригинальные устройства, позволившие впоследствии создать отдельные узлы или даже приборы в атомно-флуоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии, нейтронно-активационном анализе. И здесь нельзя не вспомнить наших талантливых инженеров и механиков, к сожалению, уже покинувших этот мир: А.Е. Зеленина, В.И. Жилу, А.С. Ходакова, Н.В. Теплякова, Б.А. Горчакова, В.В. Васильева, Ю.В. Александрова. Благодарность им и Светлая Память!

Ощутимую помощь для своего развития аналитический отдел получил за счёт выделенных правительством СССР Институту средств для приобретения современного оборудования (атомно-эмиссионный и масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционный электротермический спектрометр, оборудование для активационного анализа).

Анализ сложных комплексных полупроводников на основе халькогенидов решения проблем, в частности, требовал комплекса разработки методов многоэлементного концентрирования примесей с учётом широкого ассортимента анализируемых объектов в сочетании с различными высокочувствительными методами конечного определения. Для этой цели был предложен достаточно унифицированный экстракционно-хроматографический (ЭХ) метод концентрирования на колонке с матричных элементов. совместимый не удержанием только с атомноспектроскопическими методами, но и пригодный также для нейтронно-активационного анализа, одного из самых высокочувствительных методов определения следов элементов (С.С. Гражулене, Ю.И. Попандопуло, В.К. Карандашев). Были исследованы различные экстракционные системы. Наиболее удачной для отделения всех матричных элементов, входящих в состав сложных полупроводников и их твердых растворов оказалась система [(триоктиламин + трибутилфосфат - HC1] [5]. Была исследована экстракция макрокомпонентов и микропримесей в статическом и динамическом режимах при различном соотношении экстрагентов в широком интервале концентраций HCl и показана избирательность системы [(ТОА + ТБФ) - НС1] по отношению ко всем матричным элементам, входящим в состав сложных полупроводников типа А₂В₆ и их твердых растворов [6-11]. Исследован синергетический эффект в этой системе, объясненный образованием сольватированных комплексов, подтвержденных ИК-спектроскопией. Изучено подавление экстракции микропримесей макрокомпонентом в статическом режиме и найдены закономерности поведения микропримесей в динамическом режиме в присутствии макрокомпонента на колонке. Полученные результаты были использованы для разработки оригинальных методик выделения ряда микроэлементов на фоне сорбированного на колонке макрокомпонента. Найдены условия элюирования с колонки более 25 микропримесей при удержании одного или суммы матричных элементов (табл.1).

Таблица 1. Экстракционно-хроматографическое концентрирование примесных элементов из теллуридов Zn, Cd, Hg, Sn и Pb.

Матричные элементы, удерживаемые на колонке	Примеси, элюируемые 0,1; 3,0 и 6,0 М растворами НСІ
Cd, Hg, Te, In,* I*	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Cs, Hf, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zr
Zn, Te, I*	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi Ca, Co, Cr, Cu, Cs, Hf, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zr
Pb, Sn, Te, In [*] , Sb [*] , I [*]	Al, As, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Cs, Hf, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zr.

Образующиеся при облучении рассматриваемых соединений по различным ядерным реакциям радионуклиды Sb^{*}, I^{*}, In^{*} также удерживались при найденных условиях на колонке вместе с матричными элементами с фактором очистки, превышающим 10⁸, что делало возможным использование разработанного метода концентрирования и для НАА.

Определение микропримесей являлось лишь частью комплексной проблемы аналитического контроля высокочистых сложных полупроводников. Не менее важными были также разработанные способы определения отклонений от стехиометрии, т.е. прецизионный анализ объемных образцов и пленок соединений A₂B₆, A₄B₆ химическими методами, высокочувствительный послойный анализ с высоким разрешением по глубине (О.И. Харитонова).

Комплекс выполненных работ в области аналитической атомной флуоресценции (АФС) с различными источниками атомизации и возбуждения спектра для решения многообразных аналитических задач являлся приоритетным направлением в нашей стране. Была сконструирована и изготовлена аппаратура для различных вариантов АФС для анализа жидких, твёрдых и газообразных сред, а также разработаны методические приемы и программное обеспечение, позволившие решить ряд актуальных задач микроэлектроники. Полученные результаты исследований в этой области важны как с точки зрения выяснения механизмов формирования аналитического сигнала при взаимодействии анализируемой пробы с возбуждающим излучением, так и для создания методик анализа. Эффективным для анализа растворов высокочистых веществ оказался АФС с вольфрамовым атомизатором [12-14] (Б.В. Архангельский, А.С. Гончаков, С.С. Гражулене, В.А. Хвостиков); Простые, бездисперсионные (одно из преимуществ атомной флуоресценции) АФС с атомизатором катодного распыления успешно использованы для анализа твёрдых тел [15-16]. Многие из задач микроэлектроники предпочтительнее решать прямыми методами без перевода пробы в раствор и концентрирования. Прямой анализ твердых тел актуален также и для труднорастворимых стекол, пластиков, керамик и т.п. материалов. Отсутствие стадии вскрытия образца и последующих операций существенно снижает риск загрязнения и потерь пробы, увеличивает чувствительность определений за счет исключения операции разбавления. Совместно с немецкими коллегами был создан портативный атомно-флуоресцентный спектрометр для определения тяжелых элементов в агрессивных технологических газах, на основе которого предложен также простой, высокочувствительный бездисперсионный метод определения ртути в образцах различной природы.



Бездисперсионные АФС

А - катодного распыления: 1 - корпус; 2 - образец; 3 -держатель; 4-изолятор; 5-экран; 7- диафрагмы 8- кварцевые окна; 10 - световая ловушка;

Б - спектрометр для определения ртути.

Процессы катодного распыления в тлеющем разряде широко используются в технологии микроэлектроники, например, для выращивания эпитаксиальных слоев различных веществ. Заманчивым представлялось параллельно с анализом исследовать механизм роста эпитаксиальных пленок из атомного и молекулярного паров "in situ". Для этой цели также была создана экспериментальная установка, воспроизводящая технологические условия и включающая распылительную камеру с высокочастотным разрядом, в комбинации с эмиссионным и атомно-флуоресцентным спектрометром. Продемонстрирован процесс формирования оксидов циркония, иттрия, являющихся компонентами сверхпроводящих керамик, в газовой фазе при катодном распылении этих металлов в тлеющем разряде в различных реакционных атмосферах [18-19] (В.А. Хвостиков, Ж.П. Бурмий, С.С. Гражулене)

Для анализа твердых тел не потерял своего значения и традиционно широко используемый в нашей стране дуговой атомно-эмиссионный метод анализа. Известно, что этот метод не обладает очень высокой чувствительностью, но различные методические приемы, связанные, прежде всего, с концентрированием примесей и модификацией матрицы с использованием различных носителей, позволяют существенно улучшить его метрологические характеристики. На основании проведенных исследований с
использованием модификаторов матрицы показано, что наиболее эффективной фторирующей добавкой для определения труднолетучих элементов в различных матрицах является фторид цинка (Н.И. Золотарёва, С.С. Гражулене) [20-23]. Исследование его эффективности позволило не только существенно снизить пределы обнаружения труднолетучих примесей в различных матрицах (графит, оксиды алюминия, молибден, цирконий, почвы, ил и др.), но и решить ряд других аналитических задач, связанных с применением образцов сравнения одного и того же состава, независимо от формы их нахождения в анализируемом материале, существенно улучшить воспроизводимость определений.

Работы в области анализа высокочистых веществ обобщены в обзорах [8,24,25].

В 1993 г на базе лабораторий отдела был создан аналитико-сертификационный центр ИПТМ РАН, аккредитованный ассоциацией «Аналитика» на независимость и компетентность, что позволило АСЦ выполнять сервисные работы с выдачей сертификатов качества материалов организациям всей страны, что он успешно выполняет и по сей день (в настоящее время руководителем АСЦ является В.К. Карандашев).

На заре «Перестройки», в конце восьмидесятых - начале девяностых годов, открылись более широкие возможности сотрудничества с зарубежными коллегами. По инициативе И.Г. Юделевича (ИНХ СО АН СССР) и Йоахима. Дамена (Германия, фирма Мерк) был организован постоянно действующий и проводимый попеременно в странахучастниках аналитический Российско–Германский Симпозиум. Часть заседаний первого Симпозиума была проведена в Черноголовке. Годом позже к нам присоединились украинцы и так появился АРГУС, Аналитический Российско–Германо–Украинский Симпозиум [26]. 15-летний опыт проведения таких Симпозиумов свидетельствовал об их высокой эффективности. Аналитический отдел ИПТМ активно участвовал в организации и подготовке всех Симпозиумов. При проведении в 2007 г. 10-го, заключительного, АРГУСа в г. Саратове нами было предложено сконцентрировать внимание на «Наноаналитике». Конференций с такой направленностью до этого в нашей стране не проводилось. Так АРГУС стал родоначальником «Наноаналитики», а мы в ИПТМ РАН первыми начали развивать новое направление, связанное с исследованием возможностей углеродных нанотрубок для аналитических целей.

В результате десятилетней деятельности в этой области в сотрудничестве с технологами ИПТМ, а также аналитиками Воронежской Академии (Т.А. Кучменко) и Казанского университета (Г.К. Будников) получен ряд новых интересных результатов, отражённых в публикациях [27-38], а также в главах монографий [39,40]. Оригинальность результатов связанна, прежде всего, с обнаруженными особенностями сорбционных свойств УНТ, зависящими от условий их синтеза. Показано, что способность к модификации УНТ, необходимая для дальнейшего использования полученного материала, существенным образом определяется морфологией синтезированного продукта, зависящей от температуры синтеза и катализатора. Найдены оптимальные условия синтеза и последующей модификации УНТ, и с использованием полученного продукта разработаны методики сорбционного концентрирования токсичных и благородных металлов в объектах окружающей среды с последующим атомно-абсорбционным и эмиссионным определениями (С.С. Гражулене, Г.Ф. Телегин, Н.И. Золотарёва, А.Н. Редькин).

Логическим продолжением этих работ в последние годы явились систематические исследования в области создания и аналитического использования композитов на основе

УНТ и магнитных наночастиц (УНТ/МНЧ). Зависимость сорбционных свойств композита от условий его синтеза, а также синтеза составляющих компонентов представляет фундаментальный интерес и имеет перспективы практического применения.

Актуальным и важным фундаментальным и прикладным результатам исследований аналитический отдел ИПТМ РАН обязан прежде всего творческой и активной деятельности его сотрудников: трагически и внезапно ушедшим из жизни, «душе» коллектива Ю.И. Попандопуло, Г.Ф. Телегину, а также многим другим инженерам и научным работникам, активно и добросовестно трудившимся на протяжении многих лет в ИПТМ РАН: А.С. Гончакову, Н.И. Золотарёвой, Л.В. Заднепрук, В.К. Карандашеву, В.Ю. Надю, Г.Г. Сихарулидзе, О.И. Харитоновой, В.А. Хвостикову, Н.Н. Шилкиной, Н.И. Чаплыгиной, Н.Р. Гаспарянц, Г.Ф. Коровятникову, З.К. Мильниковой и др.



1989 г. Часть коллектива аналитиков

Литература

1. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф*. Газохроматографический анализ ароматических диаминов и полиядерных УВ. //Ж. аналит. химии. 1975. Т.30. № 10. С. 2051.

2. *Гражулене С.С., Полуянова С.А.* Концентрирование примеси антрахинона в антрацене с последующим поляграфическим определением. // Ж. аналит. химии.1979. Т. 34. №5. С.1017.

3. *Мусихин Л.А., Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Шигорин В.Д.* Способ получения монокристаллов органических веществ. - А.с.496043(СССР). 1976. Опубл. в Б.И. № 47. 4. *Шигорин В.Д., Шипуло Г.П., Гражулене С.С., Мусихин Л.А., Шехтман В.Ш.*

Нелинейные оптические свойства молекулярных кристаллов мета-толуилендиамина. //Квантовая электроника. 1975. Т. 2. №11. С. 2544.

5. *Гражулене С.С., Карандашев В.К., Попандопуло Ю.И*. Способ отделения примесных элементов при многоэлементном анализе CdTe и Cd_x Hg _{1-x} Te. A.C.1194138 (СССР). Опубл. в Б.И.1985. № 43.

6. *Grazhulene S., Popandopulo Yu, Kharitonova O., Polujanova S.* Analysis of Mo and its High Purity compounds with Preconcentration of Impurities.// Microchim.Acta. 1982. №. 7. P.231.
7. *Grazhulene S., Nagy V., Orlova T., Kireiko V., Telegin G.* Extraction chromatography

ргесопсепtration of impurities from high purity lead. //Microchim.Acta. 1985. №. 3-4. Р. 153. 8. Гражулене С.С., Карандашев В.К., Попандопуло Ю.И., Надь В.Ю. // Методы анализа высокочистых веществ (под ред. Ю.А Карпова.). Проблемы аналитической химии. Т. 7. М.: Наука. 1987. С.187.

9. *Grazhulene S., Popandopulo Yu., Karandashev V., Zolotareva N., Chaplygina N.* Combination of impurity preconcentration in compound semiconductors with different methods of analysis. // Analyst. 1987. V.112. P. 455.

10. Гражулене С.С., Попандопуло Ю.И., Карандашев В.К., Харитонова О.И. Гончаков А.С. Методы аналитического контроля теллуридов Cd,Hg,Pb,Sn,Zn и их твердых растворов, используемых в опто-электронике. // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 3. С. 389.

10. *Гражулене С.С., Попандопуло Ю.И., Чаплыгина Н.И., Телегин Г.Ф.* Исследование процесса экстракционно-хроматографического выделения микропримесей из цинка и его халькогенидов высокой чистоты. // Ж. аналит. химии.1989. Т.44. № 3. С. 444.

11. *Гражулене С.С., Заднепрук Л.В., Попандопуло Ю.И., Телегин Г.Ф.* Атомноспектроскопическое определение микропримесей в теллуридах олова и свинца в исходных компонентах с использованием экстракционно-хроматографического концентрировании //Ж. аналит. химии.1989. № 8. Т.44. С.1495.

12. *Архангельский Б.В., Гончаков А.С., Гражулене С.С.* Атомизатор для атомнфлуоресцентного анализа. А.С. 1275227 (СССР). Опубл. в Б.И. 1986. № 32.

13. Arkhangelsky B., Gonchakov A., Grazhulene S. A capacitively heated tungsten spiral

atomizer for atomic-fluorescence analysis. // J.Anal.Atom.Spectr. 1987. V.2. № 8. P.829.

14. Гончаков А.С., ГражуленеС.С., Выхристенко Н.Н. Сравнение аналитических

возможностей вольфрамового спирального и графитового чашечного атомизаторов в

атомно-флуоресцентной спектрометрии //Ж.. прикл.спектроскопии. 1988. 48. № 8. С.892.

 Хвостиков В.А., Телегин Г.Ф., Гражулене С.С. Определение ртути методом бездисперсионного атомно-флуоресцентного анализа. //Ж. аналит. химии. 2003. Т.58. № 6. С. 581. 16. *Гражулене С.С., Хвостиков В.А.* Исследование характеристик атомизатора для атомной флуоресценции на основе катодного распыления.// Ж. прикл. спектроскопии. 1988. Т.48. № С. 548.

17. *Grazhulene S., Khvostikov V., Sorokin M.* The possibilities of glow discharge cathode sputtering for laser atomic fluorescence analysis of microelectronics materials.// Spectrochim. Acta. 1991.V.46B. № 4. P.459.

18. Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П., Марченко В.А. Лазерный флуоресцентный контроль молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда при реактивном распыления материалов // Ж. прикл. спектроскопии. 2009. Т. 76. №6. С.869. 19. Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П., Марченко В.А Мониторинг газовой фазы при реактивном распылении ванадия в тлеющем разряде методом лазерной флуоресцентной спектроскопии.// Ж. прикл. спектроскопии. 2011. Т.78. № 5. С. 749. 20. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование реакций фторирования в кратере электрода дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения элементов и повышения надежности определений // Ж. аналит. химии. 2003. Т.58. № 5.С.504.

21. Золотарева Н.И., Хлыстова Д.А., Гражулене С.С. Улучшение воспроизводимости в атомно-эмиссионном анализе при использовании констант относительной летучести элементов для выбора внутреннего стандарта // Ж. аналит. химии. 1989. Т.44. В.4. С.641. 22. Бурмий Ж.П., Золотарёва Н.И., Хвостиков В.А., Гражулене С.С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26.

23. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование химически активных добавок для повышения чувствительности определения редкоземельных элементов и тория дуговым атомно-эмиссионным методом анализа.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т.77. № 9. С.11.

24. *Гражулене С.С., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д.* Аналитический контроль высокочистых веществ //«Мир измерений», 2001, № 6. С. 4.

25. *Grazhulene S.* State of the art in analytical characterisation of high purity solid samples by different spectroscopic methods.// Bull. Mater. Sci. 2005. Vol.28. No.4. P.339.

26. *Гражулене С.С.* Аналитический Российско-Германо-Украинский Симпозиум (АРГУС). История, основные результаты сотрудничества. // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62. №1. С. 224.

27. *Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И.* Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа

//Заводская лаборатория. 2008. Т.74. № 9. С.7.

28. Шогенов Ю.Х., Кучменко Т.А., Гражулене С.С., Редькин А.Н. Применение углеродных нанотрубок для формирования сорбционных покрытий масс-чувствительных пьезосенсоров// Нанотехнологии. 2008. № 4. С. 40.

29. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В., Фурсова Т.Н.

Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // Ж. аналит. химии. 2010. Т.65. № 7. С.699.

30. *Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф.* Исследование корреляций между физикохимическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза. // Ж. аналит. химии.. 2012. Т. 67. № 5. С. 1. 31. Bazhenov A., Fursova T., Grazhulene S., Red'kin A., Telegin G.

Sorption of Metal Ions on Multi-Walled Carbon Nanotubes //Fullerenes. Nanotubes. Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. C. 564

32. *Ziyatdinova G., Gainetdinova A., Morozov M., Budnikov H., Grazhulene S., Red'kin A.* Voltammetric detection of synthetic water-soluble phenolic antioxidants using carbon nanotube based electrodes. // J Solid State Electrochem Electrochem. 2012. V. 16. C. 127.

33. Шогенов Ю.Х., Кучменко Т.А., Гражулене С.С., Редькин А Н. Микровзвешивание паров летучих органических веществ на углеродных нанотрубках в статических условиях. // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 24.

34. *Гражулене С.С., Золотарёва Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н.* Атомноспектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 8. С.16.

35. Золотарёва Н.И., Гражулене С.С. Использование углеродных нанотрубок в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектроскопической добавки. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т.79. № 2.С.23.

36. *Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Гражулене С.С., Заглядова С.В., Шкинев В.М.* Микроструктурные исследования сорбционных слоёв масс-чувствительных сенсоров для детектирования азотсодержащих соединений //Поверхность. Рентгеновские,

синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. С. 9.

37. *Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н.* Определение серебра и палладия атомно-спектроскопическими методами после их сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 8. С. 5.

38. Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Мильникова З.К. Концентрирование токсичных элементов на углеродных нанотрубках для атомноспектроскопических методов анализа экологических объектов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т.82. № 11. С.21.

39. *Гражулене С.С., Редькин А.Н.* Сорбенты на основе углеродных нанотрубок. В кн. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. Под ред. Штыкова С.Н. М. Наука. 2015. С.375

40. Grazhulene, S., Red'kin, A. Sorbents Based on Carbon Nanotubes

In:Nanoanalytics.Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry, Edited by Shtykov, S

Аналитический сертификационный испытательный центр ИПТМ РАН

В.К. Карандашев

Аналитический сертификационный испытательный центр ИПТМ РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) был организован в декабре 2002 г (приказ по ИПТМ РАН №1253-82 от 20 декабря 2002 г). С февраля 2003 г АСИЦ ИПТМ РАН аккредитован на компетентность и независимость в системе СААЛ (аттестаты RU.0001.513800 от 25.02.2003, 10.05.2006 и 10.08.2009), а с 2013 и аккредитован Федеральной службой по настоящее время по аккредитации РОСАККРЕДИТАЦИЯ (№ РОСС RU.0001.513800 от 09.09.2013). Также в период с 2009 по 2013 г центр был аккредитован РОСНАНО в системе добровольной сертификации продукции наноиндустрии «Наносертифика» (№ РОСС RU.0001.В503. 04НЖ00.50.04.0001 от 19.06.2009). И, наконец, с 2017 г и по настоящее время центр аккредитован в системе добровольной сертификации лабораторий и систем менеджмента качества организаций В сфере недропользования «УКАРГЕО» (Сертификат соответствия №СДС «УКАРГЕО» RU 0037.17). Копии действующих аттестатов аккредитации приведены ниже.

G	РЕДИТАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО АККРЕДИТАЦИИ № 0001427
ATT	ЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ (ЦЕНТРА)
	Ne POCC RU.0001.513800
настоящий ат	постат выдан Федеральному государственному бюджетному учреждению науки
Институт пробл	ти технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук; ИНН 5031004607
142432,Po	ссия, Московская область, Нолинский район, г. Черноголовка, ул. Академика Осильяна, д. 6, ИПТМ РАН
и удостоверяет	что испытательный центр
142432,Po	ссия, Московская область, Нолинский район, г. Черноголовка, ул. Академика Осильика, д. 6, ИПТМ РАН
AKKPE, DITOBAH OIIPE, DETERA BI	од для проведения рыот во испытаниям и соотистствии с областью аккуслитации, область аккуслитация ридожении к имстоящиму агнестату и яккиется инотыманиой частью атнестата.
	скох дийствия агтестата азхондитация с 09 сентября 2013 г
1000 (100)	Руководитель (заместитель Руководителя) МАЯкутова



В АСИЦ ИПТМ РАН с самого начала основным аналитическим методом была массспектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Этот метод на протяжении последних 20 лет занимает ведущее положение среди инструментальных методов элементного и изотопного анализа в различных областях химии, геологии, биологии и медицины. В основе метода МС-ИСП лежит использование аргоновой индуктивно связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для разделения и последующего детектирования этих ионов.

Еще в 70-х годах было отмечено, что ИСП обладает высокой эффективностью ионизации для большинства элементов. По этой причине использование аргоновой плазмы

как источника ионов в масс-спектрометрии было весьма перспективно, однако потребовалось более 15 лет для реализации этой идеи. В результате успешной работы международного коллектива исследователей из США и Англии в 1980 г появилась первая публикация с описанием масс-спектрального прибора с аргоновой индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионизации [1]. Такие преимущества ИСП-МС как простота ввода анализируемого образца в источник ионизации, работающий при атмосферном давлении, почти 100% ионизация большинства элементов и т.д. оказались настолько впечатляющими, что путь он лабораторного образца до коммерчески доступного прибора был пройден всего лишь за три года. Уже в 1983 г. было сообщено о начале выпуска приборов ИСП-МС фирмами SCIEX® (впоследствии объединилась с PerkinElmer) и VG Instruments (впоследствии объединилась с Thermo Electron). В обстоятельном обзоре В.Т. Сурикова [2] подробно описан начальный период развития этого метода от первых идей до первых экспериментальных и серийных спектрометров.

Кроме масс-спектрометрии в АСИЦ ИПТМ РАН также используется более простой метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Это позволяет при анализе различных гидрологических, геологических и биохимических объектов не только расширить круг определяемых элементов и диапазоны их определения, но также упростить МС-ИСП, увеличить надежность аналитического определения за счет межметодного контроля правильности проведения анализа для каждого анализируемого образца путем сравнения результатов определения таких примесных элементов, как Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr и Ва, этими двумя методами.

В структуру АСИЦ ИПТМ РАН входит три экспериментальных группы: пробоподготовки, АЭС-ИСП и МС-ИСП.



Группа пробоподготовки (Л.В. Заднепрук, Л.Н. Мищенко, Т.А. Орлова, Т.В. Орлова, А.Н. Туранов, А.С. Колчина)



Группа атомно-эмиссионного анализа (И.Р. Москвина, С.В. Носенко, Е.Н. Аксенов)



Группа масс-спектрального анализа (В.А. Хвостиков, Ж.П. Бурмий, А.Е. Лежнев)

В этих группах работают четырнадцать высококвалифицированных сотрудников, в том числе один доктор химических наук, четыре кандидата физико-математических наук, один кандидат химических наук, семь инженеров и один лаборант. АСИЦ ИПТМ РАН располагается в оборудованных лабораторных помещениях общей площадью более 350 м².

Исследования проводятся использованием современного аналитического с оборудования – двух квадрупольных масс-спектрометров (XSeriesI, и XSeriesII, Thermo Fisher Scientific, США); одного масс-спектрометра высокого разрешения (Element II, Thermo Fisher Scientific, США); двух атомно-эмиссионных спектрометров (ICAP-61 и iCAP-6500Duo, Thermo Fisher Scientific, США). Разумеется, имеется различное вспомогательное оборудование, в том числе четыре системы автоклавного разложения с резистивным нагревом. Отметим, что две последних системы автоклавного разложения разработаны сотрудниками центра совместно с известным специалистом в области автоклавной пробоподготовки В.А. Орловой [3] и изготовлены силами механической мастерской ИПТМ РАН. Эти модули являются продолжением разработанной ранее В.А. Орловой хорошо зарекомендовавшей себя системы МКП-05 производства «АНКОН-АТ-2» (Россия).



Новая разработка позволяет нагревать тефлоновые реакционные камеры объемом 30 см³ до максимальной температуры 240°С и давления 20 МПа (200 бар). Блок термостата на 6 автоклавов оборудован двумя независимыми термопарами и автоматическим блоком управления, на основе программируемого ПИД-регулятора температуры, который позволяет реализовать пятиступенчатую программу нагрева термостата, на каждом шаге которой устанавливается температура, продолжительность нагрева и поддержания заданной температуры.

Основное направление работ сотрудников АСИЦ ИПТМ РАН – исследования в области масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомноэмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и применение этих методов при анализе различных объектов, а также изучение свойств новых органических соединений и их использование для разделения и концентрирования. Объектами анализа в АСИЦ ИПТМ РАН в последние годы были не только различные материалы микроэлектроники и чистые вещества, но и геологические, гидрохимические и экологические пробы, биоматериалы и т.п.

Работы в области элементного анализа проводятся в рамках различных НИРовских договорных работ, Госконтрактов, а также в порядке оказания научно-технической помощи.

Большой объем исследований проводится в рамках совместных работ с рядом академических, учебных и отраслевых институтов (ВИМС, ГИРЕДМЕТ, МГУ, МИСИС, ГЕОХИ РАН, ОИЯИ, ИФТТ РАН, ИФАВ РАН и т.д.).



География сотрудничества АСИЦ ИПТМ РАН

За последние 5 лет (2014-2018 гг) сотрудниками АСИЦ ИПТМ РАН опубликовано более 50 статей в ведущих отечественных (Журнал, аналит. химии; Заводская лаборатория; Радиохимия; Журнал неорган. химии) и зарубежных (RSC Adv.; Talanta; Separation and Purification Technology; Solvent Extraction and Ion Exchange; Chemosphere; Polyhedron; J. Radioanal. Nucl. Chem.) журналах. Также сделано более 40 докладов на различных конференциях и семинарах.

Несмотря на существенное сокращение работ в области получения и анализа различных высокочистых материалов, сотрудники АСИЦ ИПТМ РАН продолжают работать в этой области. В обзоре [4], посвященном применению метода МС-ИСП для анализа различных высокочистых веществ, подробно обсуждены ограничения метода, достоинства и недостатки трех основных направлений его использования, а также суммированы наши разработки, выполненные до 2012 г. В последние годы были закончены работы, посвященные уменьшению матричного эффекта в МС-ИСП за счет оптимизации настроек ионной оптики масс-спектрометра [5], использованию лазерной абляции при анализе лантан-галлиевого силиката [6] и α-оксида алюминия [7], а также использованию реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах [8]. В течение последнего года сотрудниками АСИЦ ИПТМ РАН с использованием накопленного опыта анализа чистых материалов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП разрабатываются несколько новых методик для анализа археологических изделий из бронзы, серебра, золота и стекла. Эта работа проводится совместно с сотрудниками Государственного исторического музея и в ближайшее время мы планируем опубликовать эти работы.

Разумеется, продолжаются работы с гидрологами, экологами и геологами по использованию уже разработанных методик и разработке новых с лучшими пределами определения и(или) расширением круга определяемых элементов, опубликованных в [9-11]. была опубликована статья описывающая Кроме того недавно использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом МС-ИСП [12]. До настоящего времени при использовании любых методик анализа образцов горных пород, почв, грунтов и донных отложений контроль качества (воспроизводимости и точности) полученных результатов традиционно осуществляется путем анализа стандартных образцов состава при их наличии, а также повторного анализа рабочих проб. При необходимости также предусмотрен внешний и арбитражный контроль. Количество повторных рабочих проб в рамках внутрилабораторного контроля качества регламентируется рядом нормативных документов. В геологической 9-15 партии, состоящей из отрасли. согласно [13]. лля образцов, необходимо проанализировать всего лишь 3 повторных, т.е. не более 30% от общего количества. С увеличением количества образцов в партии число контрольных в процентном отношении уменьшается до 4-10%. Очевидно, что основным недостатком такого способа контроля является его избирательность, что может привести к неконтролируемым ошибкам, особенно в случае массового анализа большого числа проб. Предложенный нами способ контроля с использованием стабильных изотопов позволяет, хотя и с ограничениями, проводить этот контроль для каждого анализируемого образца.

И, наконец, в этом году совместно с сотрудниками ВИМС и ГЕОХИ РАН была опубликована работа [14] с описанием двух недавно разработанных методик определения элементного состава такого чрезвычайно сложного объекта как ниобий-редкоземельные руды.

Кроме того совместными усилиями сотрудников АСИЦ ИПТМ РАН и ВИМСа разработаны и аттестованы 11 методик анализа различных объектов, перечень которых приведен ниже:

- 1. **НСАМ №480-Х.** Определение элементного состава природных и питьевых вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (редакция 2016 г.).
- 2. **НСАМ №481-Х.** Определение общей ртути в природных и питьевых водах методом МС-ИСП (редакция 2017 г.).
- 3. **НСАМ №499-АЭС/МС.** Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и массспектральным с индуктивно связанной плазмой методами (редакция 2015 г.).
- 4. **HCAM №500-MC.** Определение элементного состава азотнокислых и ацетатноаммонийных вытяжек из почв методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (редакция 2017 г.).
- 5. **HCAM №501-MC.** Определение примесных элементов в образцах Be, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La и других РЗЭ, Hf, Ta, W, Re, Os, Pb, Th и U, а также в образцах их оксидов и солей методом ИСП-МС (редакция 2017 г.).
- 6. **НСАМ №509-МС.** Определение лития, бериллия, скандия, хрома, цинка, галлия, мышьяка, селена, рубидия, стронция, иттрия, молибдена, родия, палладия, кадмия, олова, сурьмы, теллура, цезия, бария, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, вольфрама, иридия, платины, таллия, свинца, висмута, тория и урана в океанических железомарганцевых конкрециях и кобальтоносных марганцевых корках массспектральным с индуктивно связанной плазмой методом (редакция 2017 г.)

- 7. **НСАМ №512-АЭС/МС**. Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа (редакция 2017 г.).
- 8. **НСАМ №520-АЭС/МС**. Определение элементного состава природных, питьевых, сточных и морских вод атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой (редакция 2017 г.)
- 9. **НСАМ №521-МС** Определение 47 элементов примесного состава руд методом МС-ИСП (редакция 2017 г.)
- НСАМ №544-АЭС. Определение ниобия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, иттрия, скандия, стронция, бария, фосфора, титана, ванадия, марганца и железа в редкометалльных и редкоземельных рудах атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методом. (2016 г.).
- 11. **НСАМ №545-МС**. Определение массовой доли ниобия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспродия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, иттрия, стронция, бария, тория и урана в редкометалльных и редкоземельных рудах масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методом. (2016 г.).

За последние два года ВИМС внедрил на предприятиях геологической отрасли свыше 50 экземпляров этих методик.

В 2018 году коллектив АСИЦ ИПТМ РАН получил учрежденную Ассоциацией аналитических центров «Аналитика» премию «Серебряный моль», которая ежегодно вручается лучшей аналитической лаборатории России. Это высокая оценка труда всех сотрудников еще раз подтвердила высокий профессионализм и репутацию центра.



Литература

- R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, and C.E. Taylor. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. Anal. Chem. 1980. V.52. P.2283.
- 2. Суриков В.Т. «Начало истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Первые экспериментальные и серийные спектрометры» Аналитика и контроль. 2002. Т.6, № 3.с. 323-334
- Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Орлова В.А. Автоклавная система вскрытия образцов для элементного анализа: пат. 3599526 С1 Рос. Федерация. №2015120258/05, заявл. 28.05.2015; опубл. 10.10.2016, Бюл. №28. 15 с.
- Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Обзор). Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 17-30.
- 5. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики. Ж. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 26.
- 6. Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П., Бузанов О.А. Контроль состава лантан-галлиевого силиката методом ЛА-ИСП-МС. Ж. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 5. С. 544.
- Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П. Анализ образцов α-оксида алюминия методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 14-18.
- 8. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционностолкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 6-9.
- Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золоторева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, V73, N1, c.12, 2007г.
- Карандашев В.К., Тютюнник О.А., Кубракова И. В. Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Масс-спектрометрия. 2011. Т.8. N4. C.242-258.
- Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А., Куцева Н.К., Пирогова С.В. Анализ вод методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 5-18.
- Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.В., Бурмий Ж.П. Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. №7. С. 6-15.
- ОСТ 41-08-214-04 «Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа». М. 2004.
- Карандашев В.К.,. Зыбинский А.М, Колотов В.П., Кордюков С.В., Симаков В.А., Орлова Т.В. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс–спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ж. аналит. химии, 2018. Т. 73. №4. С.278–288.

«Металлическая» наноэлектроника

Г.М. Михайлов

Научное направление «металлическая наноэлектроника» формировалось в ИПТМ РАН под руководством профессора В.Т. Петрашова, начиная приблизительно с 1990-х годов. Основной мотивацией для начала исследований в этой области послужило то, что в традиционных для электроники полупроводниковых устройствах по мере уменьшения размеров с неизбежностью начнут проявляться новые свойства. Они связаны с различными факторами, такими, например, как волновые свойства электронов проводимости, у которых достаточно большая фермиевская длина волны, что при малых размерах приведет к туннельным токам утечки; недостаточно высокая плотность электронов проводимости в полупроводниковых материалах, что при малых размерах может стать причиной значительных дробовых флуктуаций, включая квантовые флуктуации; а также квантоворазмерные явления, модифицирующие электронный спектр и электронный транспорт. Проведенные оценки показывали, что при достижении линейных размеров порядка 10 нм и менее эти явления для элементной базы на основе полупроводниковых материалов станут преобладающими. В качестве альтернативы было предложено использовать материалы с увеличенной по сравнению с легированными полупроводниками плотностью электронов проводимости, что, по сути, означало использование металлов и полуметаллов. Дополнительно аргументировалось и то, что многим из этих материалов внутренне присущи такие полезные свойства как сверхпроводимость и магнетизм, что в перспективе могло бы использоваться в электронике.

В то время особое внимание в лаборатории уделялось так называемому фазочувствительному электронному транспорту в гибридных наноструктурах из нормальных металлов и сверхпроводников, когда важна фаза электронной волны, управляя которой, можно влиять на проводимость микро- и наноструктур из металлов. Развивались и другие направления научной деятельности, например, «физика, технология и электронные свойства гетероэпитаксиальных микро- и наноструктур из металлов и диэлектриков» под научным руководством Г.М. Михайлова.

Нужно особо отметить научные результаты А. Гейма, в то время сотрудника лаборатории. Им в дальнейшем совместно с К. Новоселовым был открыт графен — двумерный полуметалл с уникальными свойствами, за открытие которого они получили Нобелевскую премию 2010 года по физике. Андрей Гейм работал в нашей лаборатории в 80-х годах над исследованиями транспортных эффектов в тонких пленках металлов, полуметаллов и сверхпроводников в сильных магнитных полях. Как известно, позже, уже работая в Манчестере, А.Гейм и К.Новоселов провели пионерские исследования нового материала графена, двумерного полуметалла с уникальными свойствами. Приятно также отметить, что К. Новоселов начинал свою научную карьеру в ИПТМ РАН и работал с 1995 по 1998 год в лаборатории физики полупроводниковых микроструктур, а в исследованиях графена наш институт активно сотрудничал с Манчестерским университетом. В разное время в работе над графеном приняли участие научные сотрудники нашего института — С. Морозов, С. Дубонос, А. Фирсов и другие.

50

Важное влияние на проводимые исследования лаборатории оказали открытия в области нового направления электроники — спинтроники (А. Ферт и П. Грюнберг, Нобелевская премия 2007 года по физике), где существенно используется спин электрона наряду с его зарядом. Результаты этих исследований показали перспективность применения магнитных металлов в качестве материалов активных электронных элементов, включая их использование в новой энергонезависимой памяти и магнитных датчиках. В связи с развитием оптоэлектроники следует отметить свойства туннельных структур металл-диэлектрик-металл (МДМ), а также магнитных нанопереходов для спин-инжекционных источников и детекторов электромагнитного, в том числе терагерцевого, излучения. Представляют практический интерес и устройства по сверхбыстрому преобразованию, передаче и детектированию оптических сигналов — нелинейные МДМ датчики и преобразователи нанометровых размеров в виде фотонных кристаллов, в которых проявляются волноводные и баллистические свойства при зарядовом и спиновом транспорте.

К настоящему времени можно с уверенностью утверждать, что научное направление «металлическая наноэлектроника» имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение. Заложенные в ИПТМ РАН около 30 лет тому назад научные основы и дальнейшее широкое их развитие позволяют успешно реализовывать это перспективное научное направление в нашем институте.

Нанотехнология эпитаксиальных структур из металлов и диэлектриков

Нанотехнология гетероэпитаксиальных структур из металлов и диэлектриков основана на эпитаксиальном росте совершенных пленок металлов и диэлектриков с использованием высоковакуумных методов с применением, например, импульсного лазерного и электронного испарений, а также реактивного испарения. Для микроструктурирования и изготовления планарных гетероэпитаксиальных микро- и наноструктур используется субтрактивная технология с применением фото- и электронных литографий для изготовления микро- и наномасок и последующего травления. В качестве подложек используются разные срезы монокристаллического сапфира, кремний и GaAs.



Рис. 1. Поперечный срез в ПЭМ пленки Мо(001) на (-1012) срезе монокристаллического сапфира. Средняя

Пример изображения поперечного среза полученной нами высокосовершенной пленки Mo(001) на г-плоскости монокристаллического сапфира в просвечивающем электронном микроскопе показан на рис. 1, где наблюдаются упорядоченные монокристаллические слои металла И подложки. Рост высокосовершенных эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов на поверхности GaAs долгое время оставался нерешенной задачей и был впервые реализован с участием сотрудников нашего института. Разработанный в ИПТМ метод основан на использовании эпитаксиального буферного слоя из MgO(001) на поверхности подложки GaAs(001) с последующим ростом пленки металла при температуре около 400°С. На рис. 2 показан пример такого роста. Для малых толщин (1 нм) буферного слоя MgO(001) не удается предотвратить взаимодействие металла и подложки при используемых температурах роста пленки металла, а при толщине 10 нм - такого взаимодействия уже нет. Дифракция быстрых электронов вдоль двух перпендикулярных направлений в этом случае идентифицирует ожидаемые примитивную кубическую и кубическую объемоцентрированную решетки для буферного слоя и пленки металла, соответственно.

Высокое качество пленок W(001) подтверждается также рентгеноструктурным анализом (рис. 3). Эти данные показывают, что рост слоев монокристаллический, при этом кристаллографические оси пленки и подложки развернуты в плоскости пленки на 45° (рис. 3, b) относительно друг друга для того, чтобы достичь наибольшего эпитаксиального соответствия.



Рис. 2. Схема слоевой гетероэпитаксиальной структуры W(001)/MgO(001) /GaAs(001) (a), толщина слоев W – 80 нм, MgO – 1 или 10 нм. Дифракция быстрых электронов на отражение вдоль [100] и [110] кристаллографических осей GaAs для слоя MgO (10 нм) и (после поворота на 45°) для слоя W (b), и (c) - топография поверхности пленки W, измеренная методом ACM, толщина буферного слоя MgO - 1 нм (с, слева, большая шероховатость поскольку происходит взаимодействие металла с подложкой нет и средняя шероховатость равна 0.3 нм).



Рис. 3. Рентгеновский θ -2 θ скан (а) пленки W/MgO/GaAs(001). На вставке ω -скан (002) рефлекса вольфрама, с шириной на полувысоте равной 0.5° . Рентгеновский ϕ -скан рефлексов (022) GaAs и монокристаллической пленки W(001) (b). На рисунке показаны полуширины измеряемых линий на полувысоте (fwhm) в угловых градусах.

Рост монокристаллической пленки буферного слоя MgO(001) на поверхности подложки происходит по схеме «куб на куб».



Рис. 4. Изображение гетероэпитаксиальной микроструктуры W(001)/MgO(001)/GaAs(001) и схема электрического подклю-чения источника тока и нано-вольтметров для измерения сопротивления мостика (V_x) и креста (V_y).

Для исследования размерных эффектов мы изготовили из такой гетероэпитаксиальной пленки по субтрактивной технологии микроструктуры различной геометрии (рис. 4). При измерениях сопротивлений мостика и креста было обнаружено, что изгибное сопротивление креста меняет знак при понижении температуры или при увеличении длины свободного пробега электронов в объеме (рис. 5).



Рис. 5. Отношение сопротивления креста к мостику как функция сопротивления мостика, построенная при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия (кружки). линии - модельный расчет. На вставке зависимость длины пробега электронов от температуры. Пунктиром показаны расчетные зависимости для ширины дорожек креста, равные 320 (4), 240 (3), 160 (2) и 80 (1) нм.

Такое поведение объясняется наступлением баллистического предела, когда длина пробега электронов становится соизмеримой (либо большей) с шириной дорожек креста. Этот эффект хорошо был известен для двумерного электронного газа полупроводниковых гетероструктурах, но впервые наблюдался нами для планарных структур из металлов. Его появление доказывает высокое качество полученных пленок металла. Аналогичные баллистические эффекты были обнаружены нами впервые в магнитосопротивлении планарных структур из металлов. По мере уменьшения ширины дорожек креста баллистический предел наступает при более высоких температурах (рис. 5, пунктирные линии), и при размерах близких к 10 нм он проявляется при комнатной температуре. Это обстоятельство — нелокальность проводимости, необходимо учитывать в различных приложениях суб-10нм-электроники, развитие которой происходит в настоящее время.

Достаточно высокое совершенство пленок металла в их объеме, увеличивает влияние характеристик границ раздела на их свойства. Для примера, на рис. 6, изображена полюсная фигура для монокристаллической пленки Fe(001), а на рис. 7 показана корреляция средней амплитуды шероховатости (корень из дисперсии) поверхности и резкости переключения при перемагничивании пленок железа. Такая корреляция показывает, что пиннинг при перемагничивании уже не определяется объемным кристаллическим строением пленки, где достигнут достаточно высокий уровень совершенства, а начинает главным образом зависеть от морфологии границ раздела.



Рис. 6. Полюсная фигура Fe(200) и (220) рефлексов для пленок Fe/MgO(001), выращенных при 370^{0} C.



Рис. 7. Зависимость шероховатости поверхности эпитаксиальной пленки Fe(001) S_q (квадраты) и резкости переключения намагниченности ΔH (кружки) от температуры роста пленки.

Работы по развитию нанотехнологии гетероэпитаксиальных структур проводились и ведутся в сотрудничестве с Institute of Microelectronics (Madrid, Spain) и Uppsala University (Sweden), а также для получения 2D массивов магнитных эпитаксиальных частиц для оптоэлектроники с Institute of Quantumoptics at the Leibniz University (Hannover, Germany). Применение разработанной нанотехнологии позволило, например, изготовить полосковые резонаторы с рекордной добротностью в сотрудничестве с Royal Holloway University of London (UK). К настоящему времени нами разработана нанотехнология изготовления гетероэпитаксиальных структур из металлов и диэлектриков высокого качества, в том числе с рекордными характеристиками, на полупроводниковых и диэлектрических подложках, совместимой с КМОП технологией. Она включает эпитаксию следующих материалов: нормальные металлы — W, Mo; сверхпроводники — Nb. Та: ферромагнитные металлы — Fe. Ni: антиферромагнетики — NiO (полупроводник), FeMn, IrMn (полуметаллы); спиновые полуметаллы — Fe₃O₄, сплавы Гейслера; диэлектрики — MgO. Ведутся также работы по получению эпитаксиальных магнитных метаматериалов.

Металлические нанопроводники как шероховатые электронные волноводы

Уменьшение размеров устройств микроэлектроники, а на сегодня — это линейный размер в 14 нм, и уже ставятся задачи перехода за рубеж в 10 нм (суб-10нм-электроника), вызывает определенные трудности также и с металлизацией, поскольку значительно возрастает сопротивление подводящих металлических проводников. Это приводит не только к нежелательному увеличению как тепловыделения, так и плотностей тока, что, в свою очередь. требует повышения устойчивости материала проводника к электромиграции, но и к ухудшению переходных характеристик электрических цепей, ограничивающих сверху рабочую частоту. С практической точки зрения, появление нового, дополнительного к объемному, канала рассеяния электронов на границах раздела может существенно повлиять на оптимальный выбор материала, обеспечивающий наименьшее сопротивление нанопроводника при заданной его геометрии. Может оказаться, что используемые в настоящее время металлы, например, золото, выбранные из-за высокой объемной удельной проводимости, в качестве нанопроводников утрачивают свои преимущества, поскольку происходит более сильное рассеяние электронов проводимости на их планарных границах раздела.

При комнатной температуре или температурах незначительно ее превышающих длина свободного пробега электронов проводимости в объемных металлах составляет величину около 15-30 нм. Она определяется, главным образом, электрон-фононным рассеянием в объеме проводника. При поперечных размерах металлического проводника менее этих величин становится существенным рассеяние электронов на его границах раздела. Появляется хорошо известная в физике тонких пленок размерная зависимость удельного сопротивления от поперечных размеров, и начинают проявляться упомянутые выше баллистические эффекты. Подобные эффекты, как считалось ранее, хорошо описываются уравнениями классической физики для размеров в десятки и сотни нанометров, поскольку фермиевская длина волны электрона в металлах, характеризующая линейный масштаб перехода к волновым свойствам, мала — менее 1 нм. Однако, результаты как теоретического, так и экспериментального исследований, проведенных и в нашем институте, показали, что переход к волноводному транспорту электрона может наступить «раньше», при поперечных размерах проводника на порядок превышающих фермиевскую длину волны (рис. 8). Исследование размерных зависимостей удельной проводимости от толщины эпитаксиальных пленок из W(001), Mo(001), Nb(001) и двухслойных пленок Mo/Nb(001) при низких температурах показали (рис. 8), что переход от классического режима электронного транспорта к волноводному происходит при толщинах много больших фермиевской длины волны электрона в металлах. При повышении температуры (и уменьшении длины свободного пробега электронов в объеме) граница перехода смещается в меньшие значения. На рис. 9 показана зависимость этой границы (d_{trans}) перехода как функция длины свободного пробега электронов в объеме пленки, рассчитанная с использованием развитых нами моделей. Как видно из этого рисунка, при толщине пленки в 15 нм (и менее) и длинах свободного пробега в объеме 15-30 нм, характерных для металлов при комнатной температуре, электронный транспорт осуществляется преимущественно в волноводном режиме (обозначено синим квадратом на рис. 9).



Рис. 8. Зависимость удельной проводимости (левая ось) и эффективной длины свободного пробега (правая ось) от толщины эпитаксиальных пленок из W(001), Mo(001), Nb(001) и двухслойных пленок Mo/Nb(001) при низких температурах. *d*_{trans} - граница перехода от классического к волноводному электронному транспорту.



Это связано с тем, что для таких размеров транспорт определяют низкоиндексовые по размерному квантованию электронные состояния, которые и проявляют волновую природу для больших по сравнению с фермиевской длиной волны линейных размеров. Проводимость из-за доминирующего рассеяния электронов на границах раздела начинает зависеть от морфологии планарных границ раздела, и, именно, она становится преимущественно определяющей сопротивление наноразмерного проводника.

Физика протекающих процессов усложняется еще и тем, что рассеяние электронов проводимости на флуктуациях границы раздела, как показывают результаты исследований реальных металлических проводников, зависит от спектральной плотности флуктуаций границ раздела. Она может быть более близкой к фрактальной, а не к более упрощенной гауссовой модели. В случае фрактальной модели начинает проявляться не только



Рис. 10. Расчетная зависимость среднего угла рассеяния электронов на границе раздела пленки от нормированного значения вектора рассеяния для фрактального (1-3) и гауссового типа спектральной плотности флуктуаций – 4. Для всех зависимостей $q_c/k_F=0.014$, где $q_c=2\pi/L_c$ и определяется корреляционной длиной. H=.25, .5, 1 (номера 1-3, соответственно, на рисунке) - показатель шероховатости, определяемый из $D_f=D_t+1-H$, где D_f - фрактальная размерность для поверхности $D_t=2$. Дисперсия шероховатости равна (0.3 нм)².

длинноволновая часть спектральной плотности флуктуаций границ раздела, но и его коротковолновая часть, а волноводный эффект усиливается. Это показывают данные на рис. 10, где видно, что при учете больших векторов рассеяния электронов (что соответствует переходу к коротковолновой области спектральной плотности флуктуаций) средний угол рассеяния электронов поверхностью увеличивается для фрактального, но не для гауссового типа поверхностей. В этом случае традиционно используемые параметры шероховатости границ раздела - дисперсия и корреляционная длина, становятся недостаточными для полного описания рассеяния электронов, и необходимо учитывать дополнительную характеристику поверхности - ее фрактальную размерность. Наиболее существенное влияние фрактальной модели на проводимость нанопроводников из металлов наступает при фрактальной размерности границы раздела большей 2.25. В этой связи оптимальный подбор металлических нанопроводников для такого практического применения как металлизация должен учитывать все характеристики их границ раздела, поскольку, именно, они преимущественно определяют сопротивление нанопроводника с поперечными размерами менее 10 нм.

В результате теоретического и экспериментального исследования в нашем институте разработаны экспериментальные подходы исследования и теоретические модели, рассматривающие металлические нанопроводники как «шероховатые» электронные волноводы, в том числе, и с фрактальным типом флуктуаций границ раздела, для наиболее адекватного описания электронного транспорта в нанометровом масштабе размеров. Научные исследования проводились совместно CEA-Saclay (France), а исследования монокристаллических наноструктур в больших магнитных полях совместно с Nijmegen University (Netherlands).

Магниторезистивные эффекты и наведенные спин-поляризованным током магнитные состояния в эпитаксиальных гетероструктурах ФМ-АФМ

В магнитных проводниках (ферромагнетики (ФМ) и антиферромагнетики (АФМ)) транспорт электронов начинает зависеть от их спинового состояния из-за sd-обменного взаимодействия делокализованных s-электронов проводимости с почти локализованными d-электронами, образующими магнитную решетку, а также из-за спин-орбитального взаимодействия. Изменяя состояние магнитных решеток проводника, например, прикладывая внешнее магнитное поле, можно опосредованно влиять на электронный спектр и транспорт электронов проводимости. Это приводит к магниторезистивным эффектам, из которых наиболее известные и к настоящему времени до определенной степени изученные ---магнитотуннельный эффект И эффект гигантского магнитосопротивления.

Возможна и обратная ситуация, когда ток поляризованных по спину электронов взаимодействует с магнитными решетками, передавая им часть своего спина. В результате состояние магнитной решетки проводника изменяется, и при достаточной плотности спин-поляризованного тока такое изменение может стать необратимым, приводя к резкому переходу (переключению) магнитных решеток из одного устойчивого магнитного состояния в другое. Магнитные переключения ферромагнитных проводников спин-

поляризованным током интенсивно изучались на протяжении ряда лет и продолжают изучаться в настоящее время многими исследователями.

Исторически, впервые подобные явления были предсказаны в рамках модели Слончевского-Берже (модель поперечной спиновой релаксации), а также в модели Гуляева-Зильбермана-Эпштейна-Эллиота (модель продольной спиновой релаксации). Они мотивированы возможностью локального переключения магнитного состояния, например, магнитной ячейки памяти, с помощью нанопроводника со спин-поляризованным током. Это принципиально отличается от приложения с этой же целью внешнего магнитного поля, где обеспечить локальность такого воздействия затруднительно, либо сильно



Рис. 11. Изображение эпитаксиальной микроструктуры Fe(001) с квадратом размером 8х8 мкм в атомно-силовом микроскопе (а), номерами 1-4 обозначены подводящие к квадрату контакты. Рассчитанный методом микромагнетизма магнитный контраст квадрата для намагниченности по (б) и против (в) часовой стрелки. Темными стрелками обозначена локальная намагниченность квадрата.

ограничено.

Пример наших результатов по исследованию переключения круговой намагниченности квадратной эпитаксиальной микроструктуры из Fe(001) (рис. 11a) спинполяризованным током показан на рис. 12. В зависимости от приложения спинполяризованного тока к разным проводникам (подводящим контактам к квадрату) инжекторов спинов, можно переключать направление круговой намагниченности в квадрате. При этом экспериментально подтверждается инвертирование контраста доменных стенок Нееля из-за смены направления намагниченности под действием спинполяризованного тока. Правильность изменения магнитного контраста находится в согласии с микромагнитным расчетом (рис. 11, б и в).

Однако, существенным недостатком, препятствующим широкому применению такого способа переключения намагниченности ферромагнитных структур, является необходимость прикладывать большие плотности спин-поляризованного тока, 10^8 - 10^{10} A/cm². В этой связи особое внимание в последнее время уделяется антиферромагнетикам (АФМ), где согласно теоретическим моделям порог переключения спин-поляризованным током может быть на несколько порядков меньшим, чем для ферромагнетиков (ФМ). Этим вызван значительный интерес и к магнитным нанопереходам АФМ-ФМ, где ферромагнитный металл служит инжектором спинов в АФМ, а тот, в свою очередь, может влиять на состояние магнитной решетки ФМ через обменное взаимодействие на границе ФМ-АФМ. Кроме этого, из-за т.н. обменного усиления частотные характеристики АФМ

60

на несколько порядков превышают таковые для ФМ, что делает их перспективными материалами для терагерцевой электроники.



Рис. 12. Изображения магнитного контраста в магнитосиловом микроскопе квадратной эпитаксиальной микроструктуры Fe(001) с размером 8х8 мкм: а) начальное состояние, цифрами показаны номера контактов; б) после подачи тока по контактам 1 и 4; в) после подачи тока по контактам 2 и 3. Черными жирными стрелками показано направление тока, тонкими - направление намагниченности.

Появление обменного сдвига в магнитополевых зависимостях сопротивлений магнитных нанопереходов АФМ-ФМ, а также его зависимость от приложенного тока интенсивно изучается в последние годы. Пример такого влияния, исследованного в наших рис. 13 для эпитаксиальных метаматериалов работах, показан на в виде неперкалированных островков Ni (i) (ФМ) с латеральными размерами порядка 10 нм, соединенных между собой тонкой пленкой FeMn (АФМ). Поля переключения намагниченности в анизотропном магнитосопротивлении магнитного метаматериала зависят не только от величины тока, но и его направления (рис. 13), проявляя несимметричную зависимость от направления тока. Такое проявление фактора невзаимности (нарушение симметрии по инверсии времени) исключает тривиальные эффекты разогрева образца, и указывают на магнитную природу явления. Интересной особенностью его, впервые наблюдавшейся нами, является поведение обменного сдвига от изменения тока (рис. 14). Оно представляет собой пропорциональную зависимость для поперечного магнитосопротивления, изменяя знак в зависимости от направления тока.

Проведенное нами моделирование наноперехода ФМ-АФМ-ФМ при протекании через него тока методом микромагнетизма, показало, что возможен скос магнитных подрешеток антиферромагнетика, приводящий к появлению результирующей его намагниченности (рис. 15).



Рис. 13. Токовые зависимости положения максимумов в поперечном магнитосопротивлении метаматериалов из Ni(111)(i)/FeMn.



Рис. 14. Токовая зависимость обменного сдвига $B_{sh} = 1/2(B_p + B_m)$ для продольного и поперечного магнитосопротивления Ni(111)(i)/FeMn.

В отсутствии тока в АФМ намагниченность подрешеток направлена противоположно с результирующим нулевым магнитным моментом, за исключением слоев на интерфейсе ФМ-АФМ (a).



Рис. 15. Микромагнитный расчет структуры ФМ-АФМ-ФМ без тока (а) и с током (б).

При приложении тока наблюдается скос магнитных подрешеток АФМ и наводится результирующий магнитный момент (б). Он становится существенным при плотностях тока на уровне 10⁸ A/см² (рис. 16, а) Для сравнения приведен скос подрешеток АФМ под действием внешнего магнитного поля (рис. 16, б). Как видно из этих данных, для достижения такого же эффекта по скосу нужны поля порядка 10-100 T с очевидным использованием массивных магнитов.



Рис. 16. Зависимость синуса угла скоса магнитных подрешеток АФМ от плотности тока (а). Для сравнения - такой же скос магнитных подрешеток под действием внешнего магнитного поля (б).

Таким образом, проведенные нами исследования с помощью экспериментальных и расчетных методов указывают на возможность влияния спин-поляризованного тока на

магнитное состояние планарных магнитных нанопереходов из ферромагнетиков и антиферромагнетиков, что опосредованно через sd-обменное взаимодействие влияет на транспорт электронов проводимости. Подобные эффекты находят применение в спинтронике.

Спин-инжекционные источники и детекторы электромагнитного излучения

Мотивацией таких исследований служит существующая проблема освоения электромагнитных волн в терагерцевом диапазоне частот. Этот диапазон привлекает большое внимание, поскольку необходим для применений в информационных и коммуникационных технологиях, а также в других отраслях экономики, включая медицину, сельское хозяйство, системы безопасности и мониторинга окружающей среды, материаловедение, высокоскоростную вычислительную технику и другие.

Реализация данного направления исследований на основе нанопереходов из магнитных металлов основана на том, что металлы, в отличие от полупроводников, менее чувствительны к температуре и способны сохранять свои свойства в широком интервале температур. Это обуславливает возможность использования таких материалов в устройствах с высокими рабочими температурами. При спиновой инжекции в магнитные переходы (контакты) возникает отрицательная спиновая температура, реализующаяся в неравновесной заселенности электронов в спиновых подзонах ферромагнитных металлов. Обменное взаимодействие между неравновесными электронами проводимости и локализованными на атомах электронами приводит к усилению излучательного канала распада неравновесных состояний электронов с излучением квантов излучения в терагерцевом диапазоне частот и в дальней инфракрасной области. Обратный процесс — поглощение квантов терагерцевого излучения — создает отрицательную спиновую температуру в магнитном металле и влияет на электрон-транспортные свойства магнитного перехода.

На рис. 17 показан пример конструкции спин-инжекционного генератора. Протекающий между ферромагнитным стержнем и магнитной пленкой ток инжектирует неравновесные по спину электроны в пленку.



Рис. 17. Схема спин-инжекционного генератора пленка-стержень, изготовленных из магнитных материалов. 1 - ферромагнитная или антиферромагнитная пленка, 2 подложка, 3 - переходной слой пленки, 4 - ферромагнитный стержень. В результате неравновесные электроны осуществляют излучательные переходы между спиновыми подзонами с эмиссией электромагнитного изучения. Пример спектрального исследования излучения при инжекции спинов током разной величины в двухслойную пленку Fe-FeMn показан на рис. 18. Помимо нулевой гармоники наблюдается первая гармоника в области частоты излучения 27 ТГц, интенсивность которой относительно нулевой гармоники, а также частота излучения зависят от тока.



Рис. 18. Зависимость детектируемой интенсивности излучения от угла поворота дифракционной решетки. 1-3 спектры для тока в 220, 200 и 180 мА.

К настоящему времени проведены исследования, показывающие, что спин-инжекционное излучение в зависимости от используемых материалов детектируется в виде полос в диапазоне частот 8-30 ТГц.

Ведётся поиск конструкций планарных спин-инжекционных излучателей, резонаторами, совместимых с плоскими для реализации спин-инжекционного когерентного излучения. Пример такой конструкции показан на рис. 19. Толщина магнитного метаматериала в виде сплошной пленки АФМ и неперколированных островков ФМ не превышает глубину скин-слоя (10-100 нм), а диаметр островков соизмерим с длиной спиновой диффузии (20-60 нм) для обеспечения спиновой поляризации протекающего через островки тока.



Рис. 19. Планарный резонатор вместе с планарным спин-инжекционным генератором из магнитного метаматериала. При протекании тока через

Подобные процессы в магнитных переходах обнаружены и исследуются сравнительно недавно, но перспективны как новое направление — спин-инжекционная терагерцевая и инфракрасная фотоника. Представляют интерес структуры, состоящие из слоев неперколированных островков ферромагнитных металлов, включая половинные металлы. Исследования проводятся совместно с ИРЭ РАН и Royal Institute of Technology (Stockholm, Sweden).

Заключение

Применение гетероэпитаксиальных структур из металлов, полуметаллов и диэлектриков находит все большее применения в различных приложениях электроники. Проводимые в нашем институте исследования в рамках направления «физика, нанотехнология и электронные свойства гетероэпитаксиальных микро- и наноструктур из металлов, полуметаллов и диэлектриков» включают применения магнитных металлов в качестве материалов активных электронных элементов, изучение свойств туннельных структур металл-диэлектрик-металл (МДМ), в том числе и магнитных нанопереходов для спин-инжекционных источников И детекторов электромагнитного излучения. представляет значительный интерес. Начаты исследования устройств по сверхбыстрому преобразованию, передаче и детектированию оптических сигналов — нелинейные МДМ датчики и преобразователи нанометровых размеров, фотонные кристаллы, в которых роль металлов и полуметаллов также важна. Зарядовый и спиновый транспорт, реализуемый в при моделировании их в виде «шероховатых» проводниках нанометрового сечения волноводов, с учетом нелокальных эффектов также необходимо исследовать для прикладных задач суб-10нм-электроники.

Перечисленные выше исследования проходят в сотрудничестве с институтами и университетами Евросоюза, институтами РАН, а также отраслевыми институтами. Часть исследований включены в тематику Технологической платформы СВЧ-технологии, а по спин-инжекционной тематике институт входит в ТГц-консорциум, включающий более 60-ти как российских, так и иностранных участников.

30 лет наноионики в ИПТМ РАН А.Л. Деспотули, В.И. Николайчик, А.В. Андреева

Современный менеджмент знаний объединяет стратегический менеджмент и менеджмент инноваций в единый комплекс знаний и действий – стратегический инновационный менеджмент. К основным задачам менеджмента в научно-технической сфере относится поиск точек зарождения знаний, технологий и областей массового спроса новой продукции. В условиях сокращения сроков жизни технологий особую ценность приобретают не знания, вложенные в уже разработанную продукцию, а знания, на основе которых в будущем может быть создана стратегически значимая продукция. (Г.Я Гольдштейн, Стратегический инновационный менеджмент, ТРТУ, 2004)

«Нанионика» может быть определена как ветвь науки со своими предметом, объектами и методами исследования. Практика выдвигает запросы на все более быстродействующие приборы различного назначения, поэтому наноионика раскрывает перспективы использования твердотельных материалов с быстрым ионным транспортом (БИТ) в импульсных накопителях заряда и энергии, топливных элементах, сенсорах и мемристорах. Суть физики нестационарных неравновесных процессов в наноионике - это БИТ и связанная с БИТ поляризация (токи смещения Максвелла) в неоднородном на наномасштабе кристаллическом потенциальном рельефе. Такие условия реализуются, например, при перезарядке емкостных гетеропереходов ионный проводник/электронный проводник (ЭП). Для обеспечения БИТ необходимы твердые электролиты (ТЭ) со специальной кристаллической структурой, содержащей туннели БИТ, а также применение специальных принципов дизайна для синтеза когерентных и полу-когерентных гетеропереходов – главных функциональных элементов ионных приборов. Наноионики имеет свою историю. В статье конспективно описаны направления развития наноионики в ИПТМ РАН.

В 1976 году один из авторов, А.Л. Деспотули, начал исследования в области ионики твердого тела в проблемной лаборатории «Защита материалов» Новочеркасского политехнического института (НПИ). Это была большая лаборатория, фактически, распределенный по факультетам исследовательский институт. Тематика лаборатории охватывала широкий круг проблем и задач в области химии, электрохимии и обороны. Одна из групп лаборатории (7-10 сотрудников) занималась на химическом факультете синтезом ТЭ и суперионных проводников (СИП), в том числе, поиском новых химических соединений с БИТ для твердотельных источников тока, исследованием свойств систем с ионной проводимостью, определением областей применения полученных результатов и внедрением разработок. В СССР масштабные исследования по ионике твердого тела проводили еще несколько организаций. Наиболее крупные и авторитетные были в Свердловске (Институт высокотемпературной электрохимии РАН), в Черноголовке (Институт новых химических проблем РАН, лаборатория Е.А. Укше), в Москве (Институт электрохимии РАН) и в Вильнюсе (Институт физики республиканской АН).

В середине 1988 году опыт и результаты по синтезу и исследованию свойств ионных проводников, полученные А.Л. Деспотули, были перенесены из НПИ в ИПТМ

РАН, где зав. лаб. Н.В. Личкова и В.Н. Загороднев на высоком уровне занимались синтезом высококачественных, близких по свойствам к монокристаллическим, образцов ТЭ - СИП семейства RbAg₄I₅ и получением высокочистых химических соединений, необходимых для дальнейшего синтеза. Основатель ИПТМ РАН, член. корр. РАН, Чеслав Васильевич Копецкий, предвидел перспективы использования ТЭ в микроэлектронике и планировал организацию исследований в ИПТМ по пленочным системам и микроприборам с ионной проводимостью. Ориентируя в этом направлении Н.В. Личкову, Ч.В. Копецкий после очередной зарубежной командировки передал ей свежий выпуск французского журнала «La Recherche» (октябрь 1983 г.) со статьей, посвященной научнотехнологическому направлению «микроионика».

Осенью 1988 года, уже после преждевременной смерти Ч.В. Копецкого, ИПТМ РАН направил А.Л. Деспотули в командировку в г. Одессу. Институту необходимо было дать ответ на письмо проф. А.А. Васильковского, который жаловался президенту АН СССР Г.Н. Марчуку на академика К.А. Валиева. Последний написал отрицательный отзыв предложение A.A. Васильковского создании Межотраслевого на 0 научнотехнологического центра микроионики на базе Одесского технологического института холодильной промышленности. Профессор, д.ф.-м.н. Александр Александрович Васильковский, пионер и энтузиаст вакуумных микроэлектронных технологий СССР, один из руководителей партизанского сопротивления против немецко-фашистских и румынских захватчиков в г. Одесса, скоропостижно скончался за несколько часов до прибытия А.Л. Деспотули в Одессу. Изучение архива проф. А.А. Васильковского показало, что он и его сотрудники сделали ряд шагов в направлении обоснования научнотехнического направления «микроионика». Возможно, А.А. Васильковский первым в мире предложил термин микроионика, однако в рецензируемых журналах у него не было статей с обоснованиями этого направления. Научно-техническое общество радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова провело по инициативе А.А. Васильковского выездное заседание секции «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы» на тему «Микроионные устройства» (15-16 сентября 1976 года, Одесса). В программе заседания указаны 13 научных докладов. Согласно документам архива, первые сообщения о новом научно-техническом направлении «микроионика» были сделаны проф. A.A. Васильковским 23-31 октября 1969 года в г. Москва на предприятии п/я А-1631 и 3-5 ноября 1969 г. на совещании секции «Физика пленок» (Киев, Институт металлофизики АН УССР). В работах А.А. Васильковского с сотрудниками можно усмотреть исток важных и перспективных приборов, в настоящее время называемых мемристорами. В ИПТМ РАН есть отчет из архива А.А. Васильковского с индексом УДК 621.38.014; 621.382.9, номер гос. регистрации 77036357, инв. № Одесского технологического института холодильной промышленности Б 661351 по теме «Исследование характеристик и технологии изготовления запоминающих и переключающих структур на основе халькогенидов серебра» (Тема № 7101, Одесса, 1978 год).

Анализ документов из архива А.А. Васильковского показал, что на микромасштабе в ионике твердого тела не следует ожидать принципиально новых физических свойств, явлений и эффектов, т.к. слишком велика концентрация подвижных ионов в объеме и, следовательно, длина экранирования заряда попадает в наномасштабную область. Здесь необходимо отметить пионерский, нобелевского уровня, вклад крупного физика Курта Леговека (К. Lehovec) в физику и микроэлектронику: работы 1948 – 1951 гг., объясняющие "How Solar Cell work" и "How Light-Emitting Diodes work" (Phys. Rev., первая теоретическая модель светоизлучающего диода на карбиде кремния); 1953: "Existence and consequences of ionic surface charges"; 1954: "The solid electrolyte battery"; 1959: "Invention of the P/N junction isolation in microchips" (изобретение и патентование технологии изоляции полупроводниковых приборов с помощью обратно смещенных p-nпереходов, что сделало возможным появление монолитных интегральных схем). Эти работы были выполнены в США, куда чех К. Леговек, участник исследовательских военных программ фашистской Германии, был перемещен по программе Управления стратегических служб США (https://ru.wikipedia.org/wiki/Операция «Скрепка»). Начало наноионики можно усмотреть в работе К. Леговека "Space charge layer and distribution of lattice defects at the surface of ionic crystals", J. Phys. Chem. 21 (1953) 1123-1128, где им впервые был рассмотрен вопрос об ионной проводимости в слое поверхностного пространственного заряда ионного кристалла. Заслуживает внимания контекст, связанный с этой работой. В мае 2007 года почетный профессор University of Southern California (США) К. Леговек в переписке с А.Л. Деспотули писал: "It pleases me that you remembered my paper from the fifties, which was almost rejected by the review with the comment: "I never heard about it. It does not seem right, but we shall let it pass." The reason for my paper having been overlooked is in part, that it was too far ahead of its time and in part that I did not stay with this field of science, but devoted my time to other subjects, most noteworthy the invention of the p/n junction isolation used in all microchips. You mention my pioneering work on LEDs. Equally important, but not widely recognized is my explanation of the Photo-voltaic effect, a decade later used in solar cells. In spite of some authors ignoring my paper on ionic surface charge, there are many others, who cite it and it remains my most cited paper: over 150 times." /свободный перевод: «Хорошо, что вы вспомнили мою статью из 1950-х. Статья была почти отклонена рецензентом с комментарием: «Я никогда не слышал о чем-либо подобном, эффект не выглядит правильным, но мы пропустим статью». Причина, по которой на мою статью обращали мало внимания в прошлом, заключается в том, что она далеко опередила свое время. Кроме того, я не задержался в этой научной области, но посвятил себя другим проблемам. Наибольшего внимания заслуживает изобретение р/п-изоляции, которая используется во всех интегральных схемах. Вы упомянули мою пионерскую работу по светоизлучающим диодам, однако, точно также важно, хотя это часто не осознается, мое эффекта, который спустя десятилетие начали объяснение фото-вольтаического использовать в солнечных элементах. Несмотря на то, что некоторые авторы игнорируют мою статью по ионному поверхностному заряду, многие другие цитируют ее, и она остается моей наиболее цитируемой статьей, более 150 раз.»/. Спустя десятилетие, т.е. в 2018 году, эта статья К. Леговика была процитирована уже более 430 раз.

Период быстрого развития ионики твердого тела в конце 20 века совпал с гигантским прогрессом микроэлектронных технологий и зарождением наноэлектроники: "*Наука никогда не решает проблемы, не создавая десять новых*" (Бернард Шоу). Даже сегодня, спустя 30 лет, 12 нм интегральные схемы (ИС) оперируют на основе классической физики. Эти приборы маркетологи называют наноэлектроникой, но термин "nanoelectronics" был введен в 1998-1990 гг. для обозначения фундаментально других ИС: «. . . devices which operate by fully utilizing an electron quantum-mechanical behavior at very small length scales» [R. T. Bate et al, Texas Instrum. Tech. J.: Special Issue on Nanoelectronics 6, 13 (1989) и J. H. Luscombe and W. R. Frensley, Nanotechnology 1, 131 (1990)]. ИС

массового производства до сих пор обходятся без «quantum transport», «resonant tunneling», «lateral confinement-quantum dots», «quantum coupling between ultra-small structures», and «new circuit architectures». Таким образом, идеи и работы пионеров «настоящей» наноэлектроники намного опередили практические приложения.

ИПТМ РАН включился в наноэлектронную гонку. Особенно оригинальными казались идеи В.Т. Петрашова, который обосновывал тезис о необходимости развития металлической электроники из-за неминуемых ограничений полупроводниковой наноэлектроники (например, элементы ИС нанометровых размеров невозможно стабильно легировать до заданной концентрации по статистическим причинам). На этом пиршестве нано-идей было ясно: необходимо срочно вводить, обосновывать и развивать исследования по новому научно-техническому направлению «наноионика».

Вмешался благоприятный случай, часто сопутствующий поискам нового. В 1991 г. сотрудник лаборатории просвечивающей электронной микроскопии - В.И. Николайчик обратился к А.Л. Деспотули с предложением исследовать воздействие остросфокусированного электронного пучка на тонкие пленки ТЭ-суперионных проводников семейства RbAg₄I₅. Речь идет и о впервые синтезированных Н.В. Личковой, А.Л. Деспотули и В.Н. Загородневым новых химических соединениях CsAg₄Br_{3-x}I_{2+x}. Оригинальная технология получения тонких пленок этих твердых растворов была разработана А.Л. Деспотули для создания высокоёмких пленочных накопителей заряда и энергии (получены три патента РФ) и датчиков состояния окружающей среды (совместная разработка А.Л. Деспотули и В.С. Крапошина, которая до сих пор является ноу-хау, т.к. имеет потенциал для международного патентования). К описываемому моменту времени в ИПТМ РАН был запущен в эксплуатацию растровый просвечивающий электронный микроскоп HB501 фирмы Vacuum Generators (Великобритания), имеющий уникальные на то время параметры: стабильный катод полевой эмиссии, обеспечивающий ток до 1 нА при диаметре электронного зонда менее 1 нм (второй экземпляр такого микроскопа с несколько другой комплектацией был поставлен в Физико-технологический институт РАН, Москва). Появление микроскопа НВ501 также связано с историей научных исследований в ИПТМ РАН. Сотрудник ИПТМ РАН Ерко А.И. во время командировки в Германию посетил лабораторию проф. Н. Beneking в г. Аахен, где был установлен HB501. По результатам совместного исследования была опубликована первая научная статья ИПТМ РАН. И конечно возникла идея о поставке микроскопа HB501 в ИПТМ РАН. Реализация этого плана заняла несколько лет, были преодолены трудности, включая наладку микроскопа непосредственно в ИПТМ РАН (в это время Черноголовка была закрытым для посещения городом, что исключало возможность приезда иностранных специалистов). Первоначально микроскоп был установлен в Москве на территории Гиредмета, а далее был разобран, перевезен и собран в ИПТМ РАН силами сотрудников института (большой вклад в эту работу внес начальник КИПа Ю.Н. Осипов), причем было достигнуто паспортное разрешение прибора, которое не удавалось получить в Москве изза сильных электромагнитных наводок. Поскольку одной из основных научных тематик ИПТМ становилась литография, то В.И. Николайчик начал проводить эксперименты на НВ501 по электронной литографии во фторидах и оксидах металлов, исследовать механизмы радиационного воздействия остро-сфокусированного электронного зонда на эти материалы (такую возможность обеспечивало то, что микроскоп был оборудован детекторами элементного анализа - EDS и EELS, т.е. можно было получать структурную и аналитическую информацию), а также изучать возможности методики «contamination lithography». В рамках последнего направления исследования также проводили сотрудник лаборатории Н.А. Кислов и зав. лаб. И.И. Ходос.

Инициатива В.И. Николайчика имела плодотворные последствия: была обнаружена высокая чувствительность пленок высокопроводящих ТЭ к воздействию электронов и, главное, продемонстрирована возможность прямой электронно-лучевой литографии с нанометровым разрешением. Был также исследован механизм радиационного воздействия электронного зонда на указанные ионные проводники. Соответствующие результаты изложены в статье «Electron-beam writing in thin films of highly conducting solid electrolytes $RbAg_4I_5$ and $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ », которая была опубликована в журнале Phil. Mag. Letters. А.Л. Деспотули и В.И. Николайчик подготовили также публикацию "A step towards nanoionics", в которой, представив оригинальные изображения матричных ТЭ-наноструктур, авторы ввели термин, концепцию и размерный фактор новой ветви науки, наноионики: "когда науке недостает аргументов она расширяет свой словарь" (Жак Деваль). Материалы этой работы докладывались на семинаре (конец 1991 г.) в лаборатории проф. Е.А. Укше. Он, будучи неформальным лидером научного сообщества ионики твердого тела СССР, а также членом редколлегии авторитетного международного профильного журнала, одобрил работу и представил ее в редакцию Solid State Ionics. Е.А. Укше комментировал статью со своей характерной легкой усмешкой, примерно, так: «Вы, тут, похоже, слишком загнули с наноионикой, но редакция журнала любит оригинальные материалы, поэтому приемлемо» (напоминает реплику рецензента на статью К. Леговека). Статья "А step towards nanoionics" ссылается на микроионику А.А. Васильковского, работы которого Е.А. Укше упомянул в отрицательном смысле /«Узнав однажды, что Платон дурно отзывается о нем, он [Антисфен] сказал: «Это удел царей: делать хорошее и слышать *дурное*»» (Диоген Лаэртский)/. Рукопись пролежала в журнале год и была опубликована в январе 1993 года уже с посвящением памяти Е.А. Укше.

Таким образом, десять лет отделяли этот приоритетный результат от намерений и предвиденья Ч.В. Копецкого. Статья "А step towards nanoionics" на несколько лет опередила свое время, ее основные результаты не были сразу признаны научным сообществом. В институте при личном общении можно было услышать высказывания типа: «Что вы носитесь со своей наноионикой!», т.е. заниматься наноионикой было совсем не "comme il faut". Тем не менее, Российский фонд фундаментальных исследований несколько раз поддерживал исследования ИПТМ РАН в области фундаментальной и прикладной наноионики (гранты № 95-02-06322а; 98-03-32739а; 05-02-08112-офи_а).

Стратегия, выбранная для развития наноионики в ИПТМ РАН (малыми силами), состояла в попытках расширения границ наноионики в новых направлениях. Например, был создан и исследован прототип ионного транзистора, в котором в качестве третьего электрода использовался луч электронного микроскопа, а результат воздействия луча на пленку ионного проводника RbAg₄I₅ зависел от величины и полярности напряжения, прикладываемого к двум другим, контактирующим с RbAg₄I₅, металлическим электродам. Отдельное направление - поиск новых твердотельных нано-физико-химических систем (грант РФФИ 98-03-32739а). В высоком вакууме исследовали поведение сэндвичей типа «инертная подложка» - «тонкая пленка иодид серебра (меди) - М, т.е. процессы протекали

в системе «пленка Ag(Cu)Hal, - тонкая пленка М», где Hal – йод, а М – металл, у которого первый потенциал ионизации меньше, чем у Ад или Си. Совместно с В.И. Левашовым и Л.А. Матвеевой было показано, что в указанных системах происходит твердофазный синтез (по видимому, по механизму внедрения), что ведет к появлению множества новых нестехиометрических, т.е. с переменным составом, соединений. В них концентрации оптически- и магнитоактивных примесей, например, комбинации редкоземельных металлов и марганца, а также F-центров, могут достигать рекордно высоких значений, >10%. Такие соединения должны образовывать новый класс веществ: «нестехиометрические иодиды металлов». Обнаруженные соединения не гигроскопичны (известно, что все галоиды редкоземельных элементов гигроскопичны), они не были открыты ранее, т.к. не образуются в массивных образцах при традиционных методах синтеза.

К концу 2000 г., занимаясь пленочными системами, А.Л. Деспотули окончательно убедился, что для глубокого понимания наблюдаемых экспериментальных данных, для проектирования новых пленочных приборов необходимы знания по структуре и свойствам межфазных и межкристаллитных границ раздела. Однако, для систем на основе суперионных проводников соответствующие данные в литературе отсутствовали. За помощью А.Л. Деспотули обратился к д.ф.-м.н. А.В. Андреевой, - специалисту по кристаллофизике и свойствам гомо- и гетерофазных границ в низкоразмерных системах (в основном металлических). С 2003 г. в новом, организованном П.П. Мальцевым, журнале «Микросистемная техника» (позже название было заменено на «Нано- и микросистемная техника) периодически публикуются совместные работы А.Л. Деспотули и А.В. Андреевой по развитию наноионики. Первая работа была посвящена наноионным суперконденсаторам (НСК), где впервые была подчеркнута важная роль когерентности гетерограниц, для получения высоких ион-транспортных свойств гетеропереходов. Когерентность создает условия для БИТ в области двойных электрических слоев (ДЭС) на гетеропереходах. Кратко новые направления развития наноионики можно сформулировать как. материаловедение низкоразмерных систем суперионных проводников и динамическая теория прыжкового ионного транспорта в неоднородном на наномасштабе потенциальном рельефе.

В 2002-2004 гг. А.Л. Деспотули и А.В. Андреевой пришлось побороться за отстаивание приоритета российских ученых в ведении термина и концепции наноионика. Соответствующая терминология к этому времени становятся популярной у зарубежных ученых, но отрицательное отношение к проводимым исследованиям по наноионике было у российского журнала «Электрохимия», который в 2004 г. отклонил статью с основным аргументом, что термина «наноионика» не существует. В эти годы «Наноионика» появляется в заголовках и тематике зарубежных конференций, в студенческих курсах, в названиях нескольких специализированных исследовательских групп. В следующем абзаце приведем выдержку из полемической статьи авторов (2003 г.) "Nanoionics as a way towards new discoveries and applications" [http:preprint.chemweb.com/physchem/0309001], в которой речь идет о долговременном замалчивании статьи «A step towards nanoionics» [1] Й. Майером (директор института Макса Планка в Штутгарте, главный редактор профильного журнала Solid State Ionics).
"Science Citation Index (SCI) is one of the basic tools for evaluation of significance of results and contribution of authors to science. It implies correctness in the use of references. But sometimes if there are few scientific groups in a new research area, SCI cannot work properly. As example, after [1] the word «nano-ionics» was inserted (without definition and reference to [1]) in the abstract of paper [23] published in the same Solid State Ionics (1996). In 1996-2003, the word "nanoionics" ("nano-ionics") was used without reference to [1] in the papers [23-32] (and as a key word in [26-28,33]). The paper [24] of 2000 contains the sentence: "This mesoscopic heterolayer is discussed in the context of nano-ionics (ion conductivity in nanocrystalline materials and nano-composites)...» In a recent paper [27] of 2003 it was written (again without reference to [1]): "Guided by the usefulness of the term "nano-electronics" to characterize this most modern field of semiconductors physics, the term "nano-ionics" *<already term> may characterize an indispensable future part of solid state ionics". The* characteristic given in [27] is ten-year belated relative to the definitions in the article-founder of nanoionics. We suppose the popularization of nanoionics as the new branch of solid state ionics over a long period of time (see [23-32]) without references to foresight-92 [1] looks like scientific misconduct in research industry."

Политику замалчивания приоритетного российского результата проводит также группа японских ученых, возглавляемых М. Aono (Director General of International Center for Materials Nanoarchitectonics, etc.). Указанные авторы в своих статьях по мемристорам используют термин наноионика в заголовках и ключевых словах, но не делают соответствующих ссылок на [1]. Таким образом, нарушение правил научного цитирования допускают маститые ученые, занимающиеся борьбой за приоритеты, оригинальный статус идей работ и гранты. Следует отметить, что соискатели научных степеней в области твердотельной ионики делают ссылки на статью «A step towards nanoionics».

В период 2004–2006 гг. наноионика получила большую поддержку со стороны проф. П.П. Мальцева, будущего директора ИВЧЭ РАН, который курировал НИР в секции прикладных проблем Президиума РАН. Проект «Дерби» № гос. регистрации 1603265 позволил существенно укрепить материально-технологическую базу эксперимента. Наноионика получала также поддержку в рамках программы Президиума РАН № 27 (2009 г.) и № 21 (2010 г.) «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», которая курировалась академиком Ж.И. Алферовым. Следует отметить положительное отношение к проводимым исследованиям со стороны известного немецкого исследователя W. Weppner, который был координатором крупных европейских программ по развитию ионики твердого тела, и основал профильный журнал Ionics.

Проект «Дерби» был направлен на разработку нового класса приборов наноионных суперконденсаторов (НСК), основой конструкции которых является когерентный нефарадеевский гетеропереход типа высокопроводящий TЭ //индифферентный ЭП. При выполнении этой НИР для твердотельных ионных проводников была предложена новая классификация (2004 - 2005 гг.), которая в настоящее время используется специалистами представлена Википелии И в (https://en.wikipedia.org/wiki/Fast ion conductor). На рис. 1 в координатах ионная проводимость - электронная проводимость ($\lg \sigma_i - \lg \sigma_e$) показаны области существования различных материалов с БИТ. Среди твердотельных ионных проводников был выделен класс «передовые суперионные проводники» (ПСИП). Материалы этого класса обладают

73

при комнатной температуре уникальными свойствами, низкой энергией активации ~0.1 эВ (~4 $k_{\rm B}T$, 300K) и рекордно высокой ионной проводимостью $\sigma_i \approx (1-4) \cdot 10^{-1} \text{ Cm}^{-1}$.



Рис. 1. Области существования различных твердотельных ионных проводников. 2, 4 и 6 – известные твердые электролиты (ТЭ), материалы с $\sigma_i >> \sigma_e$; 1, 3 и 5 – известные смешанные ион-электронные проводники; 3 и 4 – суперионные проводники (СИП), т.е. материалы с $\sigma_i > 0.001 \text{ Om}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, σ_e – произвольная величина; 4 – СИП и, одновременно, ТЭ, $\sigma_i > 0.001 \text{ Om}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $\sigma_i > \sigma_e$; 5 и 6 – передовые суперионные проводники (ПСИП), где $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Om}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (300 K), $E_i \approx 0.1$ эВ, σ_e – произвольная величина; 6 – ПСИП и, одновременно, ТЭ, $\sigma_i > 10^{-1} \text{ Om}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $E_i \approx 0.1$ эВ, $\sigma_i > \sigma_e$; 7 и 8 – гипотетические ПСИП с $E_i \approx k_B T \sim 0.03$ эВ (300 K); 8 – гипотетические ПСИП и, одновременно, ТЭ.

При выполнении проекта «Дерби» было выдвинуто новое направление в ионике твердого тела и наноионике – «Наноионика передовых суперионных проводников» и показано, что наноионика имеет две принципиально разные ветви развития. Первая из них имеет дело с наносистемами твердых ионных проводников, построенных на основе веществ с малой ионной проводимостью σ_i в объемных образцах (наносистемы класса 1). БИТ в таких наносистемах возникает вследствие высоких концентраций точечных дефектов на гетерограницах, плотность которых в наносистемах велика. Вторая ветвь – наноионика высокопроводящих суперионных проводников – ПСИП (наносистемы класса 2). Кристаллическая структура ПСИП близка к оптимальной для БИТ (энергия активации ионной проводимости ~0.1 эВ, а концентрация подвижных ионов порядка 10²² см⁻³). Поэтому искажение и нарушение такой специфической кристаллической структуры на произвольно сформированных гетерограницах ведет к значительному уменьшению σ_i . Поскольку в наносистемах ПСИП вклад граничных и приграничных процессов является определяющим, то в наносистемах класса 2 необходимо особо следить за сохранением структуры ПСИП на границе. Следует отметить, что в наносистемах класса 1 ионтранспортные характеристики остаются значительно хуже, чем в объеме ПСИП. Наносистемы класса 2 с ион-транспортными характеристиками на уровне объемных ПСИП представляют значительный практический интерес.

Наноионика движется в направлении инженерии гетероструктур и создает методологическую и идейную основу для разработки приборов новых типов, предназначенных для хранения и преобразования энергии и информации. Прикладные задачи требуют решения основной научной проблемы наноионики ПСИП – определение принципов атомного конструирования и формирования приборных гетероструктур с БИТ на наномасштабе. В разрабатываемых в ИПТМ РАН приборах - НСК атомное строение и свойства гетерограницы ПСИП/ЭП определяет сохранение БИТ в системе и характеристики прибора. Проблема дизайна гетерограниц с целью сохранения БИТ была впервые сформулирована в работах, выполненных в ИПТМ РАН.

В проекте «Дерби» проведены поисковые исследования в области структурноупорядоченных гетеропереходов ПСИП/ЭП (электрод), необходимые для создания на их основе тонкопленочных приборов нового класса (НСК и сенсоры). Гетероструктуры с когерентной границей ПСИП/ЭП способны обеспечить экстремально тонкий ДЭС у границы (<1 нм) с рекордно высокой удельной емкостью ($\sim 10^{-4} \Phi/cm^2$), операционными частотами (~10⁸ Гц при 300 К) и повышенной устойчивостью к проникающим ионизирующим излучениям. Применяя кристаллографическую теорию строения межкристаллитных границ, методы теоретико-группового и термодинамического анализов, построение атомных моделей ряда проектируемых структур, на основе оригинальных алгоритмов и программ, был создан банк данных гетеропар для галоидных соединений с подвижными ионами серебра или меди, которые должны образовывать наилучшие по решеточному сопряжению, химии, физике материалов когерентные гетеропереходы ПСИП/электрод. Поскольку концентрация подвижных ионов в ПСИП составляет $N_i \sim 10^{22}$ см⁻³, то ДЭС на гетеропереходах ПСИП/ЭП должны иметь молекулярную или даже атомарную толщину. Поэтому контролируемое формирование гетеропереходов ПСИП/ЭП требует использования современных нанотехнологий атомной точности, например, метода контролируемого эпитаксиального роста. В эти годы разрабатывались новые методики и приемы высоковакуумного синтеза и лазерного напыления пленок ПСИП.

Для разработки новой технологии важны ответы на три вопроса: «что возможно, что достижимо и что желаемо». В максимальной степени объединить эти ответы при синтезе новых гетероструктур на основе ПСИП с уникальными и прогнозируемыми свойствами, возможно путем целенаправленного граничного дизайна, наряду с анализом управляющих внешних воздействий согласующихся с анизотропными внутренними свойствами и процессами динамической самоорганизации изучаемых наносистем. Такой подход, включающий моделирование процессов формирования гетерограниц ПСИП/ЭП и процессов ионного транспорта при импульсной перезарядке, изучение взаимосвязи параметров структуры с поляризационными свойствами и зарядно-разрядными характеристиками гетеропереходов ПСИП/ЭП, а также разработку методов и моделей управления реакционной зоны при синтезе реальных гетероструктур НСК, определяет новизну проводимых в ИПТМ РАН исследований.

Опираясь на полученные данные в 2005-2006 гг. в ИПТМ РАН были созданы образцы гетероструктур (прототипы НСК) объемом ~0.01 мм³ со специальным дизайном гетеропереходов ПСИП/ЭП и рекордно высокими частотно-емкостными характеристиками. Для ряда образцов удельная емкость ДЭС на гладких электродах

составляла ≈ 100 (300) мк Φ/cm^2 для частот $\sim 10^5$ Гц (при ~ 340 К). На рис. 2 представлены данные, по емкости (*C*) и частоте функционирования (*f*) гетероструктур ПСИП/ЭП, полученные в результате выполнения НИР «Дерби».



Рис. 2. Частотно-емкостные характеристики типичных гетероструктур на основе ПСИП (литературные данные, показаны черным цветом) и экспериментальных образцов (цветные линии), созданных в ИПТМ РАН при выполнении проекта «Дерби».

Из рис. 2 следует, что для некоторых экспериментальных образцов удалось совершить гигантский скачок в приращении значений произведения $C \times f_{\rm M}$ по сравнению с данными, приводимыми в литературе. Гетероструктуры ИПТМ РАН имеют значения $C \times f_{\rm M} \sim 10^8$ Гц мкФ · см⁻², что на ~5 десятичных порядков больше, чем у образцов, описанных в литературе. В 2007-2011 гг. продолжались экспериментальные и теоретические работы по повышению рабочих параметров и стабильности работы НСК, разрабатывались качественные представления о протекании процессов в ДЭС, продолжались поиски областей широкого применения НСК. Были разработаны лабораторные образцы суперконденсаторов микронных размеров с рекордно высокими частотно-емкостными и энерго-мощностными характеристиками (>100 мкФ/см² на частотах перезарядки >1 МГц, при температуре 60 ⁰ С).

В эти же годы впервые была сформулирована идея анализа процессов, протекающих в ДЭС на гетерогранице, на основе учета атомной структуры и энергетического потенциального рельефа этой области. Для кристаллов с ионным типом химической связи величина k (k - эффективная диэлектрическая проницаемость в слое толщиной ДЭС) пропорциональна смещению ионов в потенциальных ямах под действием внешнего электрического поля единичной величины (1/ γ). В линейном приближении возвращающая сила, действующая на ион подвижного сорта в потенциальной яме,

пропорциональна $d\varphi/dr = -\gamma r$, где γ - "жесткость химической связи", а r - величина смещения иона из положения равновесия. Потенциал φ , предполагается, пропорционален глубине потенциального рельефа ($\eta \approx 0.1$ эВ в объеме ПСИП). Таким образом, было введено новое, ключевое для наноионики соотношение

$$\delta_C \propto k \propto 1/\eta$$
,

где δ_C -поверхностная плотность емкости в области ионного пространственного заряда, которая зависит от атомной структуры гетероперехода ПСИП/ЭП.

Поиск областей применения НСК показал, что наноионика должна учитывать долгосрочную тенденцию понижения напряжения электропитания V_{dd} в микро- и наноэлектронике (Рис. 3а, б). Интегральные схемы (ИС) становятся субвольтовыми. По мере уменьшения топологических размеров элементов ИС резко возрастает потребность в высокоемких конденсаторах микронных размеров. Однако, субвольтовые конденсаторы традиционных конструкций не имеют технологического запаса по плотности емкости и Создание высокоемких субвольтовых конденсаторов требует решения энергии. рассматриваемой ниже фундаментальной проблемы. Авторами показано, что напряженность электрического поля пробоя F_{max}, диэлектрическая проницаемость k и плотности объемной ρ_C и поверхностной δ_C емкости конденсаторов связаны с V_{dd} соотношениями:

$$V_{\rm dd} \approx F_{max} \left(k \cdot \varepsilon_0 / \rho_C \right)^{1/2} = F_{max} k \varepsilon_0 / \delta_C,$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \ 10^{-12} \ \Phi/м$. Диэлектрики с большими значениями k (сегнетоэлектрические керамики, ZrO₂, HfO₂, и др.) не обеспечивают плотности емкости $\delta_C > 15$ мк Φ/cm^2 , поскольку с уменьшением толщины диэлектрика d понижаются величины k, $F_{max,r}$, а также термическая и полевая стойкость к пробою. Для портативных приборов с V_{dd} =1,5 -1 B, лидер электронной индустрии «Murata» выпускал многослойные сегнетоэлектрические конденсаторы в корпусе 01005 емкостью $C_{\text{max}} = 0,01$ мкФ с $V_{dd} = 6,3$ В ($\rho_C \approx 0,6$ мкФ/мм³, эффективная $\delta_C \approx 12$ мк Φ/cm^2). Несоответствие величин V_{dd} приборов и конденсаторов указывает на трудности V_{dd} - ρ_C (δ_C) масштабирования (проблема уменьшения d). Из-за экспоненциально возрастающего туннельного тока утечки субвольтовые конденсаторы традиционных конструкций не обеспечивают минимальные, необходимые многим приложениям, значения $\rho_C > 1$ мк $\Phi/$ мм³ и $\delta_C > 50$ мк $\Phi/$ см². Например, конденсаторы повышенной емкости необходимы для фильтрации помех и низкочастотного 1/f шума, сглаживания пульсаций, питания импульсных нагрузок при малых перепадах напряжения (≈0.1 В), работы в условиях повышенных температур и проникающих ионизирующих излучений, для накопления энергии от фотоэлементов, *β*-генераторов и других слаботочных и субвольтовых источников в автономных системах. Поэтому в качестве альтернативы традиционным пленочным конденсаторам, предельные характеристики которых ограничены туннельным эффектом, могут выступать НСК, которые обладают рекордно высокой плотностью ёмкости, а также радиационной и термической стойкостью.



Рис.За. Частота *f* и рабочее напряжение *V*_{dd} для процессоров фирмы Intel в зависимости от технологической нормы.



Рис.36. Прогноз изменения V_{dd} и длины затвора КМОП транзисторов (ITRS) (а) экономичный режим, (б) высокопроизводительный режим, (с) длина затвора.

Анализ тенденций развития наноэлектроники с горизонтом прогноза 2020 года показал, что с уменьшением технологических норм и напряжения электропитания до 0,5 В и ниже резко возрастает потребность в высокоёмких конденсаторах микронных размеров. На этой основе авторами в 2008г. определена перспективная национальная задача опережающее развитие в стране глубоко субвольтовой наноэлектроники (ГСН)интегральных схем с плотностью компонентов $\sim 10^{11}$ - 10^{12} см⁻², функционирующих вблизи теоретического предела расхода энергии на обработку 1 бит. Фактически достигнутая область «10¹⁰ см⁻² -10¹⁰ Гц» находятся еще очень далеко от границ, определяемых предельными физическими ограничениями на вычисления. Для преодоления рубежа плотности компонентов 10¹² см⁻² необходимо использовать атомные и ионные конфигурации с характерным размером L < 2 нм и носители информации с массой *m*^{*}значительно большей, чем у электронов. Приборы предельно малых размеров могут быть наноионными ($\delta_{\rm C} \approx 100 \,\,{\rm mk}\,\Phi/{\rm cm}^2$), т.е. использовать явление БИТ на нано-масштабе. Показано, что если в ГСН не будет решена проблема теплового перегрева ИС с плотностью компонентов ~10¹² см⁻², то нижний предел времен перезарядки НСК (верхний предел допустимых времен процессов диэлектрической релаксации) будет ~10⁻⁷с. Поэтому при переходе от субвольтовой наноэлектроники к ГСН потребуется увеличить δ_C накопителей еще в 10-20 раз.

В 2011-2012гг. выполнена НИР по перспективам гетероинтеграции наноионных суперконденсаторов (НСК) и углеродных наноструктур (программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов» (рук. чл.-корр. Аристов В.В.). Разработана теоретическая предельные плотности таких величин, модель, В которой как заряд (δ_O), электростатическая емкость (δ_C), квантовая емкость (δ_{qC}) и ток (δ_l), объемные плотности энергии (ρ_E) и мощности (ρ_W), а также максимальная операционная частота (f_{max}) HCK через глубину кристаллического потенциального рельефа выражены (η) на гетеропереходе было указано, функциональном ПСИП/ЭП. Впервые что В суперконденсаторах необходимо использовать углеродные материалы с высокой квантовой емкостью. Разработаны модельные гетероструктуры для НСК с композитными

78

электродами, включающими углеродные наноматериалы, такие, как графен, пучки «металлических» однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ, Рис.4а, б).



Рис.4а Модельная когерентная гетероструктура для суперконденсатора Ni(111)/графен/α-AgI

Рис.46 Модельная когерентная гетероструктура для суперконденсатора Ni(111)/слой графена/пучок ОУНТ (3,3) + α-AgI

В ходе выполнения проекта, во избежание "слоганов" и произвольных интерпретаций авторы поставили вопрос о критериях, позволяющие отнести наноструктуру и прибор к соответствующим классам "передовой . . . " (advanced...). Чтобы соответствовать высоким критериям в многомерном поле характеристик, разработки должны иметь большой потенциал для долговременного развития. Расстояние от "уже достигнутого" до желаемого "возможного", т.е. "верхней границы" значений свойства или характеристики, может служить мерой для отнесения научно-технического объекта к классу "передовой". Для отнесения суперконденсаторов к классу передовых приборов был предложен критерий ~10⁹ Дж²/с кг² < $\rho_E \times \rho_W \ll 10^{24}$ Дж²/с кг², где ρ_E и ρ_W – плотности энергии и мощности.

Таким образом, в 2011 -2012 гг. завершено обоснование масштабной научнотехнической задачи «создание в интересах развития ряда прорывных и критических технологий (беспроводные технологии, микросистемная и космическая техника, RFID, высокотемпературная электроника, биомедицина и др.) нового класса приборов высокоемких наноионных суперконденсаторов (HCK) - импульсных накопителей микронных размеров с БИТ на функциональных гетеропереходах ПСИП)/ЭП.

С целью решения проблемы отсутствия базовой теории, необходимой для интерпретации данных импедансной спектроскопии при измерении характеристик гетеропереходов и разработки новых приборов, авторы (А.Л. Деспотули, А.В. Андреева) выдвинули программу по созданию теоретических средств, необходимых для описания динамических свойств модельных наносистем с БИТ: "*нельзя с помощью одного только языка описать по-настоящему сложное явление*" (Н. Бор). В литературе ранее

отсутствовали динамические нелинейные модели, отражающие взаимосвязь между прыжковым ионным транспортом, диэлектрической поляризацией и диссипацией энергии в наноструктурах, испытывающих зависящее от времени внешнее воздействие. Авторы объединили объекты ионики твердого тела и наноионики в один класс, впервые выдвигая в качестве основного признака неоднородный на наномасштабе кристаллический потенциальный рельеф, где перемещаются ионы. Решалась научная задача – создание новой теоретической системы, которая позволила бы для наноструктур с прыжковым ионным транспортом проводить вычислительные эксперименты, прогнозировать свойства И явления. описывать И интерпретировать представленные В литературе экспериментальные данные. Выполнение программы потребовало разработки физических моделей, поиска методов, алгоритмов и вычислительных схем. В результате с 2012 по 2016 гг. была в основном разработана теоретическая система, которую авторы назвали структурно динамический подход наноионики (СДП).

СДП включает: слоевую 1D-прыжковую атомарную модель наноструктуры, объединяющую систему кристаллографических плоскостей $\{X^{j}\}$, связанных туннелями БИТ; метод «скрытых» переменных (неравновесные концентрации ионов подвижного сорта на кристаллографических плоскостях); физико-математический формализм (система взаимосвязанных дифференциальных кинетических уравнений), который оперирует скрытыми переменными и метод однородного эффективного электростатического поля, которое связывает ион-транспортные и диэлектрик-поляризационные процессы.

Модель (Pис.5) рассматривает ион-транспортные процессы области в пространственного ионного заряда, как перескоки подвижных ионов в кристаллическом потенциальном рельефе «жесткой» подрешетки ТЭ-ПСИП, искаженной на гетерогранице. Модель дает описание ионного транспорта в терминах концентраций (зависящих от времени) подвижных ионов на кристаллографических плоскостях ТЭ. В настоящее время неравновесные значения этих концентраций не могут быть определены в эксперименте, поэтому они названы «скрытыми» переменными. Предложенный подход позволил на единой основе моделировать процессы и коллективные явления, протекающие при формировании и релаксации пространственного заряда в гетероструктурах на основе ТЭ. помошью вычислительные эксперименты. С СЛП выполнены в которых с субнанометровым разрешением (уравнения СДП не содержат производных по пространственным координатам) и при частотах внешнего воздействия 0,1.....10⁶ Гц исследованы процессы БИТ в области идеально поляризуемых гетеропереходов ТЭ-ПСИП/ЭП. В приближении малости внешнего воздействия (генератор тока) определены соотношения токов и энергия, рассеиваемая в процессе релаксации на отдельных потенциальных барьерах в тонкой структуре ионного пространственного заряда. Исследован отклик модельных гетеропереходов ТЭ/ЭП при гальваностатическом внешнем воздействии и получены данные о поведении центра масс пространственного ионного заряда в процессах релаксации (Рис.6,7). Из Рис.7 видно, что скорость движения центра масс пространственного заряда в процессе релаксации сильно зависит от индекса *j* плоскости Xⁱ, т. е. от высоты потенциальных барьеров, а регистрируемая емкость гетероперехода C возрастает со временем t.



Рис. 5 (А,В). Структура α -АgI ПСИП (Іm3m, a= 0.509 нм) с жесткой подрешеткой йода и тетраэдрическими позициями (расположены на плоскостях X^{j}), доступными для движения Аg⁺катионов. Один из возможных путей движения катиона Ag⁺ вдоль направления внешнего электрического поля схематично показан стрелками (проекция <001> (Рис.1А) и в объеме кристалла (Рис.2В).







Рис. 6. Временная зависимость относительных изменений концентраций y_j (j = 1, 2, 3, 4, 5, 7 и 9) в двойном логарифмическом масштабе (черный цвет) и положения центра масс пространственного заряда катионов $\lambda(t)$ в единицах индекса j (красный цвет) при гальваностатической зарядке идеально поляризуемого гетероперехода $\{X^j\}/\Im\Pi(j = 1, 2... 21)$ с перепадом высот потенциальных барьеров 0.7–0.3 $\Im B$ (T = 300 K, $n_0 = 10^{-18}$ м⁻²).



Рис. 7. Свободная релаксация

пространственного заряда на гетеропереходе $\{X^{j}\}/\Im\Pi$ (j = 1, 2...21) в режиме: $I(t) \equiv 0, y_{j}(0) = 0$ (j = 1...20), $y_{21}(0) = -0.001$ и $\Sigma y_{j}(t) = -0.001$. Временные зависимости емкости *C* (1); скорости движения центра масс \Box (2); положения центра масс в единицах *j* (3). Перепад высот потенциальных барьеров 0.7–0.3 эВ (T = 300 K, $n_{0} = 10^{-18}$ м⁻²).

В компьютерных экспериментах было показано, что диссипация энергии на потенциальных барьерах в тонкой структуре пространственного заряда гетероперехода ТЭ-ПСИП/ЭП значительно понижается с повышением частоты ω гармонического внешнего воздействия. Следовательно, характер отклика гетероперехода на воздействие меняется от резистивного к диэлектрическому, т. е. роль токов смещения Максвелла (величина, прямо пропорциональная скорости изменения электрической индукции) должна возрастать. Компьютерные эксперименты позволили выявить новую проблему – необходимость прямого введения в наноионику тока смещения Максвелла.

Введение в СДП нового понятия – ток смещения Максвелла на потенциальном барьере, позволило дать обобщенное динамическое описание процессов релаксации ионного пространственного заряда в нерегулярном потенциальном рельефе (прямая задача) и однозначно интерпретировать свойства и характеристики наносистем с БИТ (обратная задача). Выполнены вычислительные эксперименты по исследованию процессов в области пространственного ионного заряда на идеально поляризуемом (блокирующем) гетеропереходе ТЭ/ЭП – Рис.8, и модельной наноструктуре – Рис.9. Аналитически и компьютерными экспериментами доказано, что для любого барьера (в потенциальном рельефе гетероперехода) сумма ионного тока и тока смещения Максвелла равна току, задаваемому генератором тока.



Рис.8. Временные зависимости емкости (*C*, в Φ м⁻², зеленая линия), нормированных токов смещения Максвелла ($I_{D\,j,j+1}/I(t)$, сплошные линии) и нормированных токов ионной проводимости ($I_{j,j+1}/I(t)$, пунктирные линии) в области пространственного ионного заряда на модельном блокирующем гетеропереходе $\Im \Pi_6/\{X^j\}$ (j = 1, 2...28), который заряжается гальваностатически и при больших t выходит на стационарный режим, характеризуемый соотношениями y_j/y_{j+1} \Box const (где относительные изменения концентраций ионов подвижного сорта в минимумах потенциального рельефа). Номера кривых соответствуют индексам минимумов потенциального рельефа с j = 1...6, метка 0D соответствует нормированному току смещения на электроде $\Im \Pi_6(I_{D\,0,1}/I(t))$, красная прямая линия).

Результаты по частотному поведению емкости пространственного ионного заряда находятся в качественном соответствии с большим массивом известных экспериментальных данных.





Отношение (синий цвет) амплитуд токов смещения Максвелла ($I_{Dj,j+1}$) на потенциальных барьерах к амплитуде тока генератора (I_0) для модельной наноструктуры ПСИП(j=1)/ТЭ($j=2\div26$)/ПСИП(j=27) (красный цвет) для разных частот внешнего генератора тока (a) $\omega/2\pi=0.01$ Гц, $\cos\varphi=0.383$ (b) $\omega/2\pi=10$ Гц, $\cos\varphi=0.156$; (c) $\omega/2\pi=50$ кГц, $\cos\varphi=0.129$.

На основе СДП впервые выявлены физические основы, отвечающие за появление универсального динамического отклика в наносистемах с прыжковой ионной проводимостью (Рис.10). Речь идет о законе, который британский ученый А.К.Джоншер обнаружил в 1977 г. В настоящее время сделано порядка 10000 ссылок на две работы А.К.Джоншер по универсальному динамическому отклику. В материаловедении твердотельных ионных проводников экспериментальные данные всегда проверяют на наличие соответствия с законом, который заключается в том, что действительная часть комплексной проводимости $\sigma^*(\omega)$ является степенной функцией от частоты ω внешнего воздействия: $Re \sigma^*(\omega) \approx \omega^n (n \leq 1)$.



Рис.10. Частотная зависимость величин, определяющих
универсальный динамический отклик: действительной части комплексной проводимости Re (σ*) (закон Джоншера), амплитуды напряжения V₀ и cos φ, где φ – угол сдвига фаз между током генератора тока и напряжением на концах модельной наноструктуры ПСИП/ТЭ/ПСИП.

Несмотря на большие усилия, общепринятая теория динамического отклика ионных проводников не была создана. Поэтому в литературе высказывались мнения, что универсальный динамический отклик – это фундаментальная проблема физики конденсированного состояния. В рамках СДП показано, что возникновение отклика связано с прыжковой ионной проводимостью в неоднородном на наномасштабе потенциальном рельефе: при увеличении ω в образцах с неоднородным рельефом не исчезают области, в которых ток ионной проводимости над барьерами и ток смещения

83

Максвелла на барьерах имеют сопоставимые значения. Это обеспечивает примерно постоянный угол сдвига фаз между током и напряжением на электродах образца. Важно, что полученный результат объясняет методологию импедансной спектроскопии ионики твердого тела, которая широко использует понятие «элемент с постоянным сдвигом фаз». Такие элементы (с неизвестным физическим содержанием), включают формально в эквивалентные электрические схемы, что позволяет подгонять экспериментальные данные. Однако, назначение эквивалентных схем состоит в отражении физики процессов.

В 2015-2016 гг. выполнено обоснование возможности использования метода однородного эффективного поля в СДП, а именно: (1) показано, что в слабых электростатических полях, создаваемых однородно-непрерывным (поле Гаусса, $F_{\rm G}^{j}$) и дискретно-случайным (поле $F_{\rm dis}^{j}$) распределениями по кристаллографическим плоскостям избыточных зарядов, индуцированных внешним воздействием, суммы полевых добавок к высотам потенциальных барьеров определяют изменение средних частот перескоков подвижных ионов и имеют близкие по порядку значения; (2) показано, что учет поправок к полю Гаусса, обусловленный дискретно-случайным распределением избыточных точечных зарядов, слабо сказывается на расчетах динамических свойств наноструктур протяженностью более 4 нм (погрешность ~20%).

Развиваемый авторами структурно-динамический подход наноионики (СДП) может дать импульс к разработке зондового прибора нового типа для диагностики структурного совершенства и ион-транспортных характеристик функциональных наноструктур на основе твердых электролитов. Представленные результаты открывают перспективы как для распространения идей и подходов нелинейной динамики (раздел современной теории колебаний и волн) на область ионики и нанотехнологий, так и для постановки в теории новых задач (в силу специфики объектов с БИТ). Полученные результаты инициируют выдвижение определенного класса теоретических моделей, которые должны составить основу нового научного направления «*динамическая нелинейная ионика»*.

В 2016 -2018 гг. авторы обратились к более глубокому изучению структуры и свойств передовых суперионных проводников (ПСИП), чьи наиболее высокие в настоящее время ион-транспортные характеристики выделяют ПСИП среди всех твердотельных ионных проводников. Выявлены необычные структурные фазовые переходы для этих материалов, определены структурные дескрипторы ПСИП, основанные на группе симметрии жесткой подрешетки, топологии и локальной симметрии взаимосвязанных межузельных позиций (туннели БИТ), по которым по прыжковому механизму перемещаются подвижные ионы. Показано, что в ПСИП туннели БИТ представляют собой цепочки связанных гранями тетраэдров, которые образуют 3D-сеть в жесткой плотно упакованной подрешетке неподвижных ионов. На этой основе с привлечением расчетов по теории структурно-динамического подхода объяснены уникальные характеристики ионных проводников, принадлежащих к классу ПСИП, в частности, аномальное отсутствие универсального динамического отклика при комнатной температуре в диапазоне частот вплоть до 10¹⁰ Гц. Показано, что 3D-сетки низкоэнергетических путей для подвижных ионов играют центральную роль в БИТ. Предложены принципы дизайна - повышения ион-транспортных характеристик других твердотельных ионных материалов, не обладающих, в отличие от ПСИП, 3D-сетью

84

низкоэнергетических туннелей БИТ на атомарном уровне. Выявленные структурные дескрипторы ПСИП могут выступать алгоритмом поиска новых материалов с БИТ на наномасштабе. На Рис.11, 12 представлены атомные модели когерентных специальных границ в ПСИП α -AgI (обратная плотность мест совпадения Σ =5) и зеркальный двойник (Σ =3) «тетраспиралей» - туннелей БИТ в жесткой подрешетке ПСИП α -RbAg₄I₅. Для ПСИП когерентность границ означает непрерывность туннелей БИТ при пересечении границы, что открывает возможности создания новых типов приборов со специальным граничным дизайном.





Рис.11 (а,б)

Специальные симметричные границы $\{210\}$ и $\{310\}$ $\Sigma = 5$ в α -AgI Туннели БИТ показаны фиолетовыми линиями. Для границ возможно продолжение туннелей через границу без нарушения структуры.



Зеркальный двойник туннелей БИТ для границы с Σ = 3 (<110> 119,44°) в α- RbAg₄I₅.

В современном мире наука о материалах, используя методы обобщенной кристаллографии, становится все более математически ориентированной дисциплиной, а переход в наномир с неизбежностью приводит к необходимости комбинировать в 3-D пространстве различные структурные единицы и модули, приводя к упорядоченным, но не обязательно периодическим структурам, изменяя наши представления о фазах и фазовых переходах, открывая новые коды природы. В классификации твердотельных ионных проводников (Рис.1) представлены «гипотетические суперионные проводники» с более высокими характеристиками, чем у ПСИП. Твердотельные ионные вещества с такими характеристиками в природе пока не обнаружены. Однако, современные методы инженерии позволяют при синтезе материалов манипулировать процессами на атомном и молекулярном уровне, создавая радикально новые архитектуры, новые метаматериалы и структуры с уникальными характеристиками и функциональностью. Поэтому в будущем возможен поиск естественных и создание искусственных суперионных проводников с ион-транспортными характеристиками, чем у современных проводников с ион-транспортными характеристиками и функциональностью. Поэтому в будущем возможен поиск естественных и создание искусственных суперионных проводников с ион-транспортными характеристиками более высокими, чем у современных ПСИП.

Этапы развития наноионики в ИПТМ РАН за 30 лет схематично представлены на Рис. 13. Формальные итоги: по наноионике получено 6 грантов, опубликовано более 40 статей, в настоящее время по просьбе главного редактора Klauss Sater 10-томной энциклопедии издательства Taylor & Francis с названием "21st Century Nanoscience – А Handbook" готовится обзорная публикация по структурно-динамическому подходу наноионики. К такой статье проявляет интерес журнал Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.

"Нельзя понять частное, не познав целое, а целое бесконечно" (Б. Паскаль).

Рис.13

Этапы становления наноионики в ИПТМ РАН



Ноябрь 2018 г.

Рентгеновская оптика

30-ти линзовый интерферометр для жесткого рентгеновского излучения

М. Любомирский¹, И. Снигирева¹, В. Кон², С. Кузнецов³, В. Юнкин³, А. Снигирев⁴

¹ Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка, Россия

⁴ Балтийский Федеральный Университет, Калининград, Россия

Введение

Появление на синхротронных источниках 3-го поколения рентгеновских пучков, обладающих высокой когерентностью и яркостью, вызвало развитие когерентной оптики и интерферометрии. После 20 лет развития составные преломляющие рентгеновские линзы (СПРЛ) (Snigirev et al., 1996) проявили ряд преимуществ, таких как простота настройки и высокая стабильность даже в белом пучке (Zhao et al., 2002). Для того чтобы использовать эти преимущества, на основе Si планарных СПРЛ (Snigirev, Snigireva, Grigoriev, et al., 2009) был разработан и изготовлен компактный билинзовый интерферометр (Snigirev, Snigireva, Kohn, 2009). Он состоял из двух линеек СПРЛ и создавал однородное интерференционное поле с переменным периодом полос от десятков нанометров до десятков микрометров в зависимости от расстояния наблюдения.

В процессе совершенствования интерферометра для увеличения приемного окна был предложен, спроектирован и изготовлен многолинзовый интерферометр (Snigirev et al., 2014). Он состоял из нескольких (больше двух) параллельно расположенных линеек СПРЛ, что привело к увеличению контраста интерференционной картины за счет сужения ширины интерференционных максимумов интенсивности. В то время как билинзовый интерферометр производит интерференционное поле с локализацией интерференционных полос во всем пространстве за интерферометром, то многолинзовый интерферометр образует более сложную интерференционную картину, которая может быть описана с использованием формализма изображений Тальбота (Talbot, 1836).

Эффект Тальбота заключается в том, что при когерентном освещении объекта с периодической структурой возникает периодическое волновое поле, которое воспроизводит объект в масштабе один к одному на расстояниях Тальбота *т*_{*T*}, где $z_T = 2d^2 / \lambda$. Такие изображения объекта называются фундаментальными. Здесь d –период структуры объекта, λ – длина волны излучения, *т* является целочисленным множителем. Факт того, что в дополнение к фундаментальным изображениям существует еще бесконечное множество дробных изображений Тальбота, был продемонстрирован позднее (Rayleigh, 1881, Patorski, 1989, Winthrop & Worthington, 1965, Cowley & Moodie, 1960). Эти изображения располагаются на расстояниях $z_n = z_T / 2n$, когда *n* есть целое число (основная последовательность), и на расстояниях pzn < zT, где р целое число. Как доказательство концепции дробного эффекта Тальбота были представлены дробные изображения Тальбота в диапазоне жесткого рентгеновского излучения, полученные с

87

помощью шестилинзового интерферометра (Snigirev *et al.*, 2014). Там же было выявлено, что контраст изображений эффекта Тальбота в диапазоне жесткого рентгеновского излучения возрастает при увеличении числа вторичных источников, формирующих изображение, т.е. число линеек составных преломляющих линз.

В качестве следующего шага в дальнейшем развитии идеи компактных интерферометров был предложен "Triacanta" – интерферометр, состоящий из 30 линеек составных преломляющих линз, который позволит полностью использовать весь поперечный размер ондуляторного синхротронного излучения. У этого проекта были две цели. Во-первых, доказать возможность использования интерферометра в качестве инструмента для высокоразрешающей диагностики пучка рентгеновского излучения в условиях частично когерентного освещения. Во-вторых, продемонстрировать способность преломляющих линз формировать вторичные источники и, тем самым, формировать интерференционные изображения Тальбота в диапазоне жесткого рентгеновского излучения.

Принцип работы, дизайн и изготовление интерферометра

В условиях когерентного освещения каждая линейка составных преломляющих линз генерирует когерентное фокусное пятно с размером, ограниченным дифракционным пределом. На некотором расстоянии от фокальной плоскости расходящиеся конусы от всех вторичных источников излучения перекрываются, где происходит их интерференция, как показано на Puc.1(a).

Многолинзовые интерферометры на основе планарных параболических линз были изготовлены с использованием электронно-лучевой литографии и глубокого плазменного травления кремния (Bosch процесс). По конструктивным особенностям 30-ти линзовый интерферометр повторяет конструкцию ранее разработанного шестилинзового интерферометра «Hexalens» (Snigirev, Snigireva, Kohn, et al., 2009), но состоит из 30-ти линеек составных преломляющих рентгеновских линз, размещенным на одном Si чипе. Изображение фрагмента чипа с 30-ти линзовыми интерферометрами, полученное в сканирующем электронном микроскопе показано на Рис. 1(б). Продольная длина и физическая апертура одной элементарной двояковогнутой линзы составляют 62 и 30 микрометра, соответственно. Радиус кривизны *R* в апексе параболической поверхности составляет 3.75 микрометра. Расстояние между осями линеек линз в интерферометре равно физической апертуре отдельных линз, а именно d = 30 микрометров. Каждая линейка составных преломляющих линз создает вторичный источник на фокусном расстоянии $F = R / 2N\delta$, если она освещена параллельным пучком рентгеновского излучения. Здесь *N* есть число двояковогнутых элементов в линейке составных преломляющих линз, б является декрементом комплексного показателя преломления $n = 1 - \delta + i\beta$. Размер приемного окна интерферометра «Triacanta» $A_i = 900$ микрометров (30*30 микрометров), который соответствует размеру пучка на 100 метрах от ондуляторного источника синхротронного излучения.



Рис. 1. (а) Схема эксперимента с интерферометром «Triacanta». (б) СЭМ изображение фрагмента Si чипа с интерферометрами «Triacanta».

Для того чтобы упростить использование интерферометра на различных энергиях рентгеновского излучения, например, в диапазоне от 10 кэВ до 50 кэВ с шагом 10 кэВ, набор из пяти интерферометров «Triacanta» был изготовлен на одной Si пластинке в виде чипа. Фокусное расстояние линеек составных преломляющих линз интерферометра для каждого фиксированного значения энергии из этого диапазона было равно F = 4 см. Это достигалось путем изменения числа элементарных двояковогнутых линз в линейках составных преломляющих линз каждого интерферометра. Операция переключения интерферометра на другую рабочую энергию осуществляется смещением чипа в вертикальном направлении (поперек пучка), чтобы выбрать нужные линейки.

В таблице 1 приведены основные параметры 30-ти линзовых интерферометров «Triacanta».

		Число линз		Дифракционный	Эффективная
	Энергия,	в линейке	Общая длина	предел разрешения,	апертура линзы,
Номер	кэВ		линзы, мкм	HM	МКМ
1	10	10	618	190	13
2	20	39	2416	87	17
3	30	87	5392	63	21
4	40	156	9670	55	23
5	50	243	15064	53	23

Теория

Как было показано из точной теории (Kohn, 2003), составные преломляющие линзы могут рассматриваться в приближении «тонкой» линзы, если ее длина L < F / 3. В случае используемых линз это требование выполняется достаточно хорошо. Теория фокусировки тонкой линзы является частным случаем теории визуализации фазо-контрастных объектов (Snigirev et al., 1995). Однако в этом конкретном случае требуются некоторые дополнительные аналитические оценки.

Во-первых, если точечный источник находится на расстоянии z_0 от интерферометра, то фокусное расстояние составной линзы равно $z_f = F / (1 - F / z_0)$. С другой стороны, дробные изображения Тальбота будут увеличены на коэффициент $C_m = (z_f + z_n' + z_0) / z_0$ и будут расположены на расстоянии z_n' которое получается из уравнения

$$\frac{1}{z_f + z_n'} + \frac{1}{z_0} = \frac{1}{F + z_n}$$

Каждая составная преломляющая линза создает вторичный источник с поперечным размером $w_f = 0.44 \lambda z_f / A_e$ (см (Kohn, 2003), (Kohn, 2012)), где λ есть длина волны рентгеновского излучения и A_e является эффективной апертурой составной преломляющей линзы, которая не равна физической апертуре и меньше ее из-за наличия поглощения, и может быть оценена как $A_e = 0.66 (\lambda F \delta / \beta)^{1/2}$.

Принимая во внимание указанное выше соотношение, рассмотрим для простоты случай параллельного пучка и выведем аналитические формулы, описывающие структуру изображений Тальбота. Оценка эффективной апертуры имеет очень большое значение, так как пучки из вторичных источников будут иметь конечную расходимость и перекрываться друг с другом в центральной части интерференционной картины на расстоянии большем, чем $Z_o = w_f A_i / A_e$. Если это требование удовлетворяется, то можно пренебречь размером вторичного источника.

Как было показано в (Snigirev et al., 2014) поперечный период структуры дробных изображений Тальбота на расстоянии z_n равен $\Lambda = d/n$. Для точечных источников, создаваемых матрицей составных преломляющих линз, интерференционные полосы имеют узкие пики интенсивности с шириной $w_t \approx (0.92 / M) \Lambda$, где M = 30 есть количество линеек (другими словами строк в матрице) составных преломляющих линз в интерферометре.

Однако для больших значений *n* расстояние z_n становится меньше z_0 , и формула не применима. В этом случае мы можем ввести эффективное количество линеек составных преломляющих линз, которые перекрываются друг с другом. Анализ показывает, что минимальная ширина пиков интенсивности составляет $w_t \approx 2w_f$. Распределение интенсивности вдоль оптической оси имеет максимум с шириной $w_l \approx 8.44 w_t^2 / \lambda$. Это соотношение очень похоже на формулу расчета глубины резкости составных преломляющих линз.

Эти формулы были получены для случая полностью когерентного освещения. В условиях частично когерентного освещения необходимо учитывать угловой размер источника $\alpha = s / z_0$, где *s* есть поперечный эффективный размер источника. Известно, что поперечная длина когерентности оценивается как $L_{tc} = \lambda / \alpha$, и нашем случае эта величина должна быть больше, чем A_i . В противном случае только часть линеек составных

преломляющих линз участвует в формировании интерференционной картины, и количество таких линеек можно оценить как $M_e = L_{tc} / d$.

По ширине интерференционных полос можно оценить размер источника, исходя из размера проекции источника в плоскости детектора $s' = s C_s$, где $C_s = (z_f + z_n') / z_0$. Если этот размер много больше, чем дифракционно ограниченная ширина интерференционных полос $w_t' = w_t C_m$, тогда полная ширина на полувысоте w_e полос интерференционной картины, полученной в эксперименте, позволяет оценить размер источника непосредственно как $s = w_e / C_s$. В более сложных случаях необходимо уже рассматривать свертку проекции источника и компьютерное моделирование формирования интерференционной картины в условиях дифракционного предела.

В случае 30-ти линзового интерферометра способ оценки степени когерентности тесно связан с поперечной длиной когерентности. Рассмотрим первое дробное расстояние Тальбота $\Lambda = d$. Пусть $s' >> w_t'$ и s' = d'/m, где m целое число и $d' = d C_m$ есть увеличенный период. Предположим, что когерентно освещены только M линеек составных преломляющих линз, то есть, $L_{tc} = m d$. Для проверки этого предположения мы предполагаем, что фокусное расстояние составных преломляющих линз гораздо меньше расстояний изображений Тальбота и им можно пренебречь. Тогда мы имеем $sz_1'/z_0 = d (1 + z_1'/z_0)/m$.

Из этого соотношения следует, что $z_1' = d z_0 / (s m - d)$. С другой стороны $z_1' = z_1 / (1 - z_1 / z_0)$. Из этих двух формул с учетом $z_1 = d^2 / \lambda$ можно получить соотношение $\lambda z_0 / s = m d$. Здесь левая часть как раз равна поперечной длине когерентности L_{tc} . Отметим, что корректную оценку размера источника можно получить, только если m > 2. Если размер проекции источника больше, чем d / 2, то интерференционные полосы будут иметь ширину, равную половине периода, но контраст будет другим. Именно поэтому билинзовый интерферометр не может быть использован для оценки размера источника по ширине полос.

Экспериментальные результаты

Экспериментальные испытания 30-ти линзового интерферометра были проведены на длинной (около 100 м) станции ID11 Европейского центра синхротронного излучения. Схема эксперимента показана на рис.1 (а). Монохроматизация падающего пучка на станции осуществлялась горизонтально отклоняющим Лауэ монохроматором в диапазоне энергии 32 – 65 кэВ. Размер источника *s* был измерен с помощью передачи изображения составными преломляющими линзами (Weitkamp et al., 2001), в экспериментах с 30-ти линзовым интерферометром он составил порядка 15 мкм.

30-ти линзовый интерферометр «Triacanta» устанавливался на стойку со всеми необходимыми степенями вращения и перемещения, позволяющими настройку интерферометра в пучке на расстоянии $z_0 = 41.4$ м от источника. На этом расстоянии и энергии излучения 32 кэВ длина пространственной когерентности в соответствии с предполагаемым размером источника 15 мкм должна быть порядка $L_{tc} = 110$ мкм, следовательно, только 4 соседние линейки составных преломляющих линз находятся в условиях когерентного освещения. Регистрация интерференционных картин производилась на рентгеновскую ПЗС-камеру высокого разрешения, оборудованную экраном и оптическим объективом, что позволяет флуоресцентным достичь пространственного разрешения в 3 мкм (размер пикселя 1,5 мкм).

Типичное время экспозиции было от 20 до 60 секунд в зависимости от энергии падающего излучения в режиме 7/8 пучка (200 мА тока). Качество интерференционной картины, формируемой 30-ти линзовым интерферометром можно описать количественно $V = \Delta I / I_a * 100\%,$ с помошью параметра видности где $\Delta I = (I_{max} - I_{min})/2,$ $I_a = (I_{max} + I_{min}) / 2$, и I_{min} соответствующими a I_{max} являются освещенностями, максимальной минимальной интенсивности, В пределах И одного периода интерференционных полос.

Принимая во внимание параметры пучка на станции, такие как диапазон энергии, доступные расстояния и эффективность ПЗС-камеры, для того, чтобы охарактеризовать в дальнем поле оптические свойства интерферометра были выбраны энергия излучения 32 кэВ и первое дробное n = 1 изображение Тальбота, которое находится на расстоянии $z_1' = 53$ м от источника. На полученной интерференционной картине имеются полосы с периодом, равным периоду структуры объекта, освещенного параллельным пучком, но с максимумами, сдвинутыми на половину периода.



Рис. 2. (а) Интерференционная картина, формируемая «Triacanta» на энергии 32 кэВ. (б) Профиль интенсивности в поперечном сечении через середину интерференционной картины; видность полос порядка 86%.

Интерференционная картина и профиль интенсивности в поперечном сечении, проходящем через центральные части интерференционных полос показаны на рис. 2. Измеренное расстояние между полосами составило d' = 68 мкм, что соответствует теоретической оценке. Видность интерференционных полос V составляет порядка 86%. Измеренная полная ширина на полувысоте интерференционных полос составляет 20 мкм, и мы можем предположить, что эта величина равна s'. Тогда мы можем оценить размер источника $s = s' z_0 / z_1' = 15.6$ мкм, что находится в хорошем согласии с результатом, полученным с помощью передачи изображения источника составной преломляющей линзой.



Рис. 3 (а) Интерференционная картина, формируемая «Triacanta» на энергии 65 кэВ. (б) Профиль интенсивности в поперечном сечении через середину интерференционной картины. (в) Фрагмент профиля интенсивности, иллюстрирующий видность полос порядка 17%.

Для того, чтобы охарактеризовать интерферометр на более высокой энергии 65 кэВ было записано дробное (n = 2) изображение Тальбота на расстоянии $z_2' = 53$ м от источника. Чтобы уменьшить расстояние, на котором формируются вторичные источники, была выбрана структура с наибольшим числом отдельных линз в линейке составной преломляющей линзы N = 243. В этом случае фокусное расстояние составной преломляющей линзы было порядке 7 см. Наблюдаемая интерференционная картина интенсивности вместе с профилем В поперечном сечении через середину интерференционной картины, показаны на рис. 3. Измеренное расстояние между серединами полос 36 мкм полностью соответствует теоретической оценке. Вычисленная видность интерференционных полос составляет около 17%. Необходимо отметить, что длина пространственной когерентности для источника 15 мкм при энергии 65 кэВ составляет порядке 60 мкм, следовательно, только два луча, исходящих от соседних линеек составных преломляющих линз, могут считаться когерентными и участвовать в формировании интерференционной картины. Несмотря на значительное снижение контраста, этот результат, очевидно, свидетельствует о возможности использования такого интерферометра в диапазоне жесткого и сверхжесткого рентгеновского излучения с чрезвычайно высокой энергией фотонов.

Выводы

Был разработан и изготовлен компактный 30-ти линзовый интерферометр, предназначенный для работы в диапазоне жесткого рентгеновского излучения. Интерферометр формирует стабильную интерференционную картину в дальнем поле на энергиях фотонов 32 кэВ и 65 кэВ. Были зарегистрированы первый и второй дробные

изображения Тальбота на разных энергиях излучения на одном и том же расстоянии от источника 53 м. Была продемонстрирована возможность оценки размера источника по измерениям в плоскости прямого воспроизведения структуры периодического объекта. Вычисленное значение находится в полном соответствии с результатом, полученным по другой методике оценки размера источника. Кроме определения размера источника, такой интерферометра может быть использован в качестве устройства для диагностики волнового фронта в режиме фокусировки аналогично датчику волнового фронта Шэк – Хартманн (Mayo & Sexton, 2004). Кроме того, сферичность волнового фронта может быть определена из измерений положения изображений Тальбота (Malacara-Doblado, 1997).

Экспериментальная проверка на энергии излучения 65 кэВ подтвердила то, что новый интерферометр в полном объеме работоспособен в диапазоне рентгеновского излучения высоких энергий. Поскольку длина пространственной когерентности на высоких энергиях составляет только 60 мкм, то пока не удается достичь высокой контрастности интерференционной картины. Тем не менее, учитывая программы модернизации синхротронов 3-го поколения и развитие лазеров на свободных электронах, полное когерентное освещение 30-ти линзового интерферометра вполне достижимо в ближайшее время.

Литература

- Cowley, J. M. & Moodie, A. F. (1960). Proceedings of the Physical Society 76, 378-384.
- Kohn, V. G. (2003). J. Exp. Theor. Phys. 97, 204-215.
- Kohn, V. G. (2012). Journal of Synchrotron Radiation 19, 84-92.
- Malacara-Doblado, D. (1997). OPTICE 36, 2016-2024.
- Mayo, S. C. & Sexton, B. (2004). Optics Letters 29, 866-868.
- Patorski, K. (1989). Vol. Volume 27. Progress in Optics, edited by E. Wolf, pp. 1-108: Elsevier.
- Rayleigh, L. (1881). Philosophical Magazine Series 5 11, 196-205.
- Snigirev, A., Kohn, V., Snigireva, I. & Lengeler, B. (1996). Nature 384, 49-51.
- Snigirev, A., Snigireva, I., Grigoriev, M., Yunkin, V., Michiel, M. D., Vaughan, G., Kohn, V. & Kuznetsov, S. (2009). *Journal of Physics: Conference Series* **186**, 012072.
- Snigirev, A., Snigireva, I., Kohn, V., Kuznetsov, S. & Schelokov, I. (1995). *Review of Scientific Instruments* 66, 5486-5492.
- Snigirev, A., Snigireva, I., Kohn, V., Yunkin, V., Kuznetsov, S., Grigoriev, M. B., Roth, T., Vaughan, G. & Detlefs, C. (2009). *Phys. Rev. Lett.* **103**, 064801.
- Snigirev, A., Snigireva, I., Lyubomirskiy, M., Kohn, V., Yunkin, V. & Kuznetsov, S. (2014). *Opt. Express* 22, 25842-25852.
- Talbot, H. F. (1836). Philosophical Magazine Series 3 9, 401-407.
- Weitkamp, T., Chubar, O., Drakopoulos, M., Souvorov, A., Snigireva, I., Snigirev, A., Günzler, F., Schroer, C. & Lengeler, B. (2001). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 467–468, Part 1, 248-251.
- Winthrop, J. T. & Worthington, C. R. (1965). J. Opt. Soc. Am. 55, 373-380.
- Zhao, J. Y., Alp, E. E., Toellner, T. S., Sturhahn, W., Sinn, H. & Shu, D. (2002). Review of Scientific Instruments 73, 1611-1613.

Компактный рентгеновский зеркальный микроинтерферометр

М. А. Любомирский¹, И. И. Снигирева¹, С. М. Кузнецов², В. А. Юнкин², А. А. Снигирев³

¹ Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция

² Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка, Россия

³ Балтийский Федеральный Университет, Калининград, Россия

B последние годы большое внимание было уделено экспериментальным исследованиям двухлучевой интерференции в жестком рентгеновском диапазоне [1-4]. В работе [5] зеркала Френеля, закреплённые на раздельных гониометрах, использовались в режиме полного внешнего отражения (ПВО). Существенное уменьшение проекции длины зеркал за счет малых углов скольжения делает эту схему эквивалентной интерферометру Юнга с очень тонкими щелями. Серьёзным недостатком данного метода является юстировки зеркал рентгеновском пучке трудность В И чувствительность интерференционной картины к инструментальным ошибкам. Другой подход к реализации зеркального интерферометра был описан в работе [6], где исследовалась интерференция пучков, отражённых от двух золотых зеркал, нанесённых на одну подложку кремния. Идея базировалась на значительной разнице между критическими углами ПВО для кремния и золота. Эта идея получила развитие в работе [7], где для создания монолитного двойного зеркала Френеля в монокристалле кремния была выбрана центральная часть, что позволило разделить зеркала на едином кристалле. Данная схема отличается лёгкостью юстировки и компактным дизайном.

Современные технологии микроэлектромеханики (MEMS) позволяют создавать в пластине кремния глубокие структуры с вертикальными боковыми стенками [8, 9], а достигаемое высокое качество поверхности дает основания для наблюдения высокоэффективного отражения и переотражения рентгеновского излучения.

В настоящей работе мы предложили новый тип зеркального интерферометра, созданный с помощью современных процессов микроструктурирования кремния, отражающие поверхности которого расположены одна над другой, что имеет ряд преимуществ по сравнению с другими схемами.

Новизна нашего подхода заключалась в расположении отражающих поверхностей не последовательно по ходу пучка, как это делается в других интерферометрах, а одна над другой. Это даёт возможность уменьшить зазор между зеркалами - D, что позволяет наблюдать контрастную интерференционную картину В условиях слабой пространственной когерентности и существенно сократить расстояние – Z, необходимое для наблюдения интерференционной картины в дальнем поле ($Z > D^2/\lambda$). Такая экспериментальная схема является близким аналогом интерферометра Юнга, где проекции зеркал перпендикулярно направлению пучка выполняют роль щелей. СЭМ изображение нового интерферометра представлено на рисунке 1. Интерферометр состоит из двух параллельных каналов в кристалле кремния, разделенных промежутком из материала кремния шириной 20 микрон. Длина каналов составляет 20 миллиметров, ширина каналов - 10 микрон и глубина около 70 микрон. Отражение рентгеновского излучения происходит от их нижних или верхних боковых стенок (зеркал), расположенных на расстоянии 20 микрон друг от друга. Это достигается путём

95

помещения кристалла с каналами в рентгеновский пучок таким образом, чтобы боковые стенки каналов находились друг над другом, а рентгеновское излучение проходило через каналы вдоль кристалла.



Рис. 1. СЭМ изображение изготовленных в кристалле кремния каналов - зеркального интерферометра.

Для демонстрации возможностей нового интерферометра нами был произведён теоретический расчет интерференционной картины. Распределение интенсивности в дальнем поле можно представить, как описано в книге [10]:

$$I(x) = I_0 \left[\frac{\sin(k_d * x)}{k_d * x} \right]^2 \left[1 + V * \cos(k_D * x) \right] + I_{b_1}(1)$$

где $k_D = \frac{2 * \pi * D}{\lambda * z}$, $k_d = \frac{2 * \pi * d}{\lambda * z}$, $V = \frac{\sin \left(\frac{\pi * \sigma * D}{\lambda L}\right)}{\left(\frac{\pi * \sigma * D}{\lambda L}\right)}$, D – расстояние между зеркалами, s –

размер источника, d – проекция зеркала на плоскость наблюдения, Z – расстояние до плоскости наблюдения интерференционных полос, L – расстояние от интерферометра до источника. На рисунке 2 представлена зависимость видности интерференционных полос в дальнем поле ($V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$, где I_{max} и I_{min} интенсивности в минимуме и максимуме интерференционной картины соответственно) от размера источника, удалённого на 50 метрах от зеркального интерферометра.



Рис. 2. Теоретическая зависимость видности интерференционных полос от размеров источника на удалении 50 метров от источника. Высокий контраст интерференционной картины (>50%) наблюдается при размере источника до 150 микрон.

Из графика видно, что контраст более чем 50% возможно наблюдать при источнике размером до 150 микрон, что в два раза перекрывает стандартный размер источника на станциях ESRF с поворотными магнитами.

Первые экспериментальные тесты интерферометра были осуществлены на станции ID06 Европейского Центра Синхротронного Излучения. Монохроматизация производилась посредством рентгеновского пучка двухкристального кремниевого монохроматора (отражение 111). охлаждаемого жидким азотом. Рентгеновская интерференционная картина регистрировалась высокоразрешающей камерой. оборудованной флуоресцентным экраном с оптическим объективом, что позволило достичь пространственного разрешения 1.3 микрона. Время экспозиции составляло 1 минуту, во время проведения эксперимента режим кольца был 7/8+1 при токе порядка 200 мА. Экспериментальная схема представлена на рисунке 3. Интерферометр был помещен на расстоянии L = 56 метров от источника при энергии излучения 12 кэВ. Расстояние до плоскости наблюдения интерференционной картины составляло 1.5 метра. Регистрация производилась при различных углах падения рентгеновского излучения, которое достигалось путём поворота интерферометра. Расстояние и энергия были выбраны исходя из произведённых оценок периода интерференционной картины и разрешения камеры. Количественная оценка интерференционной картины осуществлялась посредством параметра видности - *V*.



Рис. 3. Схематический вид отражённых зеркалами пучков и интерференционной картины, формируемой за интерферометром.

На рисунке 4 представлены вертикальные сечения интерференционных картин при двух углах падения рентгеновского излучения 0.04° и 0.07°, что соответствует размеру проекций 1.4 микрона 2.5 микрона, соответственно. зеркал И Видность интерференционных полос, соответствующая меньшому углу падения излучения, составляет 58%, а большему углу - 54.5%. Причина изменения контраста заключается в том, что при большем угле падения рентгеновского излучения на поверхность зеркал происходит меньшее уширение отражённых пучков вследствие дифракции, а значит меньше и степень их перекрытия, что приводит к уменьшению контраста.



Рис. 4. Сечение интерференционных картин, зарегистрированных в плоскости наблюдения на расстоянии 1.5 метра, при двух углах падения рентгеновского излучения: 0.004°(слева) и 0.007°(справа).

Изменение угла падения излучения влияет не только на видность полос, но и на их количество. При меньшей проекции зеркал ширина интерференционной картины, определяемая огибающей (дифракцией на одном зеркале), почти в два раза больше. При неизменном расстоянии между зеркалами (от которого зависит период картины) происходит увеличение числа полос. Для того чтобы избежать эффекта уменьшения контраста вследствие увеличения проекции зеркал необходимо производить наблюдение интерференционной картины достаточно далеко от интерферометра – в дальнем поле. Следует отметить, что для выбранных нами экспериментальных параметров (зазор между зеркалами, энергия излучения) интерференционная картина, характерная для дальнего поля, начинает наблюдаться на расстоянии 3.87 м за интерферометром. Измеренный контраст интерференционных полос нецелесообразно было сравнивать с теоретическим, поскольку измерения были произведены не в дальнем поле.

Принимая во внимание доступные условия проведения экспериментов, такие как диапазон энергии, рабочие расстояния и эффективность ПЗС-камеры, исследования двухзеркального рентгеновского интерферометра в дальнем поле были выполнены на энергии фотонов 16 кэВ (длина волны 0,77 Å) и расстоянии $L_2 = 15$ м от интерферометра до плоскости наблюдения. Можно оценить, что для этой энергии фотонов и зазора между зеркалами 20 мкм расстояние наблюдения интерференционной картины в дальнем поле (области дифракции Фраунгофера) должен быть больше, чем $L = D^2 / \lambda \approx 5$ м.

Профили интенсивности в дальнем поле, полученные для сечения, проходящего через середину интерференционной картины, записанной при углах падения $\theta = 0,009^{\circ}$ и $\theta = 0,021^{\circ}$, изображены на рис. 5 (a, b). В отличие от интерференционной картины в ближнем поле, максимальное значение рассчитанной видности 86% соответствует большему углу падения. Это говорит о том, что в эксперименте полностью удовлетворяются условия наблюдения интерференционной картины в дальнем поле. На рис. 5 (с) представлена зависимость видности интерференционных полос от угла падения. Согласно этому графику контраст полос в диапазоне углов падения от $\theta = 0,009^{\circ}$ до $\theta = 0,021^{\circ}$ изменяется на 10% и неуклонно растет с увеличением угла падения. Следует подчеркнуть, что расчетная видность интерференционных полос для 40 мкм источника составляет около 95%, а изменение угла падения существенно не влияет на контрастность интерференционной картины (например, при удвоении угла скользящего падения от 0,01° до 0,02° видность интерференционных полос увеличивается от 93% до 95%). Снижение

контраста полос и его выраженная угловая зависимость могут быть вызваны диффузным рассеянием рентгеновского излучения на неровностях (шероховатости) зеркальных поверхностей.



Рис. 5. Сечение интерференционных картин, зарегистрированных в плоскости наблюдения на расстоянии 15 м, при двух углах падения рентгеновского излучения: 0.009°(а) и 0.021°(b); (с) – угловая зависимость видности интерференционных полос.

Микроинтерферометр на основе двух параллельных зеркал разработан и рентгеновского излучения. изготовлен для жёсткого Экспериментальные тесты подтвердили возможность наблюдать интерференционную картину от отражённых зеркалами пучков. Такой интерферометр применим для исследований фотонных кристаллов, муаровой радиографии, для фазового контраста, как классический интерферометр, а также для характеризации степени пространственной когерентности интерферометр рентгеновского пучка. Данный может быть использован ДЛЯ бесконтактной электрохимической фотолитографии [11]. Увеличив число зеркальных поверхностей, возможно создать многозеркальный интерферометр, с помощью которого можно добиться сжатия интерференционных максимумов по сравнению с двухзеркальным интерферометром. Существенным достоинством использования планарной технологии является возможность создания интегральных рентгенооптических систем, объединяющих на одной пластине преломляющие линзы [9], линзовые [12] и зеркальные интерферометры. Зеркальные поверхности в интерферометре могут быть расположены с малым зазором относительно друг друга, что позволяет работать в условиях слабой пространственной когерентности, вплоть до использования его на лабораторных рентгеновских источниках.

Литература

1. A. R. Lang, and A. P. W. Makepeace, "Production of synchrotron X-ray biprism interference patterns with control of fringe spacing," Journal of Synchrotron Radiation **6**, 59-61 (1999).

2. S. Marchesini, K. Fezzaa, M. Belakhovsky, and R. Coïsson, "X-Ray Interferometry of Surfaces with Fresnel Mirrors," Applied Optics **39**, 1633-1636 (2000).

3. W. Leitenberger, S. M. Kuznetsov, and A. Snigirev, "Interferometric measurements with hard X-rays using a double slit," Optics Communications **191**, 91-96 (2001).

4. D. Paterson, B. E. Allman, P. J. McMahon, J. Lin, N. Moldovan, K. A. Nugent, I. McNulty, C. T. Chantler, C. C. Retsch, T. H. K. Irving, and D. C. Mancini, "Spatial coherence measurement of X-ray undulator radiation," Optics Communications **195**, 79-84 (2001).

5. K. Fezzaa, F. Comin, S. Marchesini, R. Coïsson, and M. Belakhovsky, "X-Ray Interferometry at ESRF Using Two Coherent Beams from Fresnel Mirrors," J Xray Sci Technol 7, 12-23 (1997).

6. S. Aoki, N. Watanabe, T. Ohigashi, H. Yokosuka, Y. Suzuki, A. Takeuchi, and H. Takano, "Production of Reflection Point Sources for Hard X-Ray Gabor Holography," Japanese Journal of Applied Physics 44, 417 (2005).

7. W. Leitenberger, and U. Pietsch, "A monolithic Fresnel bimirror for hard X-rays and its application for coherence measurements," J Synchrotron Radiat **14**, 196-203 (2007).

8. V. Aristov, M. Grigoriev, S. Kuznetsov, L. Shabelnikov, V. Yunkin, T. Weitkamp, C. Rau, I. Snigireva, A. Snigirev, M. Hoffmann, and E. Voges, "X-ray refractive planar lens with minimized absorption," Applied Physics Letters (2000).

9. A. Snigirev, I. Snigireva, M. Grigoriev, V. Yunkin, M. Di Michiel, S. Kuznetsov, and G. Vaughan, "Silicon planar lenses for high-energy x-ray nanofocusing," in *SPIE 6705*(2007), p. 670506.

10. M. Françon, Optical Interferometry (Academic Press, 1966).

11. A. A. Eliseev, N. A. Sapoletova, I. Snigireva, A. Snigirev, and K. S. Napolskii, "Electrochemical X-ray Photolithography," Angewandte Chemie International Edition **51**, 11602-11605 (2012).

12. A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn, V. Yunkin, S. Kuznetsov, M. B. Grigoriev, T. Roth, G. Vaughan, and C. Detlefs, "X-Ray Nanointerferometer Based on Si Refractive Bilenses," Phys. Rev. Lett. **103**, 064801 (2009).

Рентгеновская дифракция на поверхностных акустических волнах Дмитрий Рощупкин, Ольга Плотицына, Дмитрий Иржак, Евгений Емелин

В работе представлены возможности рентгеновских дифракционных методов для исследования процесса распространения поверхностных акустических волн (ПАВ) в твердых телах, включая дифракцию в условиях полного внешнего отражения, брэгговскую дифракцию на акустически промодулированных многослойных рентгеновских зеркалах и кристаллах. Для исследования процессов распространения ПАВ были использованы как меридиональная, так и сагиттальная схемы дифракции, когда волновые вектора ПАВ и рентгеновских фотонов коллинеарны или перпендикулярны, соответственно. Распространение ПАВ в кристалле приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки и появлению дифракционных сателлитов на кривой качания. Интенсивность и угловое положение дифракционных сателлитов определяются длиной волны, амплитудой и затуханием ПАВ. Поэтому использование рентгеновских дифракционных методов позволяет проанализировать процесс распространения и определить параметры ПАВ. Продемонстрировано влияние энергии рентгеновского излучения на процесс дифракции на акустически промодулированных кристаллах. Если в условиях полного внешнего отражения изменение энергии рентгеновского излучения позволяет изменять угловую область существования дифракционных сателлитов, то в области брэгговской дифракции изменение энергии рентгеновских фотонов приводит к изменению глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл и перераспределению дифрагированной интенсивности между дифракционными сателлитами.

1. Введение

Устройства на ПАВ применяются для обработки и передачи информации в режиме реального времени в различных телекоммуникационных системах, в системах GPS навигации. Также устройства на ПАВ активно используются в различных датчиковых системах.

Для анализа процесса распространения ПАВ в твердых телах можно использовать различные методы. Прежде всего это электроизмерительные методы, основанные на сравнении входных и выходных высокочастотных электрических сигналов акустоэлектронных устройств [1-2]. Данный метод позволяет сделать интегральную оценку функционирования устройства на ПАВ, но не дает информации о процессе распространения ПАВ в твердых телах.

Для анализа процесса распространения ПАВ в твердых телах целесообразно использовать методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии и топографии. Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет визуализировать распространения акустических волн в режиме регистрации низкоэнергетичных вторичных электронов, чувствительных к электрическим полям, сопровождающим распространение ПАВ в пьезоэлектрических кристаллах [3-7]. В этом случае на поверхности кристалла можно визуализировать акустическое волновое поле, измерить длины акустических волн и углы сноса потока акустической энергии. Однако

101

данный метод в большей мере позволяет получить качественную информацию о процессе распространения ПАВ.

Наиболее интересными являются рентгеновские дифракционные методы, связанные с высокой чувствительностью коротковолнового рентгеновского излучения к синусоидальным деформациям кристаллической решетки, вызванным распространением ПАВ в твердых телах. В данном случае процесс распространения ПАВ может быть исследован как в пьезоэлектрических, так и не пьезоэлектрических материалах. Как и метод сканирующей электронной микроскопии, метод рентгеновской дифрактометрии в ближней области дифракции (область дифракции Френеля) позволяет визуализировать акустические волновые поля на поверхности кристаллов методом рентгеновской топографии [8-12] и с использованием эффекта Тальбота [13-14]. Обычно данные методы реализуются на источниках синхротронного излучения. Если метод стробоскопической рентгеновской топографии основан на синхронизации частоты возбуждения ПАВ с собственной временной структурой источника синхротронного излучения [8-11], то визуализация ПАВ с помощью эффекта Тальбота основана на строго периодической поля ПАВ структуре акустического волнового и пространственно-временной когерентности синхротронного излучения [13-14]. Данные методы, как и сканирующая электронная микроскопия, позволяют определять длины волн, углы сноса потока акустической энергии и визуализировать процесс взаимодействия ПАВ с дефектами кристаллической структуры.

Наиболее информативными являются методы рентгеновской дифрактометрии в дальней зоне дифракции (область дифракции Фраунгофера), которые на основании анализа дифракционных спектров позволяют определять амплитуду ПАВ, глубину проникновения и затухание акустических волн в кристалле. Процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах может быть реализован в различных условиях дифракции. Прежде всего это дифракция в условиях полного внешнего отражения при скользящих углах падения, когда рентгеновское излучение не проникает в кристалл, а дифрагирует на поверхностном рельефе (синусоидальная модуляция поверхности кристалла акустической волной) [15-17]. Однако наиболее интересным является процесс брэгговской дифракции рентгеновского излучения на многослойных зеркалах [18-19] и кристаллах, промодулированных ПАВ [20-25]. В данном случае амплитуда ПАВ сопоставима с параметрами кристаллической решетки, что соответствует большой глубине модуляции и позволяет на основании анализа дифракционных сателлитов определять амплитуды и глубину экстинкции ПАВ в кристалле.

Целью работы является исследование особенностей процесса дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах в широком диапазоне энергий рентгеновского излучения (4÷12 кэВ). В области полного внешнего отражения изменение энергий рентгеновского излучения позволяет изменять значение критического угла и соответственно изменять угловую область существования дифракционных сателлитов. А в области брэгговской дифракции изменение энергии рентгеновского излучения позволяет изменять глубину проникновения рентгеновского излучения в кристалл и зондировать процесс распространения ПАВ на различных глубинах в кристалле.

2. Приборы на ПАВ

Для исследования процесс дифракции на акустически промодулированных кристаллах были изготовлены акустоэлектронные устройства на ПАВ на основе YZ-среза кристалла LiNbO₃, Z-среза кристалла Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ (CTGS) и Y-среза кристалла La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS). Шероховатость поверхности кристаллов не превышала 4 Å rms. Для возбуждения ПАВ на поверхности кристаллов были изготовлены встречно-штыревые преобразователи (ВШП). ВШП были изготовлены методом фотолитографии и состояли из 50 пар алюминиевых электродов. Апертура ВШП составляла W=60 Λ, где Λ – длина волны ПАВ.

Для исследования процесса дифракции на ПАВ в условиях полного внешнего отражения на YZ-срезе кристалла LiNbO₃ была использована длина волны ПАВ Λ =30 мкм, которая возбуждалась на резонансной частоте *f*=116.3 МГц и распространяется вдоль направления Z со скоростью V=*f*× Λ =3488 м/с.

Для исследования брэгговской дифракции на многослойном зеркале был также использован YZ-срез кристалла LiNbO₃, на половине поверхности которого методом магнетронного напыления было сформировано многослойное рентгеновское зеркало, состоящее из 100 пар слоев W/B₄C с периодом 23.8 Å. На свободной поверхности кристалла был сформирован ВШП для возбуждения ПАВ с длиной волны Λ =12 мкм на резонансной частоте *f*=290.7 МГц. ПАВ как и в предыдущем случае также распространяется вдоль оси Z со скоростью V=3488 м/с.

Для исследования процесса брэгговской дифракции на акустически промодулированном Z-срезе кристалла CTGS был изготовлен ВШП для возбуждения ПАВ с длиной волны Λ =6 мкм. ПАВ возбуждалась на резонансной частоте *f*=477 МГц и распространяется вдоль направления X со скоростью V=*f*× Λ =2862 м/с. Также особенности процесса брэгговской дифракции были исследованы и на Y-среза кристалла LGS, в котором ПАВ с длиной волны Λ =3 мкм распространяется вдоль оси Z со скоростью V=2340 м/с. В данном случае резонансная частота возбуждения ПАВ составила *f*=780 МГц.

3. Экспериментальная схема

Экспериментальные исследования процесса дифракции ПАВ на акустически промодулированных кристаллах в области полного внешнего отражения и в условиях брэгговской дифракции были выполнены на оптической линии КМС 3 источника синхротронного излучения BESSY II. Исследования были выполнены в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра, схематично представленного на рис. 1.

Для селекции энергия рентгеновского излучения был использован двойной Si(111) монохроматор. Для коллимации рентгеновского излучения были использованы первичные и вторичные щели с горизонтальными и вертикальными размерами 1×1 мм² и 50×50 мкм², соответственно. Для регистрации рентгеновского излучения, дифрагированного на акустически промодулированных кристаллах, был использован сцинтилляционный детектор Cyberstar NaI.



Рис. 1. Экспериментальная схема двухосевого рентгеновского дифрактометра. Меридиональная геометрия дифракции: проекция волнового вектора рентгеновского излучения на поверхность кристалла параллельна волновому вектору ПАВ.

4. Дифракция рентгеновского излучения на ПАВ в условиях полного внешнего отражения

В условиях полного внешнего отражения рентгеновское излучение дифрагирует на поверхности кристалла, промодулированной ПАВ [17]. ПАВ выступает в качестве рентгеновской дифракционной решетки. В данном случае процесс дифракции можно наблюдать в угловом диапазоне, определяемом значением критического угла, который зависит от плотности материала подложки. На рис. 2 представлены расчетные зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения от поверхности кристалла LiNbO₃ в зависимости от значения энергии рентгеновского излучения [26]. Если при энергии рентгеновского излучения E=10 кэВ (λ ~1.239 Å) значение критического угла составляет $\Theta_c = 0.245^\circ$ (угол, при котором коэффициент отражения рентгеновского излучения E=4 кэВ (λ ~3.098 Å) значение критического угла составляет $\Theta_c = 0.585^\circ$. Таким образом с уменьшением энергии рентгеновского излучения значение критического угла. Также значение критического угла зависит от плотности материала то сотавляет сувеличивается значение критического угла.



Рис. 2. Кривые отражения рентгеновского излучения от поверхности кристалла LiNbO₃ при различных энергиях рентгеновского излучения в условиях полного внешнего отражения.

Рентгеновское излучение дифрагирует на ультразвуковой сверхрешетке так, что дифрагированное рентгеновское излучения отлично от нуля для ряда дискретных направлений, определяемых из выражения

$$k\cos\Theta_{\rm m} = k\cos\Theta_0 + mK,$$
(1)

где $k=2\pi/\lambda$, $K=2\pi/\Lambda$, m – номер дифракционного порядка, Θ_0 - угол падения рентгеновского излучения, Θ_m – угол выхода m–го порядка дифракции.



Рис. 3. Дифракция рентгеновского излучения на ПАВ в условиях полного внешнего отражения при энергии рентгеновского излучения E=4 кэВ (λ ~3.098 Å): (а) дифракционный спектр при угле падения рентгеновского излучения $\Theta_0=0.3^\circ$; (б) зависимости дифрагированной рентгеновской интенсивности от угла падения рентгеновского излучения Θ : кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения; (в) 2 Θ - Θ карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности. *YZ*-срез кристалла LiNbO₃, $\Lambda=30$ мкм, амплитуда входного сигнала на ВШП U=15 В (амплитуда ПАВ h=20 Å).

В условиях полного внешнего отражения интенсивность и угловая расходимость между дифракционными сателлитами зависят не только от амплитуды SAW, но и от угла падения рентгеновского излучения. На рис. 3 представлены результаты исследования рентгеновского излучения процесса дифракции на поверхности кристалла, промодулированного SAW, полученные при энергии рентгеновского излучения E=4 кэВ ($\lambda \sim 3.098$ Å). Дифракционный спектр на рис. 3(а) демонстрирует, что при угле падения рентгеновского излучения $\Theta_0 = 0.3^{\circ}$ интенсивность m = +1 дифракционного сателлита (дальний от поверхности кристалла) превышает интенсивность *m*=-1 дифракционного сателлита (ближний к поверхности кристалла), а угловая расходимость между -1 и 0 порядками дифракции ($\Delta \Theta_1 = 0.146^\circ$) превышает угловую расходимость между +1 и 0 дифракционными порядками ($\Delta \Theta_{+1}=0.096^{\circ}$), что соответствует расчетным значениям из выражения (1).

На рис. 3(б) представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов в виде функции угла падения рентгеновского излучения. Нулевой порядок дифракции повторяет расчетную кривую отражения рентгеновского излучения со значением критического угла $\Theta_c = 0.585^\circ$. Интенсивности m=+1 и m=-1 дифракционные порядки имеют одинаковую интенсивность при угле падения рентгеновского излучения $\Theta_0=0.55^\circ$. Так как m=+1 дифракционный порядок находится по отношению к нулевому порядку ближе критическому углу, то m=+1 порядок начинает спадать до значения критического угла. В тоже время m=-1 дифракционный порядок находится по отношению к нулевому порядку дальше от критического угла, что приводит к уменьшению m=-1 порядок дифракции при углах падения рентгеновского излучения, превышающих значение критического угла.

В условиях полного внешнего отражения амплитуда дифрагированной рентгеновской волны определяется как произведение Рэлеевского коэффициента отражения рентгеновского излучения (R) и функции Бесселя m – го порядка $(J_m(h_0))$, которая зависит от амплитуды и длины волны ПАВ (Λ , h, соответственно), а так же угла $u = const \cdot R \cdot J_m(h_0),$ [16-17]: рентгеновского излучения падения $h_0 = K \cdot h \cdot (\sin \Theta_0 + \sin \Theta_m)$. Интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения определяется, соответственно, как квадрат амплитуды дифрагированной рентгеновской волны $I = |u|^2$. На рисунках 3(б) и 4(б) представлено сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов, полученных для значения амплитуды ПАВ *h*=20 Å.

В условиях полного внешнего отражения процесс дифракции зависти от энергии рентгеновского излучения. Увеличение энергии приводит к уменьшению длины волны рентгеновского излучения. Соответственно, увеличение энергии рентгеновского излучения приводит к уменьшению значения критического угла (рис. 2) и уменьшению угловой области существования дифракционных порядков. Более того, увеличение энергии рентгеновского излучения в соответствии с выражением (1) приводит к уменьшению угловой расходимости между дифракционными сателлитами. На рис. 4 представили результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения с энергией E=10 кэВ ($\lambda \sim 1.239$ Å) на поверхности кристалла LiNbO₃, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 30$ мкм. Из дифракционного спектра на рис. 4(а) хорошо видно, что уменьшение длины волны рентгеновского излучения приводит к существенному уменьшению угловой расходимости между дифракционными порядками. При угле падения рентгеновского излучения $\Theta_0 = 0.2^\circ$ угловая расходимость между -1 и 0 порядками дифракции составляет $\Delta \Theta_{-1} = 0.092^{\circ}$, а угловая расходимость между +1 и 0 дифракционными порядками составляет $\Delta \Theta_{+1} = 0.059^{\circ}$, что находится в хорошем соответствии с расчетными значениям из выражения (1). На рис. 4(б) представлены зависимости интенсивности дифракционных порядков от угла падения рентгеновского излучения. При энергии рентгеновского излучения Е=10 кэВ величина критического угла составляет $\Theta_c = 0.245^\circ$, что приводит к существенному уменьшению угловой области существования дифракционных сателлитов.

Из сопоставления результатов дифракции рентгеновского излучения на поверхности кристаллов, промодулированных ПАВ, в условиях полного внешнего отражения видно, что уменьшение длины волны рентгеновского излучения приводит к уменьшению угловой расходимости между дифракционными сателлитами и уменьшению области существования дифракционных сателлитов.



Рис. 4. Дифракция рентгеновского излучения на ПАВ в условиях полного внешнего отражения при энергии рентгеновского излучения E=10 кэВ (λ ~1.239 Å): (a) дифракционный спектр при угле падения рентгеновского излучения $\Theta_0=0.2^\circ$; (б) зависимости дифрагированной рентгеновской интенсивности от угла падения рентгеновского излучения Θ : кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения. *YZ*-срез кристалла LiNbO₃, $\Lambda=30$ мкм, амплитуда входного сигнала на ВШП *U*=15 В (амплитуда ПАВ *h*=20 Å).



Рис. 5. Кривые отражения рентгеновского излучения в условиях полного внешнего отражения от поверхности кристалла LiNbO₃ и слоя W при энергии рентгеновского излученич E = 10 кэB.

Расширить область существования дифракционных сателлитов можно за счет увеличения значения критического угла при напылении на поверхность подложки пленки металла с высокой плотностью (например, W, Pt, Re). На рис. 5 представлены кривые отражения кристалла LiNbO₃ и кристалла с пленкой W толщиной 1000 Å, рассчитанные при энергии рентгеновского излучения E = 10 кэВ [26]. Из рисунка хорошо видно существенное увеличение значение критического угла для пленки W за счет увеличение плотности материала отражающей подложки. И если для подложки LiNbO₃ значение критического угла составляет $\Theta_c = 0.245^\circ$, то для подложки LiNbO₃ с напыленной пленкой W значение критического угла составляет $\Theta_c = 0.545^\circ$. Соответственно, увеличение значения критического угла приводит к увеличения угловой области существования дифракционных сателлитов.

дифракции Использование рентгеновского излучения на ультразвуковых сверхрешетках в условиях полного внешнего отражения интересно как для исследования процесса распространения ПАВ в твердых талах (определение амплитуды ПАВ, затухания ПАВ вдоль направления распространения по поверхности кристалла) [16-17], так представляет интерес для управления пространственным положением дифракционных порядков за счет возможности изменения длины волны ПАВ. В данном случае в соответствии с выражением (1) изменением длины волны ПАВ приводит к изменению дифракционного сателлита соответствующему угла выхода И изменению пространственного положения дифрагированного рентгеновского излучения [16-17, 27]. Также, дифракция на ПАВ может быть использована для реализации временной модуляции рентгеновского излучения, так как временная структура дифрагированного излучения повторяет временную структуру ПАВ. Возможность импульсной модуляции ПАВ позволяет получать импульсы рентгеновского излучения с временной структурой, соответствующей длительности импульсов ПАВ [17, 28].

5. Брэгговская дифракция рентгеновского излучения на многослойном зеркале, промодулированном ПАВ

Большой интерес представляет процесс брэгговской дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных многослойных рентгеновских зеркалах, которые являются искусственными аналогами реальных кристаллов и состоят из периодических слоев слабо и сильно поглощающих материалов. В случае многослойных зеркал амплитуда ПАВ сопоставима с периодом многослойного зеркала, который обычно составляет от 1 до нескольких нанометров. В данном случае процесс дифракции является более эффективным по отношению к процессу дифракции в условиях полного внешнего отражения, так как в данном случае при относительно небольших амплитудах ПАВ интенсивность дифракционных сателлитов может достигать своего теоретического предела [19, 29]. Так как многослойное зеркала лежит на поверхности кристалла, промодулированного ПАВ, то зеркало оказывается равномерно промодулированным по синусоидальному закону по всей толщине многослойной структуры.



Рис. 6. Кривая отражения многослойного зеркала W/B₄C X-ray (100 бислоев, d = 23.8 Å).

Для исследования процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном многослойном зеркале на поверхности YZ – среза кристалла LiNbO₃ методом магнетронного напыления было сформировано многослойное зеркало, состоящее из N=100 бислоев W/B₄C. Период многослойного зеркала составлял 23.8 Å (W: 8 Å; B₄C: 15.8 Å). На рис. 6 представлена кривая отражения многослойного зеркала, измеренная на 4-х кружном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover с вращающимся медным
анодом (излучение CuK_a, λ =1.54 Å) в схеме двухкристального рентгеновского дифрактометра. Значение угла Брэгга многослойного рентгеновского зеркала составляет Θ_B =1.845°, что соответствует расчетному значению из закона Брэгга

$$2d \cdot \sin \Theta_{\scriptscriptstyle B} = n\lambda \,, \tag{2},$$

где *d* – период многослойного зеркала, λ - длина волны рентгеновского излучения.

На кривой отражения многослойного рентгеновского зеркала (рис. 6) кроме интенсивного брэгговского пика (коэффициент отражения оставляет 77%) можно наблюдать толщинные осцилляции, связанные как непосредственно с периодом и количеством бислоев зеркала (мелкие осцилляции), так и большие осцилляции, связанные с напыленной на поверхность многослойного зеркала пленки W толщиной 200 Å. Угловое положение брэгговского пика соответствует расчетному значению из выражения (2). На свободной поверхности кристалла LiNbO₃ была сформирована структура ВШП для возбуждения ПАВ с длиной волны Л=12 мкм на резонансной частоте f=290.7 МГц. ПАВ распространяется по поверхности кристалла И осуществляет равномерную синусоидальную модуляция многослойного рентгеновского зеркала. Распространение ПАВ приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой качания [18]. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания определяется как [19]

$$\partial \Theta_{mRC} = md/\Lambda, \tag{3},$$

где m - номер дифракционного сателлита, d – период многослойного зеркала, Λ - длина волны ПАВ.

Исследование процесса дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном многослойном рентгеновском зеркале были выполнены в диапазоне энергий рентгеновского излучения $E = 4000 \div 10000$ эВ. В данном диапазоне энергий никаких принципиальных изменений в процессе дифракции не должно быть, так как данный диапазон энергий находится между L_3 – краем поглощения W (10207 эВ) M_1 – краем (2820 эв). В данном диапазоне энергий в соответствии с выражением (2) будет изменяться только брэгговский угол падения рентгеновского излучения (Θ_B) На рис. 7 представлены





Рис. 7. Дифракция рентгеновского излучения на акустически промодулиованном многослойном зеркале при энергии рентгеновского излучения E = 10 кэВ ($\lambda \sim 1.239$ Å): (а) кривая качания, измеренная при амплитуде входного синусоидально сигнала на ВШП U = 25 В; (б) зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП ($U = 0 \div 25$ В) и амплитуды ПАВ, кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения; (в) 2 Θ - Θ карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности. *YZ*-срез кристалла LiNbO₃, многослойное зеркало W/B₄C, резонансная частота возбуждения ПАВ *f*=290.7 МГц, длина волны ПАВ Λ =12 мкм.

результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на W/B₄C многослойном рентгеновском зеркале, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 12$ мкм, выполненные при энергии рентгеновского излучения E = 10 кэВ. При данной энергии рентгеновского излучения значение угла Брэгга составляет $\Theta_{R} = 1.49^{\circ}$. На рис. 7(а) представлена кривая качания акустически промодулированного многослойного зеркала, измеренная при амплитуде входного высокочастотного сигнала (f = 290.7 МГц) на ВШП U = 25 V (скорость распространения ПАВ составляет V= $f \times \Lambda = 3488.4$ м/с). С двух сторон от брэгговского пика (m = 0) можно наблюдать дифракционные сателлиты, угловая расходимость между которыми составляет $\partial \Theta_{mRC} = 0.012^\circ$, что соответствует расчетному значению из выражения (3). В данном случае интенсивность $m = \pm 1$ дифракционных сателлитов превышает интенсивность брэгговского пика. Интенсивность дифракционных сателлитов определяется амплитудой входного сигнала на ВШП (амплитудой ПАВ). На рис. 7(б) представлены зависимости интенсивности m = 0, 1, 2дифракционных сателлитов в виде функции амплитуды входного высокочастотного сигнала на ВШП. Хорошо видно, что интенсивность m = 0 дифракционного сателлита с ростом амплитуды входного сигнала спадает, а интенсивности m = 1 и m = 2дифракционных сателлитов растут с увеличением амплитуды входного сигнала, достигают максимального значения и затем начинают спадать.

В работе [18] для расчета зависимости интенсивности дифракционных порядков от амплитуды модуляции многослойного зеркала было предложено выражение, полученное в условиях кинематического приближения (4):

$$I_m \sim J_m^2 \left(h \cdot k \cdot \left(\sin \Theta_B + \sin \left(\Theta_B + m \frac{d}{\Lambda} \right) \right) \right). \tag{4}$$

Как и в случае полного внешнего отражения интенсивности дифрагированных сателлитов описываются функциями Бесселя соответствующих порядков дифракции и носят осциллирующий характер [18-19, 29]. Однако отличие от полного внешнего отражения

состоит в более высокой модуляции дифрагированного рентгеновского излучения, так как в случае брэгговской дифракции амплитуда ПАВ уже сопоставима с периодом многослойного рентгеновского зеркала. А в условиях полного внешнего отражения дифракция осуществляется исключительно на поверхностном синусоидальном рельефе подложки, вызванном распространении ПАВ. Из рис. 7(б) видно, что интенсивность m = 1дифракционного сателлита достигает максимальной значения при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 21 В. Сравнение с результатами расчета показывает, что данная амплитуда электрического сигнала возбуждает поверхностную акустическую волну с амплитудой $h \approx 7$ Å. Следует отметить, что при расчете интенсивностей дифракционных порядков учитывался вклад составляющей диффузного рассеяния рентгеновского излучения, полученный из экспериментальных данных. На рис. 7(в) представлена 20-0 карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 25 В. На карте можно наблюдать по 4 лифракционных сателлитов с лвух сторон от брэгговского пика. Более того на карте можно наблюдать и толщинные осцилляции для каждого дифракционного сателлита. Это означает, что каждый дифракционный сателлит в координатах $2\Theta - \Theta$ повторяет кривую отражения многослойного рентгеновского зеркала (рис. 6).

При уменьшении энергии рентгеновского излучения увеличивается длина волны рентгеновского излучения и, соответственно, увеличивается значение угла Брэгга (выражение (2)). На рис. 8 представлены результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном рентгеновском зеркале W/B₄C при энергии рентгеновского излучения E=8 кэB ($\lambda \sim 1.549$ Å). При данной энергии составляет рентгеновского излучения значение угла Брэгга $\Theta_{R} = 1.85^{\circ}$. Экспериментальные результаты полностью повторяют полученные для энергии E=10 кэВ. Кривая качания измеренная при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 25 В (рис. 8(a)) полностью повторяет кривую качания на рис. 7(а). В данном случая не меняется даже угловая расходимость между дифракционными сателлитами, так как она определяется из выражения (3) только соотношением периода многослойного зеркала d и длины волны ПАВ Л. Зависимости интенсивности дифрагированного излучения от амплитуды входного сигнала на ВШП и амплитуды ПАВ (рис. 8(б)) также демонстрируют, что интенсивности дифракционных сателлитов описываются функциями Бесселя, а интенсивность m = 1 дифракционного сателлита также достигает максимальной значения при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 21 В, что соответствует амплитуде ПАВ $h\approx 7$ Å. На рис. 8 (в) на картах распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности можно наблюдать толщинные осцилляции.

Таким образом в диапазоне энергий рентгеновского излучения $E = 4000 \div 10000$ эВ, где отсутствуют принципиальные изменения рентгенооптических свойств многослойны рентгеновских зеркал, наблюдается хорошая воспроизводимость процесса дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных зеркалах.



Рис. 8. Дифракция рентгеновского излучения на акустически промодулиованном многослойном зеркале при энергии рентгеновского излучения E = 8 кэВ ($\lambda \sim 1.239$ Å): (а) кривая качания, измеренная при амплитуде входного синусоидально сигнала на ВШП U = 25 В; (б) зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП ($U = 0 \div 25$ В) и амплитуды ПАВ, кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения; (с) 2 Θ - Θ карта распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности. *YZ*-срез кристалла LiNbO₃, многослойное зеркало W/B₄C, резонансная частота возбуждения ПАВ *f*=290.7 МГц, длина волны ПАВ Λ =12 мкм.

Интерес к процессу дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных зеркалах связан с возможность создания акустооптического модулятора рентгеновского излучения в широком диапазоне энергий рентгеновского излучения (от нескольких десятков эВ до 10 кэВ) [30-32].

6. Брэгговская дифракция рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах в меридиональной геометрии

Наиболее интересным является процесс брэгговской дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах, где амплитуда ПАВ может многократно превышать межплоскостное расстояние. В данном случае необходимо учитывать влияние процесса затухания ПАВ по глубине кристалла на процесс дифракции. Обычно ПАВ затухает на глубине нескольких длин волн [2], поэтому в процесс дифракции рентгеновского излучения необходимо учитывать соотношение глубины проникновения ПАВ и глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл. μ_z^{-1} Если глубина проникновения рентгеновского излучения меньше глубины проникновения ПАВ в кристалл μ_{SAW}^{-1} ($\mu_z^{-1}/\mu_{SAW}^{-1}$ < 1), то рентгеновское излучение дифрагирует практически равномерно акустически промодулированной на

кристаллической решетки (кинематическая дифракции) [23, 33]. В случае если $\mu_z^{-1}/\mu_{SAW}^{-1} > 1$, рентгеновское излучение дифрагирует как на акустически промодулированной кристаллической решетке, так и на более глубоких слоях непромодулированной кристаллической решетки (динамическая дифракция) [22, 24, 25].

Высокое совершенство кристаллов (маленькая полуширина кривой качания) позволяет получать хорошее угловое разрешение между дифракционными сателлитами на кривой качания и наблюдать различные дифракционные явления. Прежде всего можно наблюдать осцилляции интенсивности дифракционных сателлитов: увеличение амплитуды ПАВ приводит к быстрому росту интенсивности дифракционных сателлитов, достижению максимального значения и уменьшению по осциллирующему закону [22-25]. В условиях сильного поглощения рентгеновского излучения в кристаллах семейства лантангаллиевого силиката (условие кинематической дифракции) можно наблюдать практически полное погасание дифракционных сателлитах при определенных амплитудах ПАВ, при которых происходит фазовый сдвиг на π рентгеновского излучения, дифрагированного от соответствующих участков синусоидально промодулированной кристаллической решетки в заданный порядок дифракции [23, 33]. Также в процессе дифракции на кристаллах в случае высокого совершенства кристаллической структуры при узких кривых качания можно наблюдать расщепление дифракционных сателлитов, связанное с растяжением и сжатием кристаллической решетки в максимумах и минимумах ПАВ, соответственно [24, 34, 35]. Угловое расщепление дифракционных сателлитов на кривой качания определяется разницей межплоскостных расстояний в минимумах и максимумах ПАВ.

Рассмотрим другие особенности процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллов. Прежде всего это особенности дифракции рентгеновского излучения вблизи краев поглощения и дифракция рентгеновского излучения в случае последовательных отражений, например, это дифракция на от плоскостей (100), (200) или (300).

Исследование процесса дифракции рентгеновского излучения на Z-срезе кристалла CTGS, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, было выполнено в меридиональной геометрии дифракции (рис. 1) в диапазоне энергий рентгеновского излучения от 9000 до 12000 эВ. В меридиональной геометрии дифракции волновые вектора рентгеновских фотонов и ПАВ коллинеарны между собой. На рис. 9 представлена зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения в Z – срез кристалла CTGS от энергии рентгеновского излучения E. Глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл определяется как

$$\mu_z^{-1} = \sin \Theta_B(E) / 2\mu_l(E), \tag{5}$$

где Θ_B - брэгговский угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла, μ_l - линейный коэффициент поглощения.



Рис. 9. Глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл CTGS для отражения (001) в зависимости от энергии рентгеновского излучения. Кружки показывают энергии, при которых был исследован процесс дифракции на акустически промодулированном кристалле.

В исследуемом диапазоне энергий у кристалла СТGS есть K – край поглощения Ga при энергии E = 10367 эB, L_3 – край поглощения Ta при энергии E = 9881 эB, L_2 – край поглощения Ta при энергии E = 11136 эB и L_1 – край поглощения Ta при энергии E = 11682 эB. В данном диапазоне энергий рентгеновское излучение затухает в *e* раз на глубине от 4 до 1.5 мкм, в зависимости от энергии падающего излучения. В то же время, деформация кристаллической решетки, вызываемая распространением ПАВ, спадает на глубине в несколько длин волн ПАВ. На рисунке 10 продемонстрирована зависимость величины вертикальной компоненты вектора смещения от глубины кристалла, нормированной на длину волны ПАВ, рассчитанная для Z-среза кристалла СТGS. Из рисунка видно, что при длине волны ПАВ $\Lambda = 6$ мкм глубина проникновения ПАВ сопоставима с глубиной проникновения рентгеновского излучения в кристалл и данный случай дифракции можно рассматривать как кинематический. Однако даже небольшое изменение глубины проникновения рентгеновского излучения может приводить к существенному изменению дифракционных спектров [22].



Рис. 10. Зависимость распределения вертикальной компоненты вектора смещений, рассчитанной для распространения ПАВ вдоль оси *X* в *Z*-срезе кристалла CTGS crystal, по глубине кристалла.

Исследования процесса дифракции на Z-срезе кристалла CTGS, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, были выполнены при энергиях рентгеновского излучения 9000, 10000, 10500, 11200 и 12000 эВ, которые находятся между энергиями

краев поглощения Ga и Ta и выделены на рис. 9 кружками. Максимальная глубина проникновения рентгеновского излучения составляет $\mu_z^{-1} = 3.35$ мкм при энергии 9000 эВ. При энергии 10000 эВ глубина проникновения уменьшается до 2.36 мкм, а при остальных энергиях глубина проникновения рентгеновского излучения составляет ~1.5 мкм. Обычно глубина проникновения ПАВ в кристалл не превышает 2÷3 Л. Так как амплитуда ПАВ по глубине кристалла затухает по закону $h_0 = h \times u \times \sin(K \times x_1)$ ($K = 2\pi/\Lambda$ - волновой вектор ПАВ, x₁ - направление распространения ПАВ, и - нормальная компонента вектора смещений кристаллической решетки, h - амплитуда ПАВ на поверхности кристалла), то с уменьшением глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл возрастает эффективность процесса дифракции излучения на акустически промодулированной решеткой. В этом случае ($\mu_z^{-1}/\mu_{s_{4W}}^{-1} < 1$) рентгеновское излучение дифрагирует на приповерхностной области кристалла, деформация которой имеет достаточно сложный характер, сопровождающийся как сжатием, так и растяжением кристаллической решетки. Увеличение глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл приводит к тому, что основной вклад в дифракцию начинают вносить области кристалла, слабо промодулированные ПАВ, что изменяет распределение дифрагированной рентгеновской интенсивности между дифракционными сателлитами.

Ha рис. 11 представлены результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения различных энергий на Z - cpeseкристалла CTGS, промодулированном ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм на резонансной частоте возбуждения f = 477 МГц. При различных амплитудах входного сигнала на ВШП $(U = 0 \div 25 \text{ B})$ были измерены кривые качания. На рисунках представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП U (круги) и кривые качания, измеренные при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 25В. Так же на рисунках представлены результаты расчетов зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды ПАВ (сплошные линии). Первые дифракционные сателлиты $m = \pm 1$ достигают своего максимального значения при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 25 В. В тоже самое время хорошо видно, что соотношение интенсивностей дифракционных сателлитов существенно зависит от энергии рентгеновского излучения (от глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл μ_z^{-1}). При энергии рентгеновского излучения E = 9000 eB и амплитуде входного сигнала на ВШП U = 25 В интенсивность брэгговского пика превышает интенсивность первого дифракционного сателлита (рис. 11 (а, б)). При энергии рентгеновского излучения E = 10000эВ интенсивность первых дифракционных сателлитов начинает превышать интенсивность брэгговского пика (рис. 11 (в, г)). При энергиях рентгеновского излучения 10000, 10500 и 11200 эВ (рис. 11 (д-к)) глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл составляет $\mu_z^{-1} \approx 1.5$ мкм, что увеличивает эффективность процесса дифракции на акустически промодулированном Z-срезе кристалле CTGS. При данных энергиях рентгеновского излучения возрастает эффективность дифракции рентгеновского излучения в первые дифракционные сателлиты при существенном уменьшении нулевого порядка дифракции. Таким образом, изменение энергии рентгеновского излучения в процессе дифракции на Z – срезе кристалла CTGS в диапазоне энергий излучения 8000÷13000 эВ приводит к существенному изменению дифракционных спектров за счет наличия краев поглощения Ga и Ta и соответствующего изменения глубины проникновения рентгеновского излучения вглубь кристалла. Следует также отметить, что в соответствии с выражением (3) при изменении энергии рентгеновского излучения угловая расходимость между дифракционными сателлитами не изменяется, так как зависит исключительно от межплоскостного расстояния. В нашем случае для всех энергий рентгеновского излучения угловая расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания составляет $\partial \Theta_{mRC} = 0.0046^{\circ}$.

В случае кристаллов в условиях кинематической дифракции интенсивности дифракционных сателлитов описываются функциями Бесселя соответствующих порядков в соответствии с выражением (6) [23, 33-35]:





Рис. 11. Зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП и амплитуды ПАВ (кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения) и кривые качания измеренные, измеренные при различных энергиях рентгеновского излучения: (а), (б) E = 9000 эВ; (в), (г) E = 10000 эВ; (д), (е) E = 10500 эВ; (ж), (з) E = 11200 эВ; (и), (к) E = 12000 эВ. Z-срез кристалла CTGS, отражение (001), резонансная частота возбуждения ПАВ f=477 МИГц, длина волны ПАВ $\Lambda=6$ мкм.

$$I_m \sim \left| \int_0^\infty \exp(-\mu_z z) \cdot J_m (h \cdot q_z \cdot u(z)) dz \right|^2, \tag{6}$$

где J_m функция Бесселя m-го порядка, h - амплитуда ПАВ, u(z) - нормальная компонента смещений кристаллической решетки по глубине z, которую необходимо учитывать в кристалле, в отличие от многослойного зеркала, q_z - модуль вектора обратной решетки. В отличие от выражения (5), получаемого за счет простого суммирования по слоям, составляющим многослойное зеркало при условии постоянной амплитуды ПАВ по его глубине, в данное выражение входит зависимость изменения амплитуды ПАВ от глубины кристалла, и по этой причине формула усложняется по сравнению с (5). Тем не менее, расчеты по выражению (6) достаточно просты и поэтому могут быть использованы при экспресс-анализе характеристик распространения ПАВ.

Расчеты зависимостей интенсивности рентгеновского излучения в дифракционных порядках, проведенные в соответствии с выражением (6) а так же с учетом наложения дифракционных сателлитов, демонстрируют хорошее совпадение с результатами измерений. Вместе с тем, для энергий 11.2 кэВ и 12 кэВ наблюдается несоответствие рассчитанных и экспериментально измеренных интенсивностей нулевого дифракционного порядка при малых амплитудах ПАВ.

B дифракции процессе рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле необходимо учитывать и величину межплоскостного расстояния, так как с уменьшение межплоскостного расстояние возрастает эффективность процесса дифракции из-за увеличения соотношения амплитуды ПАВ к межплоскостному расстоянию. Было проведено исследование Y – среза кристалла LGS, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 3$ мкм. В экспериментальных исследованиях были использованы отражения от плоскостей (100), (200) и (300), которые обладают кратными межплоскостными расстояниями: $d_{(100)} = 7.0737$ Å, $d_{(200)} = 3.5368$ Å, $d_{(300)} = 2.3579$ Å. При одной и той же амплитуде ПАВ эффективность дифракции будет выше для меньшего межплоскостного расстояния, то есть в нашем случае наиболее эффективным будет процесс дифракции от плоскостей (300). С увеличением номера рефлекса увеличивается и глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл. На рис. 12 представлены зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения в Y – срез кристалла LGS

для отражений (100), (200), (300) в виде функции энергии рентгеновского излучения. Исследования были выполнены при энергии рентгеновского излучения E = 11 кэВ. При данной энергии максимальная глубина проникновения рентгеновского излучения составляет 1 мкм и соответствует геометрии дифракции на плоскостях (300). Это соответствует кинематической дифракции, но надо учитывать и сильное затухание ПАВ с длиной волны $\Lambda = 3$ мкм по глубине. Зависимость величины вертикальной компоненты вектора смещения от глубины кристалла, нормированной на длину волны ПАВ, рассчитанная для Y-среза кристалла LGS, представлена на рисунке 13.



Рис. 12. Зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения от энергии в Y – срез кристалла LGS для отражений (100), (200), и (300). Кружки соответствуют энергии E = 11000 эВ, использованной для исследования процесса дифракции на ПАВ.



Рис. 13. Зависимость распределения вертикальной компоненты вектора смещений, рассчитанной для распространения ПАВ вдоль оси *X* в *Y*-срезе кристалла LGS, по глубине кристалла.

На рис. 14 представлены результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на Y-срезе кристалла LGS, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 3$ мкм для ряда последовательных отражений. Резонансная частота возбуждения ПАВ составила f=780 МГц. Были измерены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от интенсивности входного высокочастотного сигнала на ВШП ($U = 0 \div 30$ В) и кривые качания акустически промодулированного кристалла. На рис. 14(а, б) представлены результаты процесса дифракции для отражения от плоскостей (100) при соответствующем значении межплоскостного расстояния $d_{(100)} = 7.0737$ Å и угла Брэгга $\Theta_B = 4.549^\circ$. В данном случае при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 30 В интенсивность первого дифракционного сателлита еще не достигает своего максимального значения, а интенсивность нулевого порядка дифракции превышает интенсивность первого дифракционного сателлита, что хорошо видно на зависимости интенсивности интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП. На

кривой качания рис. 14(b) можно наблюдать по два дифракционных сателлите с двух сторон от интенсивного брэгговского пика. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет $\partial \Theta_{mRC} = 0.0138^{\circ}$, что соответствует расчетному значению из выражения (3).

При уменьшении межплоскостного расстояния в два раза до $d_{(200)} = 3.5368$ Å при отражение (200) амплитуда ПАВ эффективно возрастает в два раза. Значение угла Брэгга для данного отражения составляет $\Theta_{B} = 9.145^{\circ}$. На рис. 14(в) представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП. При амплитуде входного сигнала U = 30 В интенсивность первого дифракционного сателлита достигает своего максимального значения и превышает интенсивность брэгговского пика. На кривой качания рис. 14(г), измеренной при амплитуде входного сигнала U = 30 B, можно наблюдать по 4 дифракционных сателлита с двух сторон от брэгговского пика. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет $\partial \Theta_{mRC} = 0.0067^{\circ}$. Уменьшение межплоскостного расстояния в три раза до $d_{(300)} = 2.3579$ Å при отражение (300) приводит к тому, что амплитуда акустической волны эффективно увеличивается в три раза по отношению к межплоскостного расстояния. На рис. 14(д) хорошо видно, что в области амплитуд входного высокочастотного сигнала на ВШП $U = 0 \div 30$ В интенсивности дифракционных сателлитов описываются функциями Бесселя соответствующих порядков. Брэгговский пик достигает минимального значения при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 27 В, а первый дифракционный сателлит достигает максимального значения при U = 18 В. Второй дифракционный сателлит достигает максимального значения при амплитуде входного сигнала U = 30 B. Измеренная при данной амплитуде входного сигнала кривая качания позволяет наблюдать по пять дифракционных сателлитов с двух сторон от брэгговского пика (рис. 14(е)). При U = 30 В интенсивности первых и вторых дифракционных сателлитов превышают интенсивность нулевого порядка дифракции. Угловая расходимость между $\partial \Theta_{mRC} = 0.0046^{\circ}$. дифракционными сателлитами составляет Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что уменьшение межплоскостного расстояния приводит к увеличению эффективности процесса дифракции и уменьшению угловой расходимости между дифракционными сателлитами. Уменьшение угловой расходимости между дифракционными сателлитами вызывает определенные сложности при проведении расчетов. На рисунке 14 помимо экспериментальных данных представлены результаты расчетов по формуле (6). Из сравнения результатов расчета с экспериментальными данными видно, что совпадение интенсивностей всех дифракционных сателлитов наблюдается при большой расходимости дифракционных сателлитов - рис. 14(а). При уменьшении расходимости совпадение обнаруживается только для дифракционных порядков, появившихся вследствие распространения $\Pi AB: \pm 1, \pm 2, \pm 3$.



Рис. 14. Дифракция рентгеновского излучения на Y-срезе кристалла LGS, промодулированного ПАВ с длиной волны Λ =3 мкм: (а, б) отражение (100), (в, г) отражение (200), (д, е) отражение (300). Энергия рентгеновского излучения E = 11000 эВ. Зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП были измерены при $U = 0 \div 30$ В, кружки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные значения. Кривые качания были измерены при U = 30 В.

7. Брэгговская дифракция рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах в сагиттальной геометрии

Схематично процесс брэгговской дифракции на акустически промодулированном кристалле представлен на рис. 15. В сагиттальной геометрии дифракции волновые вектора рентгеновских фотонов и ПАВ взаимно перпендикулярны, и ПАВ выступает в качестве дифракционной решетки нормального падения. То есть в данном случае дифракционная картина будет абсолютно одинакова для дифракции в области полного внешнего отражения и брэгговской дифракции на многослойных зеркалах и кристаллах. В случае дифракционной решетки нормального падения угловая расходимость между дифракционными порядками определяется как [2, 36]

$$\Delta \Theta \approx m \lambda / \Lambda ,$$

где *m* - номер дифракционного порядка, λ -длина волны рентгеновского излучения, Λ длина волны ПАВ. Из выражения (7) хорошо видно, что для хорошего углового разрешения между дифракционными порядками нужно использовать большие длины волн рентгеновского излучения и маленькие длины волн ПАВ. Следует учитывать, что в сагиттальной геометрии дифракции рис. 15 образец был установлен в вертикальной плоскости, что соответствует минимальной расходимости монохроматизированного рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение также дифрагирует в вертикальной плоскости.

Для исследования процесса дифракции в сагиттальной геометрии был использован У – срез кристалла LGS с отражением (200). В данном случае межплоскостное расстояние составляет $d_{(200)} = 3.5368$ Å. При используемой энергии рентгеновского излучения E = 8кэВ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.55$ Å) значение угла Брэгга составляет $\Theta_{B} = 12.658^{\circ}$. Для проведения дифракционных исследований рентгеновское излучение коллимировалось входной щелью 30×30 мкм² по горизонтали и вертикали, соответственно. Проекция пучка излучения на поверхность кристалла составляет соответственно 30 мкм по вертикали и 137 мкм по горизонтали. Длина волны ПАВ составляла $\Lambda = 3$ мкм и возбуждалась на резонансной частоте *f*=780 МГц. Апертура встречно штыревого преобразователя составляла $W = 60\Lambda = 180$ мкм. Соответственно по поверхности кристалла бежит пучок ПАВ шириной 180 мкм. В соответствии с выражением (7) в нашем случае угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет только $\Delta \Theta = 0.0029^{\circ}$. Для визуализации процесса дифракции была использована CCD камера PROSCAN с размером пикселя 0.65 мкм. Для того чтобы получить хорошее разрешение дифракционных порядков CCD камера была установлена на расстоянии 120 см от образца, что соответствует уже области дифракции Фраунгофера.

Обычно сагиттальная геометрия дифракции используется на источниках синхротронного излучения для визуализации акустического волнового поля ПАВ в области дифракции Френеля [8-13]. В данном случае можно определить амплитуды ПАВ, визуализировать снос потока акустической энергии и дифракционные явления в акустических пучках.



Рис. 15. Схема дифракции рентгеновского излучения на ПАВ в сагиттальной геометрии.

Существенно труднее исследовать процесс дифракции на ПАВ в области дифракции Фраунгофера, так как необходимо получить хорошее пространственное разрешение между дифракционными сателлитами. Ранее в работах [37-38] был исследован процесс дифракции на ультразвуковых сверхрешетках в сагиттальной геометрии с использованием фокусировки рентгеновского излучения с помощью параболических составных Ве преломляющих линз (CRL) [39-40]. Использование CRL позволяет в фокальной плоскости наблюдать дифракционные сателлиты. В работе [41] показано, что использование маленьких длин волн ПАВ позволяет на больших расстояниях с помощью ССО камеры наблюдать порядки дифракции. В нашем случае использование длины волны ПАВ $\Lambda = 3$ мкм и расстояние 120 см после акустически промодулированного кристалла позволили наблюдать дифракционные порядки и исследовать зависимость ИХ интенсивности от амплитуды входного высокочастотного сигнала на ВШП $U = 0 \div 20$ В. На рис. 16 представлены экспериментальные результаты исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на ультразвуковой сверхрешетке в сагиттальной геометрии дифракции. Дифракционные изображения представлены для амплитуд входного сигнала на ВШП U = 0 В (а), U = 5 В (б), U = 10 В (в), U = 15 В (г). Увеличение амплитуды входного сигнала приводит к увеличению количества дифракционных порядков. При больших амплитудах входного сигнала наблюдается существенное уменьшение интенсивности нулевого порядка дифракции. На рис. 16(г) при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 15 В можно наблюдать по три дифракционных порядка с двух сторон от нулевого брэгговского пика. На изображении можно увидеть частичное погасание нулевого порядка дифракции, что связано с большой горизонтальной проекций падающего рентгеновского излучения. Часть падающего пучка рентгеновского излучения не попадает на поверхность кристалла, по которой распространяется ПАВ. Соответственно погасание нулевого порядка наблюдается только в области распространения ПАВ. Расстояние между дифракционными порядками на картах распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности соответствует угловой расходимости $\Delta \Theta = 0.0029^{\circ}$, совпадающему с расчетным значением из выражения (7). На рис. 16(д. e) представлены экспериментальные зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП и от амплитуды ПАВ изависимости, полученные в результате прямого расчета дифракционного интеграла Френеля-Кирхгофа. Наблюдается хорошее совпадение результатов расчета И эксперимента за исключением того, что в расчете нулевой дифракционный порядок полностью погасает, в то время как в эксперименте это не наблюдается. Скорее всего, это различие связано с наличием дополнительной засветки матрицы в области нулевого дифракционного порядка отраженным от непромодулированной ПАВ части кристалла пучком, на фоне которой погасание незаметно.

Интенсивность дифракционных сателлитов соответствует максимуму дифракционных порядков. Зависимости интенсивностей также, как и в случае меридиональной геометрии дифракции описываются функциями Бесселя соответствующих порядков. При амплитуде входного сигнала U = 15 В интенсивность m = 1 порядка дифракции достигает максимального значения, что соответствует амплитуде ПАВ h=1.1 Å.

Таким образом, если для исследования процесса дифракции в меридиональной геометрии используется измерение кривых качания, то в сагиттальной геометрии дифракции для исследования процесса дифракции необходимо измерять дифракционные кривые. Сагиттальные геометрия накладывает серьезные ограничения, связанные с маленькими длинами волн ПАВ, большими расстояниями и требованием маленькой расходимости рентгеновских пучков.

122



Рис. 16. Дифракция рентгеновского излучения на Y-срезе кристалла LGS, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 3$ мкм в сагиттальной геометрии: (a) U = 0 B, (б) U = 5 B, (в) U = 10 B, (г) U = 15 B, (д) зависимость интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного сигнала на ВШП, (е) расчетная зависимость интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды ПАВ.

Заключение

Процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированных кристаллах имеет принципиальное значение как для исследования процесса распространения ПАВ в твердых телах, так и для создания систем управления пространственно-временной структурой рентгеновского излучения за счет возможности управления ПАВ.

Показано, что для исследования процесса дифракции рентгеновского излучения на ПАВ могут быть использованы различные условия дифракции: полное внешнее отражение, брэгговская дифракция на многослойных зеркалах и брэгговская дифракция на акустически промодулированных кристаллах. Для всех процессов дифракции характерно, что интенсивности дифракционных сателлитов в зависимости от амплитуды поверхностных акустических волн (амплитуда входного сигнала на ВШП) описываются функциями Бесселя.

Однако различные процессы дифракции обладают и различными особенностями. Так в условиях полного внешнего отражения существенное влияние на процесс дифракции оказывают энергия рентгеновского излучения и плотность материала подложки, которые определяют значение критического угла. Увеличение длины волны рентгеновского излучения и плотности материала подложки приводят к увеличению значения критического угла и расширяют угловую область существования дифракционных сателлитов.

В случае брэгговской дифракции на акустически промодулированных многослойных зеркалах рентгеновское излучение дифрагирует на равномерно промодулированных структурах. Для многослойных рентгеновских зеркал процесс дифракции практически не зависит от энергии рентгеновского излучения, но необходимо учитывать толщинные осцилляции вокруг брэгговского пика. В координатах $2\Theta - \Theta$ дифракционные порядки повторяют структуру кривой отражения многослойного зеркала, вокруг дифракционных порядков можно наблюдать и толщинные осцилляции.

В условиях брэгговской дифракции на акустически промодулированных кристаллах необходимо учитывать глубину проникновения рентгеновского излучения в кристалл. которая зависит от энергии рентгеновского излучения, и затухание ПАВ вглубь кристалла. Необходимо отметить, что в условиях меридиональной геометрии дифракции угловая расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания не зависит от длины волны рентгеновского излучения и определяется исключительно межплоскостным расстоянием и длиной волны ПАВ. В то же время интенсивность дифракционных сателлитов зависит от энергии рентгеновского излучения, которая определяет глубину проникновения рентгеновского излучения в кристалл. Особенно сильно это сказывается на краях поглощения. В кристаллах лантангаллиевого силиката данное влияние наблюдается на К-краях поглощения Ga и L-краях поглощения Ta. Также на процесс дифракции на последовательных отражениях сильно влияет межплоскостное расстояние. Показано, что в Y-срезе кристалла LGS увеличение номера рефлекса и соответствующее уменьшение межплоскостного расстояния приводит к увеличению эффективности дифракции за счет эффективного увеличения амплитуды ПАВ по отношению к межплоскостному расстоянию. С уменьшением межплоскостного расстояния увеличивается количество наблюдаемых дифракционных сателлитов на кривой качания при одной и той же амплитуде ПАВ,

В случае сагиттальной геометрии дифракции ПАВ выступает в качестве дифракционной решетки нормального падения. Показано, что в данном случае процесс дифракции не зависит от межплоскостного расстояния, а зависит от длины волны рентгеновского излучения и поверхностных акустических волн. Увеличением длины волны рентгеновского излучения и соответствующее уменьшение длины волны ПАВ позволяют увеличить угловую расходимость между дифракционными порядками. Также следует отметить, что реализация процесса сагиттальной дифракции требует хорошей монохроматизации рентгеновского излучения и минимальной расходимости рентгеновского излучения, что может быть реализовано только на источниках синхротронного излучения.

Так же продемонстрировано, что в условиях сильного поглощения рентгеновского излучения, моделирование дифракции с хорошей точностью может быть осуществлено с использованием достаточно простых выражений.

Литература

- [1] C. Campbell, Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Applications (Academic Press, San Diego, 1989).
- [2] E. Dieulesaint and D. Royer, Ondes Elastique dans les Solides (Masson, Paris, 1974).
- [3] W. J. Tanski and D. Wittels, Appl. Phys. Lett. 34, 537 (1979).
- [4] G. Eberharter and H. P. Feuerbaum, Appl. Phys. Lett. 37, 698 (1980).
- [5] H. Bahadur and R. Parshad, Scan. Electron Microsc. 1, 509 (1980).
- [6] D. V. Roshchupkin and M. Brunel, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 41, 512 (1994).
- [7] D. V. Roshchupkin, M. Brunel, R. Tucoulou, E. Bigler, and N. G. Sorokin, Appl. Phys. Lett. 64, 164 (1994).
- [8] H. Cerva and W. Graeff, Contrast investigation of surface acoustic waves by stroboscopic topography, Phys. Status Solidi (a), vol. 82, pp. 35-45, 1984.
- [9] R. W. Whatmore, P. A. Goddard, B.K. Tanner, and G. F. Clark, Direct imaging of traveling Rayleigh waves by stroboscopic X-ray topography, Nature, vol. 299, pp. 44-46, 1982.
- [10] A. Zarka, B. Capelle, M. Pilard, J. Schwartzel, J. Detaint, and M. Solal, An analysis of the S. A. W. displacement in quartz and lithium niobate by X-ray topography, in Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp., 1994, pp. 315-322.
- [11] E. Zolotoyabko, D. Shilo, W. Sauer, E. Pernot, and J. Baruchel, Visualization of 10 μm surface acoustic waves by stroboscopiv X-ray topography, Appl. Phys. Lett., vol. 73, pp. 2278-2280, 1998.
- [12] D. V. Roshchupkin, E. D. Roshchupkina, and D. V. Irzhak, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **52**, 2081 (2005).
- [13] Dmitry Roshchupkin, Luc Ortega, Anatolii Snigirev, and Iraida Snigireva, X-ray imaging of the surface acoustic wave propagation in La₃Ga₅SiO₁₄ crystal, Appl. Phys. Lett. (2013) 103 154101(3).
- [14] Dmitry Roshchupkin, Luc Ortega, Ivo Zizak, Olga Plotitcyna, Viktor Matveev, Oleg Kononenko, Evgenii Emelin, Alexei Erko, Kurbangali Tynyshtykbayev, Dmitry Irzhak, and Zinetula Insepov, Surface acoustic wave propagation in graphene film, Journal of Applied Physics (2015) 118 104901(5).
- [15] A. V. Andreev, Y. V. Ponomarev, A. A. Smolin, Diffraction of X-ray by surface acoustic waves, Sov. Tech. Phys. Lett. (1988) 14 550-552.
- [16] D.V. Roshchupkin, M. Brunel, F. de Bergevin, A.I. Erko, X-ray space modulation by diffraction on an ultrasonic superlattice, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (1992) B72 471-476.
- [17] D.V. Roshchupkin, I.A. Schelokov, R. Tucoulou, M. Brunel, Space-time modulation of an x-ray beam by ultrasonic superlattice, IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control (1995) 42(1) 127-134.
- [18] A.I. Erko, D.V. Roshchupkin, A.A. Snigirev, A.M. Smolovich, A.Yu. Nikulin, G.V. Vereshchagin, X-ray diffraction on a multilayer structure modulated by surface acoustic waves, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (1989) A282 634-637.
- [19] D.V. Roshchupkin, I.A. Schelokov, R. Tucoulou, M. Brunel, X-ray diffraction on a multilayer mirror modulated by surface acoustic waves, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (1997) B129 414-418.
- [20] W. Sauer, T.H. Metzger, A.G.C. Haubrich, S. Manus, A. Wixforth, J. Peisl, A. Mazuelasw, J. Hartwig, J. Baruchel, Appl. Phys. Lett. 75, 1709 (1999).
- [21] R. Tucoulou, R. Pascal, M. Brunel, O. Mathon, D.V. Roshchupkin, I.A. Schelokov, E. Cattan, D. Remiens, J. Appl. Crystallogr. 33, 1019 (2000).
- [22] R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon, D. Roshchupkin, Phys. Rev. B 64, 134108 (2001).

- [23] Roshchupkin D.V., Irzhak D.V., Tucoulou R., Buzanov O.A., X-ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave, J. Appl. Phys. (2003) 94 6692-6696.
- [24] Schelokov I.A., Roshchupkin D.V., Irzhak D.V., Tucoulou R., Dynamical theory for calculation of X-ray spectra from crystals modulated by surface acoustic waves, Journal of Applied Crystallography (2004) 37 52-61.
- [25] Tucoulou R., Mathon O., Ferrero C., Mocella V., Roshchupkin D.V., Kumon R.E., Investigation of surface acoustic wave fields in silicon crystals by X-ray diffraction: A dynamical theory approach, J. Appl. Phys. (2005) 97 113505(5).
- [26] https://www1.aps.anl.gov/Science/Scientific-Software/XOP
- [27] Tucoulou R., Brunel M., Roshchupkin D.V., Schelokov I.A., One and two dimensional space scanning of x-ray beams by diffraction on surface acoustic waves: Application to xray imaging, Rev. Sci. Instrum. (1998) 69(7) 2704-2707.
- [28] Roshchupkin D.V., Brunel M., Time modulation of an X-ray beam by surface acoustic waves, Rev. Sci. Instrum. (1993) 64(2) 379-382.
- [29] J. Dong, J. Qi, R. Miao, X-ray diffraction effect from surface acoustic waves traveling on a deposited multilayer, Applied optics (2010) 49(11) pp. 2054-2058.
- [30] Tucoulou R., Roshchupkin D.V., Schelokov I.A., Brunel M., Ortega L., Ziegler E., Lingham M., Mouget C., Douillet S., High frequency electro-acoustic chopper for synchrotron radiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (1997) B132 207-213.
- [31] Tucoulou R., Roshchupkin D.V., Mathon O., Schelokov I.A., Brunel M., Ziegler E., Morawe C., High-frequency x-ray beam chopper based on diffraction by surface acoustic waves, J. Synchrotron Rad. (1998) 5 1357-1362.
- [32] Tucoulou R., Brunel M., Mouget C., Roshchupkin D.V., Schelokov I.A., Electro-acoustic modulator for x-ray based digital data transmission, The European Physical Journal Applied Physics (1999) 6 331-333.
- [33] Roshchupkin D.V., Erko A.I., Ortega L., Irzhak D.V., X-ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal, Applied Physics A (2009) 94 477-484.
- [34] Punegov V.I., Nesterets Y.I., Roshchupkin D.V., Coherent and diffuse X-ray scattering in crystals modulated by a surface acoustic wave, Journal of Applied Crystallography (2010) 43 520-530.
- [35] D. Irzhak and D. Roshchupkin, X-ray diffraction on the X-cut of a Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ single crystal modulated by a surface acoustic wave, J. Appl. Phys. (2014) 116 244903(5).
- [36] Amnon Yariv and Pochi Yeh, Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1984).
- [37] D. Roshchupkin, D. Irzhak, A. Snigirev, I. Snigireva, L. Ortega, and A. Sergeev, Diffraction of a focused x-ray beam from La₃Ga₅SiO₁₄ crystal modulated by surface acoustic waves, J. Appl. Phys. (2011) **110** 124902(6).
- [38] Simone Vadilonga, Ivo Zizak, Dmitry Roshchupkin, Andrei Pietsiuk, Igor Dolbnya, Kawal Sawhney, and Alexei Erko. Pulse picker for synchrotron radiation driven by surface acoustic wave, Optics Letters (2017) Vol. 42, <u>Issue 10</u>, pp. 1915-1918.
- [39] B. Lengeler, C. G. Schroer, M. Richwin, J. Tummler, M. Drakopoulos, A.Snigirev, and I. Snigireva, A microscope for hard x rays based on parabolic compound refractive lenses, Appl. Phys. Lett. 74, 3924 (1999).
- [40] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, and B. Lengeler, A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays, Nature (London) 384, 49 (1996).
- [41] Simone Vadilonga, Ivo Zizak, Dmitry Roshchupkin, Emelin Evgenii, Andrei Petsiuk, W Leitenberger, A Erko, Observation of sagittal X-ray diffraction by surface acoustic waves in Bragg geometry, J. Appl. Cryst. (2017) 50(2) 525–530.

Ионно-пучковые методы исследования материалов

ИОННО-ПУЧКОВАЯ ДИАГНОСТИКА СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИАЛАХ

В.К. Егоров, Е.В. Егоров

Обсуждаются экспериментальные и аналитические возможности комплекса ионнопучковых методов исследования материалов для количественного определения содержания в них легких элементов. Дана общая и аналитическая характеристика методов ионнопучковой диагностики и указаны важнейшие сферы ее применения. Представлен перечень необходимого аппаратурного обеспечения и обсуждены особенности процедуры пробоподготовки. Отдельное внимание уделено проблеме востребовательности методов ионнопучкового анализа и степени их эффективности при определении содержания легких элементов в материальных объектов.

введение

Методы ионно-пучковой диагностики материалов широко используется в экспериментальной и аналитической практике зарубежных ученых [1] и почти не представлены в работах Российских исследователей. Такое положение дел связано, с одной стороны, с крайне низким уровнем оснащенности отечественных лабораторий высокоэнергетической ионно-пучковой техникой, и в частности, электростатическими генераторами Ван де Грааффа, а с другой – отсутствием школы ионно-пучковой диагностики материальных объектов. Несмотря на то, что еще в СССР было издано несколько прекрасных монографий и руководств по ионно-пучковому анализу, как отечественных [2-7], так и зарубежных ученых [8,9], в нашей стране ионно-пучковая диагностика материалов не превратилась в высоковостребованную аналитическую процедуру. Этот факт является весьма удручающим, поскольку базовый метод ионно-пучкового анализа материалов – резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионных пучков на ядрах атомов изучаемых объектов является единственным абсолютным инструментальным методом, т.е. методом, не требующим эталонов, стандартов или образцов сравнения, с помощью которых возможно получать количественные результаты, опираясь на первые принципы [10]. Спектры РОР, получаемые из эксперимента, практически полностью описываются на основании известной формулы Резерфорда, отражающей электростатическое взаимодействие налетающего иона и ядра рассеивающего атома, и формулы Бора, учитывающей торможение ионов в результате их взаимодействия с электронной подсистемой диагностируемого материала [8,10], а так же экспериментальных данных по торможению ионов и нерезерфордовскому рассеянию [11]. Аппроксимация спектров РОР может быть выполнена вручную, как это, например, описано в работе [5]. Однако в настоящее время подобная процедура выполняется с помощью компьютерных интерактивных программ, позволяющих учитывать как элементную многокомпонентность тестируемых проб, так и вариацию содержания элементов по толщине мишени [12]. Вообще главной задачей ионно-пучкового анализа материалов является определение элементного состава изучаемого объекта и построение элементных концентрационных профилей по его толшине. Метод резерфордовского обратного рассеяния позволяет проводить многоэлементный анализ и фиксировать наличие в материале любых элементов от лития до урана с разрешением по глубине до 2 нм. Однако чувствительность этого метода весьма ограничена. Пределы обнаружения примесных элементов в материалах при использовании РОР измерений, как правило, не опускаются ниже 0.1 ат.%. Этот существенный недостаток легко компенсируется параллельным использованием регистрации выхода рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой в результате взаимодействия высокоэнергетических ионных пучков с электронной подсистемой изучаемого объекта. Данный метод ионно-пучковой диагностики непосредственно не является количественным методом элементного анализа материалов, поскольку интенсивность выхода рентгенофлуоресценции конкретных характеристических линий помимо концентрации атомов в веществе зависит, как от их взаимного влияния (матричный эффект), так и от фактора поглощения соответствующих характеристических излучений в материале. В итоге, например, интенсивность выхода флуоресценции линий FKα при диагностике материала CaF_2 будет отражать содержание атомов фтора в поверхностном слое толщиной 150 нм, а интенсивность выхода линии СаКα будет характеризовать слой толщиной около 1 мкм. (Последний фактор может быть подавлен за счет использования плоского рентгеновского волновода-резонатора, концентрирующего рентгенофлуоресцентный выход в условиях ионно-пучкового возбуждения только из поверхностного слоя диагностируемого объекта толщиной 3-5 нм [13].) Чувствительность рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) при ионном возбуждении существенно превышает возможности РФА измерений в условиях применения в качестве возбуждающего фактора рентгеновское, электронное и гамма излучение [14]. Этот факт связан с различием механизмов возбуждения рентгенофлуоресценции. Важным преимуществом возбуждения выхода рентгенофлуоресценции ионными пучками в сравнении с использованием потоков электронов, широко применяющимися в микрозондовых исследованиях, является значительное снижение фоновой составляющей ввиду уменьшения выхода интенсивности тормозного излучения. Применение метода РФА при ионном возбуждении в тандеме с резерфордовским обратным рассеянием позволяет решать большинство задач элементной диагностики многослойных и диффузионных материальных структур на глубину до 10-15 микрометров, а также выполнять эффективный элементный анализ сухих остатков жидкостей, осажденных и высушенных на сверхлегких подложках, например, на Ве полированных пластинах.

В качестве интересных и полезных дополнений к методам РОР и РФА при ионном возбуждении могут использоваться резонансные и пороговые ядерные реакции [11], а также метод ядер отдачи [15], который по существу является обратным к резерфордовскому обратному рассеянию. Ядерные реакции могут быть эффективно использованы для индивидуального элементного анализа и глубинного концентрационного профилирования с использованием определенных изотопов. Такие измерения позволяют получать данные по относительному содержанию изотопа по толщине изучаемого объекта. Эти данные становятся количественными при параллельном использовании сведений, полученных методом РОР. Методы диагностики, использующие ядерные реакции, являются достаточно трудоемкими и времязатратными, однако в ряде случаев они оказываются незаменимыми. Например, при диагностике железо-никелевых сплавов метод РОР не различает атомы Fe и Ni вследствие близости сечений рассеяния быстрых ионов на ядрах этих атомов. Подключение РФА измерений позволяет лишь дать оценку соотношения интегрального содержания атомов железа и никеля в образце, а проведение дополнительных измерений с использованием ядерной реакции Ni⁵⁸(p,γ)Cu⁵⁹ дает возможность зарегистрировать профиль относительного содержания никеля по глубине железо-никелевой мишени. Резонансные реакции имеют еще одно важное практическое значение. Они используются для точной калибровки энергии ионных потоков, генерируемых ускорителями заряженных частиц [16].

Метод ядер отдачи принципиально может быть использован для концентрационной диагностики и концентрационного профилирования содержания по глубине всех элементов [15]. Однако обычно он применяется для анализа содержания атомов водорода в материалах, поскольку анализ содержания тяжелых элементов требует ионных пучков со сверхвысокими энергиями. В основе метода лежит механизм упругого рассеяния ионов зондирующего потока на ядрах атомов изучаемого материала. Однако в отличие от метода РОР в нем регистрируются не рассеянные ионы, а ядра атомов, выбитых из мишени. Анализ содержания атомов водорода осуществляется в условиях использования зондирующего потока ионов гелия с энергией более полутора мегаэлектронвольт. В стандартной измерительной геометрии перед детектором, регистрирующим ионы, устанавливается майларовая фольга, полностью поглощающая поток рассеянных ионов гелия, но пропускающая, вследствие меньшего торможения, поток выбитых ионизированных атомов водорода (протонов). Метод позволяет отделить содержание водорода в адсорбированном слое, от его наличия в истинно поверхностном слое исследуемого материала, и диагностировать концентрационный профиль содержания этих атомов в слое толщиной 1-2 мкм с разрешением около 50 нм и пределами обнаружения на уровне 0.1 ат.%. Специальные экспериментальные ухищрения позволяют снизить этот предел до 0.001 ат.% [17], но при этом резко повышается длительность и стоимость измерений.

Специфическое место в ионно-пучковом анализе занимает метод каналирования ионных пучков в материалах [7,8,18]. Метод применим в условиях наличия высокого структурного совершенства изучаемых объектов. Суть метода состоит в проведении измерений резерфордовского обратного рассеяния, РФА при ионном возбуждении, ионолюминесценции, а также регистрации выхода продуктов ядерных реакций в условиях ориентации монокристаллов или истинно эпитаксиальных структур своими кристаллографическими осями или кристаллографическими плоскостями вдоль направления распространения диагностирующего ионного потока. В зависимости от выбора такой ориентации каналирование ионов может быть осевым или плоскостным. В условиях каналирования существенно снижается интенсивность взаимодействия ионного потока с ядрами атомов, составляющих монокристаллическую мишень, и их внутренними электронными оболочками. В результате резко понижается выход ионов, претерпевших резерфордовское обратное рассеяние, выход продуктов ядерных реакций и характеристического рентгеновского излучения. В то же время в условиях каналирования ионов наблюдается резкое увеличение интенсивности ионолюминесценции. Несмотря на некоторое расширение возможностей элементной диагностики, каналирование ионов в значительной степени является методом структурного анализа материалов. Этот метод предоставляет возможность непосредственной диагностики монокристалличности и эпитаксиальности изучаемых объектов. В специальных условиях метод позволяет определять структурные положения примесных атомов, типы и распределения дислокаций в структурах, двойникование в кристаллах, а также структурно-кинетические явления [19]. С точки зрения элементной диагностики метод эффективен для анализа состава поликристаллических и аморфных тонких пленок на монокристаллических объектах, особенно при наличии в таких пленках легких элементов. Вообще в практике количественного анализа содержания в материалах легких элементов все методы ионно-пучкового анализа, так или иначе, вносят свой вклад в повышение эффективности этого анализа.

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ИОННО-ПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Количественная ионно-пучковая элементная диагностика материалов в основном опирается на данные POP измерений, поскольку рассеяние ионов достаточно точно описывается моделью упругого взаимодействия с ядрами атомов, составляющих исследуемый объект, а их энергетические потери – моделью неупругого взаимодействия с электронной подсистемой этого объекта. На рисунке 1 представлена схема упругого столкновения быстрого иона массой M₁ и энергией E₀ с ядром покоящегося атома массой M₂, которая показывает результат этого взаимодействия. Перераспределение энергии определяется так называемым кинематическим фактором [8]:



Рисунок 1. Схема упругого столкновения иона массой M_1 с энергией E_0 с ядром покоящегося атома массой M_2 .

В соответствии с законом сохранения энергии, покоившийся атом получает энергию E_2 , которая является разницей между начальной и конечной энергией иона. Анализ этой формулы показывает, что наибольшей потерей энергии характеризуется тот ион, который испытал рассеяние на максимально возможный угол θ . Сравнение кинематических факторов для элементов с разной массой ядер в соответствие с выражением: $\Delta E_1 = E_0(K_{M2}-K_{M1})$ показывает, что в случае максимальных углов рассеяния наблюдается и максимальная разница в энергии ΔE_1 для рассеянных ионов, а, следовательно и максимально возможное разрешение по массам. Именно поэтому метод получил название обратного резерфордовского рассеяния. Кроме разрешения по массам атомов, составляющих исследуемый материал, существенную аналитическую роль играет величина фиксируемого сигнала, соответствующего значению содержания этих атомов. Величина этого сигнала в первую очередь определяется фактором среднего дифференциального сечения рассеяния энергиче-

ских ионов σ₁ на ядрах атомов материала, описываемо формулой Резерфорда для упруго (в данном случае – электростатически) взаимодействующих объектов [5]:

$$\sigma_{R} = \left(\frac{Z_{1}Z_{2}e^{2}}{2E_{0}\sin\theta}\right)^{2}F(M_{1}, M_{2}, \theta)$$
(2)

где е – заряд электрона, Z_1 и E_0 – заряд и энергия налетающего иона, Z_2 – заряд ядра рассеивающего атома, а функция $F(M_1,M_2,\theta)$ представляет собой поправочный фактор, слабозависящий от массы ядра рассеивающего атома. Анализ формулы Резерфорда показывает, что сечение рассеяние для легких атомов (т.е. атомов с малой величиной заряда ядра Z_2) оказывается много ниже в сравнении с сечением рассеяния ионов на тяжелых ядрах. Следовательно, можно ожидать, что РОР диагностика элементов ряда Li, Be, B, C, N, O и F будет не эффективной. Однако природа преподнесла этим измерениям замечательный подарок в форме так называемого нерезерфордовского вклада в рассеяние, связанно с наличием ядерного взаимодействия между налетающим ионом и рассеивающим ядром [20].



Рисунок 2. Теоретическая и экспериментальная зависимости сечения рассеяния потока ионов водорода для угла рассеяния 160° на ядрах атомов 12 С от энергии налетающих ионов. $\sigma_R = \sigma_R \cdot F(M_1, M_2, \theta)$. Значение функции $F(M_1, M_2, \theta)$ близко к единице.

На рисунке 2 показаны расчетная и экспериментальная зависимости сечения рассеяния ионов водорода на ядре атома ⁶C¹², соответствующая формуле Резерфорда и полученная из реальных измерений для угла рассеяния $\theta = 160^{\circ}$ в широком энергетическом интервале. Приведенные экспериментальные данные показывают, что использование фактора наличия нерезерфордовского вклада в эффект обратного рассеяния протонов на ядрах атомов углерода существенно повышает аналитическую чувствительность при диагностике углеродосодержащих материалов. (Следует заметить, что в указанном энергетическом интервале нерезерфордовский вклад в рассеяние потоков ионов гелия на ядрах атомов всего элементного ряда не выходит за рамки статистической погрешности при использовании в расчетах формулы Резерфорда). В современных программах аппроксимации спектров обратного рассеяния ионов нерезерфордовский вклад учтен для широкого энергетического интервала [21]. Использование эффекта нерезерфордовского вклада в рассеяние потоков ионов водорода является важным фактором, содействующим количественному анализу присутствия легких элементов в материале и определению концентрационных профилей их содержания по толщине изучаемой мишени. Свой весьма эффективный вклад в этот анализ вносят и рентгенофлуоресцентные исследования, выполняемые при ионном возбуждении выхода рентгеновской характеристической радиации.



Рисунок 3. Сечение возбуждения рентгенофлуоресценции пучком протонов различных энергий [22].

На рисунке 3 приведены экспериментальные данные, полученные для сечения возбуждения характеристической рентгеновской флуоресценции в условиях использования пучка протонов различной энергии [22]. Обращает на себя внимание относительно высокое значение этого параметра для возбуждения флуоресценции легких элементов, особенно при использовании протонных пучков с энергией 0.5-2.0 МэВ. Представленные данные показывают, что при использовании, например, пучка протонов с энергией 1 МэВ, сечения возбуждения рентгенофлуоресценции линии УКа и ВеКа отличаются на 5 порядков. К сожалению, имеются ограничения, не позволяющие в полной мере воспользоваться фактором высокой эффективности возбуждения выхода рентгенофлуоресценции легких элементов высокоэнергетическими протонными пучками вследствие некоторых трудностей, возникающих при детектировании мягкого рентгеновского излучения. Эти трудности связаны с поглощением излучения окном рентгеновского детектора. На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии, полученные для стандартных рентгеновских детекторов, укомплектованных разными типами входных окон [23]. При использовании детектора с толщиной активной зоны 500 мкм относительная эффективность регистрации линий ҮКа (Е=14.96 кэВ) приблизительно будет соответствовать 100%, в то время как линия ВеКа (Е=0.11 кэВ) может быть зарегистрирована лишь в условиях применения полимерного высокопрочного окна «С1» с относительной эффективностью около 1%. В целом аналитическая эффективность ионно-пучковой диагностики методом РФА при ионном возбуждении для регистрации наличия атомов Ве будет на 3 порядка выше в сравнении с фактом присутствия в материале атомов иттрия. В то же время необходимо отметить, что ионно-пучковые комплексы, в том числе и УНУ №45, ионно-пучковый аналитический комплекс Сокол-3, обслуживаемый авторами этой работы, как правило, оснащены детекторами рентгеновского излучения с Ве окном толщиной 8 мкм. В этом случае возможности РФА диагностики в условиях ионно-пучкового возбуждения с низкоэнергетической стороны ограничены регистрацией лишь присутствия атомов кислорода в изучаемом объекте. С подобными детекторами метод позволяет диагностировать присутствие атомов фтора в материале на уровне не хуже 1 ppm [24].



Рисунок 4. Функции зависимости эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии рентгеновскими детекторами, снабженными разными типами входных окон [23].

Определенные диагностические возможности для регистрации наличия в материале атомов легких элементов предоставляют резонансные и пороговые ядерные реакции. В таблице 1, компилированной из целого ряда изданий [25], приведены параметры резонансных ядерных реакций, которые используются для диагностики легких элементов в материалах с помощью протонных пучков с энергией менее 2 МэВ. В таблице указаны энергии резонансов, их ширина, сечения возбуждения реакций и некоторые относительные данные по пределам обнаружения изотопов атомов, участвующих в реакциях [26]. Данные по пределам обнаружения достаточно условны. Они соответствуют условиям объемного равномерного содержания примеси, отсутствию мешающих факторов, а также средним дозовым характеристикам и определенной геометрии регистрации выхода продуктов реакций. Поэтому реальные данные в конкретных случаях могут отличаться от величин, указанных в таблице, на порядок, как в одну, так и в другую сторону.

Для реализации методов ионно-пучковой диагностики материалов, необходимо наличие источника ионных пучков, с энергией 1-2 МэВ, вакуумная система с безмаслянной откачкой с величиной разряжения на уровне 10⁻⁶ торр (0.7·10⁻³ Па), аналитический магнит со щелевой структурой, позволяющей формировать квазимоноэнергетический ионный пучок и экспериментальную камеру, оснащенную системой регистрации полного числа рассеянных ионов и набор детектирующих устройств для фиксирования спектров POP и ядер отдачи, продуктов ядерных реакций и выхода характеристической рентгеновской радиации. Примером такой установки для ионно-пучковых аналитических измерений является комплекс Сокол-3, установленный в ИПТМ РАН и зарегистрированный в качестве Российской уникальной научной установки как УНУ №45 [27]. В качестве источника ионов Н⁺ и Не⁺ комплекс располагает электростатическим генератором Ван де Грааффа горизонтального типа с максимальной генерируемой энергией ионных пучков 2.0 МэВ [28]. Для проведения измерений комплекс оснащен экспериментальной камерой с вакуумным гониометром, снабженным полосковым образцедержателем, и набором детектирующих устройств.



Рисунок 5. Схематическое изображение камеры резерфордовского обратного рассеяния ионов УНУ Сокол-3, располагающий двухдетекторной системой сбора информации ионного рассеяния и регистратором выхода рентгенофлуоресценции при ионном возбуждении.

На рисунке 5 представлено схематическое изображение камеры и системы устройств регистрации и управления. Образцедержатель изолирован от корпуса гониометра, что позволяет фиксировать суммарный заряд потока ионов, рассеянных исследуемой мишенью в процессе экспериментальной экспозиции. Для предотвращения ошибок, связанных с выходом электронов, выбиваемых ионным потоком из мишени, перед интегратором установлен резистор, позволяющий поддерживать на образце избыточный положительный потенциал порядка 100 вольт. В камере имеются два детектора, фиксирующих выход рассеянных ионов, установленные под углами к направлению распространения исходного ионного потока θ_1 =160° и θ_2 =120°. Там же расположен детектор рентгеновского излучения, снабженный разрезным коллиматором с магнитной ловушкой, обеспечивающим защиту детектора от рассеянных ионов (рис. 6). Этот детектор установлен по отношению к направлению распространения исходных ионных потоков под углом θ_3 =90°.





Использование двухдетекторной регистрации рассеянных ионов в параллельном режиме имеет важное аналитическое значение, поскольку в этом случае реальный концентрационный профиль распределения элементов по толщине мишени будет охарактеризован двумя независимыми спектрами POP, полученными в условиях, отличающихся только углом рассеяния ионов. Использование двухдетекторной схемы регистрации спектров обратного рассеяния позволяет полностью избежать интерпретационных ошибок при расшифровке глубинных профилей распределения элементов в материалах. Пример использования двухдетекторной системы регистрации рассеянных ионов показан на рисунке 7. Совместная обработка спектров POP, показанных на этом рисунке, позволила определить толщину алюминиевого покрытия с предельно возможной точностью 284±3 нм. Толщина переходного слоя Al-SiO₂ оценивается не превышающей 10 нм. Конечно, в данном случае ввиду относительной простоты элементного концентрационного профиля по толщине мишени использование двухдетекторной системы регистрации может показаться избыточным, лишь несколько повышающим точность определения толщины покрытия. Однако в случаях изучения градиентных покрытий, а также диффузионных и имплантационных профилей, использование такой системы оказывается более чем оправданным.



Рисунок 7. Экспериментальные и теоретические спектры РОР He^+ ($E_0=1.5$ МэВ) для отожженной пленочной структуры Al/SiO₂/Si. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал. Стрелки соответствует энергия рассеяния ионов He^+ на ядрах атомов Al на поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обзор возможностей экспериментальных исследований материалов, содержащих легкие элементы методами ионно-пучковой диагностики, целесообразно начать с данных, полученных для чисто углеродных материалов.



Рисунок 8. Спектры РОР Н⁺ алмаза (1) и стеклоуглерода (2). Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

На рисунке 8 показаны экспериментальные спектры РОР потока ионов водорода с энергией 1.557 МэВ, полученные для углеродной мишени, и монокристалла алмаза в положении случайной ориентации относительно направления распространения ионного потока. Спектры имеют практически идентичное очертание, но значительно отличающийся выход рассеяния. Это различие является прямым следствием более высокой атомной плотности в структуре алмаза. Аппроксимация представленных спектров с использованием интерактивной компьютерной программы RUMPP, которая является модернизированной версией программы RUMP [29], позволила определить атомную плотность для алмазной структуры как N=1.76·10²³ at/cm³ (n=3.1·10¹⁴ at/cm²), а для углеродной структуры N=1.13·10²³ at/cm³ (n=2.3·10¹⁴ at/cm²). Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, ожидаемыми на основании знания величин параметров элементарных ячеек для этих структур (для алмаза a=0.357 нм; для углерода a=0.246 нм, c=0.671 нм [30]). Наличие высокого структурного совершенства у образца кристаллического алмазного образца позволило выполнить его исследования методом осевого каналирования ионов.



Рисунок 9. Спектры РОР ионов He^+ (а) и H^+ (б) для случайной ориентации пластины алмаза (1) относительно потока ионов и в условиях их каналирования вдоль оси (100) (2).

На рисунке 9 представлены спектры РОР потоков ионов гелия и водорода для монокристаллической алмазной пластины, полученные в условиях ее случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков и при каналировании этих потоков вдоль кристаллографической оси [100]. Уровень совершенства кристаллической решетки принято характеризовать параметром χ_{min} , который рассчитывается теоретически на основе оценки размера сечения области каналирования для идеального атомного упорядочения в структуре, и экспериментально, на основе соотношения интенсивностей выхода рассеяния для условий каналирования и случайно ориентации кристалла. Структура алмаза характеризуется весьма плотной упаковкой и теоретическое значение χ_{min} для нее равно 0.093 (для сравнения можно указать, что для кремния этот параметр равен 0.031). Спектры POP, представленные на рисунке 9, характеризуются значением $\chi_{min}=0.24$. Пик на спектре каналирования ионов гелия в районе 220 канала связан с рассеянием на атомах углерода, находящихся на поверхности алмазной пластины. На поверхности пластины имеется пленка окиси углерода SiO₂ толщиной 3 нм. В объеме алмазной структуры содержатся атомы Fe и Ni в количестве 0.2 ат.% (суммарно) и атомы W в количестве около 0.01 ат.%. Наличие этих атомов в структуре алмаза связано с технологией их синтеза. Их наличие в структуре является фактором недостаточного структурного совершенства синтетических алмазов относительно больших размеров. Интересным представляется изменение интенсивности выхода рассеяния ионов водорода в условиях осевого каналирования. С одной стороны, эти измерения позволяют оценивать изменение структурного совершенства по глубине кристалла. С другой стороны, на основе этих данных можно оценить глубину, на которой происходит деканалирование пучка. На основании спектра POP, показанного на рисунке 9б, можно утверждать, что глубина деканалирования для данного образца составляет 4.5 мкм, причем на глубине около 3 мкм имеют место быть какие-то структурные аномалии.

Кроме изучения истинно алмазных структур, определенный академический и практический интерес вызывает исследование особенностей углеродных пленок, осаждаемых в вакууме на различные подложки. На рисунке 10 представлены спектры РОР потоков ионов гелия, полученные для углеродных пленок, осажденных на чисто кремниевую подложку и подложку с пленкой оксида на поверхности (в детали технологии осаждения нас не посвящали). Аппроксимация этих спектров показала, что при осаждении на чистую кремниевую подложку формируется углеродоподобная структура, но по мере увеличения толщины в ней появляются фрагменты алмазоподобных связей, в то время как осаждение на оксидный подслой сразу формирует зоны ближнего порядка с алмазоподобными связями. Это следует из получаемых на основе аппроксимации сведений о величине атомной плотности и ее изменению по толщине покрытия. Более детальные освидетельствования могли бы быть получены в результате рассеяния потоков ионов водорода вследствие наличия в рассеянии нерезерфордовского вклада. Однако такие исследования надо проводить в условиях скользящего падения тестирующего потока, с захватом большой площади исследуемого материала, но уверенность в однородности исследованных пленок, к сожалению, отсутствовала.



Рисунок 10. Спектры РОР потоков ионов He^+ (E_0 =1.5 МэВ) в образцах пленок атомов углерода осажденных на чистую Si подложку (а) и со слоем окисла (б). Энергетическая цена канала 3.7 кэВ/канал.

Некоторый интерес вызывает у исследователей изучение свойств графена. Как известно, окись углерода в нормальных условиях представляется газообразной фазой. В то же время окись графена является твердым веществом. На рисунке 11 представлен спектр POP потока ионов водорода на пленке окиси графена, осажденной на полированную Ве подложку. В пленке обнаружено некоторое количество атомов Na и Ca. Интенсивный пик в области трехсотых каналов связан с фактором нерезерфордовского обратного рассеяния на ядрах атомов Be, который демонстрирует резкую энергетическую зависимость. Фоновая составляющая в высоких каналах связана с наличием ядерной реакции ⁹Be(p,α)⁶Li и выходом высокоэнергетических альфа-частиц.



Рисунок 11. Экспериментальный и теоретический спектры РОР потока ионов H⁺ на пленке окиси графена, осажденной на Ве подложку в гидротермальных условиях. Стрелками отмечены значения энергий, соответствующих рассеянию на ядрах атомов, находящихся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Интересным является также изучение элементного состава различных покрытий на сапфире. На рисунке 12 представлены экспериментальные и теоретические спектры POP потока ионов H⁺ на пленке гетерогенного состава, нанесенной на сапфировую подложку. В данном случае вследствие близости сечений рассеяния на ядрах кремния и алюминия, использование спектров, зарегистрированных обоими детекторами, оказалось абсолютно необходимым. В результате согласованной аппроксимации обоих спектров удалось подобрать трехслойную модель, достаточно хорошо аппроксимирующую оба спектра. Параметры модели представлены на врезке рисунка.



Рисунок 12. Экспериментальные и теоретические спектры РОР ионов H⁺ на образце с гетерогенным покрытием (Si, C, O)/Al₂O₃, полученные для двух углов рассеяния. Показан каждый третий канал. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Не менее интересными представляются наши исследования монокристаллов карбида кремния, выращенных методом Лели [31]. Нами были изучены прозрачные монокристал-

лические пластины SiC площадью 1 см² и толщиной 0.8 мм. На рисунке 13 представлены спектры РОР потоков ионов гелия и водорода для одной из проанализированных монокристаллических пластин SiC в положении ее случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков и в условиях их каналирования вдоль гексагональной оси структуры этого кристалла. Рентгеновские исследования данного образца показали, что для него характерен гексагональный политип 6Н с параметрами элементарной ячейки а=0.308 нм, с=1.517 нм [32]. Наличие эффекта осевого каналирования ионов в структуре вдоль ее гексагональной оси является прямым доказательством ее монокристалличности. В то же время параметр χ_{\min} для этого кристалла оказался равным 0.21, что вдвое превышает величину этого параметра, рассчитанного для идеальной структуры. Наличие структурных неидеальностей может быть связано с наличием в объеме кристалла значительного количества примесей. Элементная диагностика этого образца, выполненная методом рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения [33], показала, что в структуре SiC содержится 0.7 ат.% атомов железа, 0.1 ат.% атомов кальция и 0.1 ат.% атомов меди. На наличие структурных неидеальностей указывает и тот факт, что интенсивность рассеяния ионов водорода в структуре в условиях каналирования возрастает неравномерно. Острые максимумы на спектрах в области энергий, соответствующих рассеянию на ядрах атомов, находящихся на поверхности кристалла, отражают те части ионных потоков, которые не попали в каналы и рассеялись на поверхности. Интересным представляется и появление малого острого максимума в районе 230 канала на спектре каналирования ионов гелия. Этот пик связан с наличием на поверхности адсорбированной пленки толщиной около 2 нм, содержащей атомы кислорода. Аппроксимация спектров, полученных в условиях случайно ориентации, показала неизменность атомной стехиометрии как минимум до глубины 8 мкм.



Рисунок 13. Спектры РОР, ионов He⁺ (E₀=1.575 MэB) (а) и H⁺ (E₀=1.526 MэB) (б) полученные в условиях каналирования (Δ) и случайной ориентации (*) монокристалла 6H-SiC, приготовленного методом Лели. Острые пики, наблюдаемые на спектрах каналирования, соответствуют рассеянию на ядрах атомов Si и C, находящихся на поверхности кристалла. Энергетический шаг 1.9 кэB/канал.

Важным аспектом ионно-пучковой диагностики материалов является возможность количественной работы с мишенями, имеющими в своем составе бериллий. На рисунке 14 представлены спектры POP потоков ионов гелия и водорода на полированной бериллиевой пластине, полученной методом горячего прессования из порошка. Спектры демонстрируют наличие в объеме Ве мишени 3 ат.% атомов кислорода, 0.08 ат.% атомов железа и 0.001 ат.% атомов вольфрама. На поверхности мишени присутствует адгезионная пленка толщиной 10 нм с составом, близким к составу $C_1O_{0.5}H_{0.5}$, которая на спектре рассеяния ионов водорода не разрешается вследствие более низкого разрешения по глубине. Поскольку рассеяние ионов водорода на ядрах атомов бериллия характеризуется значительным нерезерфордовским вкладом и наличием ядерной реакции ⁹Be(p, α)⁶Li, эти атомы могут диагностироваться в различных материалах с пределами обнаружения около 100 ppm.



Рисунок 14. Экспериментальный и теоретический спектры POP ионов He⁺ и H⁺ для чистой полированной бериллиевой подложки. Энергетическая цена канала 4 кэВ/канал.

Применение Ве полированных пластин в ионно-пучковой диагностике крайне полезно для элементного анализа сухих остатков жидкостей. На рисунке 15 показан спектр POP потока ионов гелия на пробе пантокрина, высушенной на Ве подложке. Низкое сечение рассеяния ионного пучка на атомах подложки позволяет достаточно эффективно определять состав подобных проб. Поскольку данная проба характеризуется большим набором элементов, аппроксимационная модель потребовала привлечения спектров, зарегистрированных на обоих детекторах. Элементный состав, указанный на рисунке, не учитывает возможного содержания в пробе атомов водорода.

Аналогичные измерения были выполнены и для пробы нефти. На рисунке 16 показан спектр POP потока ионов водорода на пробе сырой нефти и зарегистрированный в параллельном режиме спектр ее рентгеновской флуоресценции, возбужденный протонным пучком. Спектр POP показывает, что помимо атомов водорода, основными элементами пробы являются атомы серы и углерода в соотношении 1:20. В то же время спектр рентгеновской флуоресценции этой пробы показывает присутствие в ней ряда примесей на уровне 10-50 ррт. Наличие в пробе атомов Na, Cl, Ca и Fe не вызывает большого интереса. Однако представляется крайне важным факт диагностики в пробе атомов ванадия и лантана, представляющих интерес для металлургической и электронной промышленности. В Российских институтах в настоящее время разработана промышленная технология выделения этих материалов из нефти.



Рисунок 15. Экспериментальный и теоретический спектры POP He⁺ для сухого остатка раствора пантокрина на полированной бериллиевой подложке. Энергетическая цена канала 4 кэВ/канал.

Полезным аспектом применения ионно-пучковых диагностических технологий является возможность анализа содержания в веществах атомов азота. Такие работы необходимы в свете развития светодиодных технологий, а также разработки специальных предохраняющих покрытий. На рисунке 17 показан спектр РОР потока ионов водорода на образце нержавеющей стали с азотно-алюминиевым покрытием. Область спектра между 240 и 340 каналами связана с рассеянием на ядрах атомов покрытия. Интенсивная ступень в районе 230 канала определяет положение интерфейса между покрытием и матрицей. Полученный в результате аппроксимации элементный концентрационный профиль по толщине образца приведен на врезке. Содержание элементов по толщине покрытия оказалось неравномерным. Если в глубине покрытие оставались по составу близким к стехиометрическому, его поверхностный слой оказался существенно более насыщенным азотом. При этом следует отметить, что нерезерфордовский вклад в рассеяние ионов водорода на ядрах азота невелик. Поэтому при необходимости получения сведений о низких содержаниях этого элемента в материалах необходимо подключать исследования с помощью ядерных реакций (см. таблицу 1), которые являются существенно более затратными. РФА при ионном возбуждении при использовании детекторов с бериллиевыми окнами для диагностики азота бесполезно (см. рис. 4), хотя в случае применения сверхтонких полимерных окон ожидается достижение пределов обнаружения близкое к 1 ppb.



Рисунок 16. Экспериментальный спектр РОР Н⁺ (E₀=0.953 МэВ) (а) и спектр РФА (б) для пленки нефти, нанесенной на полированную бериллиевую подложку. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал, соответственно.

Количественная диагностика атомов бора в материалах всегда сопровождается крайними проблемами. Например, в наших исследованиях определения содержания атомов бора в газовых струях, формируемых на выходе электроракетных двигателей, диагностика этого элемента, осуществлялась не только методом POP, опирающимся в данном случае на большой нерезерфордовский вклад, но и методом ядерных реакций [34]. В то же время большое количество задач по диагностике боросодержащих соединений может быть решено не выходя за рамки возможностей обратного рассеяния потоков ионов водорода и гелия. На рисунке 18 представлены спектры POP потоков ионов водорода и гелия для мишени с предварительным содержанием элементов В₄С. Аппроксимация полученных спектров показала, что состав мишени несколько отличается от заявленного технологами. В данном интервале энергий нерезерфордовский вклад в рассеяние ионов водорода на ядрах атомов бора несколько меньше, чем для атомов углерода. Поэтому в сложных случаях при диагностике бора в материале приходится подключать данные по ядерным реакциям или искать рентгеновские детекторы со сверхтонкими окнами.



Рисунок 17. Экспериментальный и теоретический спектры POP потока ионов H⁺ (E₀=1.5 МэВ) на мишени нержавеющей стали 1Х18Н9Т с пленочным покрытием AlN с общей толщиной 9350 нм. Геометрия рассеяния приведена на врезке. Стрелками отмечены энергии рассеяния на ядрах атомов N и Al на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Проблема диагностики содержания атомов лития в материалах сложна и неоднозначна. Судя по данным, приведенным в таблице 1, для такой диагностики возможности ядерных реакций ограничены. При значительных содержаниях лития в исследуемых веществах, его количество может быть определено на основании РОР измерений. На рисунке 19 показан спектр РОР потока ионов водорода на образце пробы природного соединения LiF. Аппроксимационная обработка спектра показала, что соединение действительно стехиометрично, по крайне мере, на глубину 20 микрометров от поверхности. В районе 470 канала наблюдается пик, отражающий наличие на поверхности образца пленки углерода толщиной 12 нанометров. Эта пленка возникла в результате воздействия зондирующего ионного пучка на поверхность исследуемой пробы. Нарастание подобной пленки является неизбежным фактором ионно-пучкового анализа материалов, поскольку исследования выполняются в условиях среднего вакуума $(1-3) \cdot 10^{-6}$ торр или $(5-7) \cdot 10^{-3}$ Па. В данном случае, несмотря на значительный нерезерфордовский вклад в рассеяние на ядрах атомов Li и F, период измерений оказался достаточно длительным, что и привело к появлению углеродной пленки, в которой, вероятно, содержатся и атомы водорода. Фактически здесь реализуется некоторый аналог формирования углеродо или алмазоподобных пленочных покрытий. Следует заметить, что в условиях, требующих весьма продолжительных измерений в одной точке (каналирование и ядерные реакции), в экспериментальной камере вблизи изучаемого объекта устанавливаются азотно-охлаждаемые экраны.



Рисунок 18. Спектры РОР потоков ионов He⁺ (E₀=1.085 MэB) (а) и H⁺ (E₀=1.085 MэB) (б) на мишени состава $B_{2.5}C_{0.9}O_{0.08}Ti_{0.01}$. Стрелками указаны энергии, соответствующие ядрам атомов на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэB/канал.



Рисунок 19. Теоретический и экспериментальные спектры РОР ионов H⁺ (E₀=1.27 МэВ) на природном образце LiF. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.



Рисунок 20. Спектры РОР ионов He⁺ (E₀=1.467 МэВ) для фтороуглеродистого полимера фторопласт-4. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

При обсуждении возможностей ионно-пучкового анализа материалов необходимо констатировать, что для этих методов не является принципиальным вопрос проводимости изучаемых объектов. Даже такие идеальные изоляторы как монокристаллический сапфир не представляют трудностей и проблем при их тестировании. В качестве примера на рисунке 20 показаны спектры POP потока ионов гелия на образце прекрасного диэлектрика – фтористоуглеродного полимера CF_2 (фторопласт-4). Спектры, зарегистрированные обоими детекторами, показали удивительный результат. Состав полимера соответствует формуле C_1F_1 . Как известно, POP измерения с помощью потоков ионной гелия не требует введения нерезерфордовских поправок для всех элементов до энергий 3 МэВ. Следовательно, полученные результаты являются абсолютными аналитическими данными для конденсированного состояния цепочных полимеров. Длительные измерения фторопластовых проб показали, что наблюдается постепенное улетучивание атомов фтора с поверхности образца. Для нейтрализации этой проблемы, полученные спектры регистрировались со смещением тестирующего зонда по поверхности в течение измерений.

Ионно-пучковая диагностика имеет большие перспективы и в проведении элементного анализа природных объектов, содержащих комплект легких элементов. В качестве примера подобной диагностики на рисунке 21 представлен РОР и спектр рентгеновской флуоресценции, полученные в результате воздействия на образец $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}C_2$ потока ионов водорода с энергией 1.18 МэВ. Спектр РОР представляет собой многоступенчатую структуру, аппроксимация которого проводилась с учетом данных, зарегистрированных рентгеновским детектором. В результате проведенной аппроксимации была подтверждена формула этого соединения, которая была первоначально получена в результате применения химических методов анализа. Следует обратить внимание на колоссальную интенсивность линий характеристической флуоресценции элементов, входящих в состав пробы. При этом необходимо отметить, что для получения спектра РОР в качестве, приемлемом для аппроксимации, время измерений составило 90 минут, в то время как показанный на рисунке спектр рентгеновской флуоресценции был зарегистрирован в течение 15 минут.


Рисунок 21. Спектры РОР (а) и РФА (б) ионов H^+ ($E_0=1,18$ МэВ), полученные для образца $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}C_2$. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была предпринята попытка обсуждения экспериментальных и аналитических возможностей комплекса методов ионно-пучковой диагностики материалов содержащих или состоящих из легких элементов. Акцентирование внимания было сделано на базовый метод ионно-пучковой спектрометрии – резерфордовского и нерезерфордовского обратного рассеяния ионов. В качестве вспомогательных методов рассмотрен рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении и комплект мгновенных ядерных реакций. Работа содержит прямые экспериментальные данные на весь набор легких элементов. Поскольку ионно-пучковые методы анализа материалов почти не представлены в России, представляется полезным обратить внимание российских исследователей на возможности и особенности экспериментального применения этих методов, тем более, что в ряде случаев оказывается невозможным проведение количественных измерений другими способами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках исполнения Государственного задания №007-00220-18-00, при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №16-07-00665) и Минобрнауки РФ по Программе повышения конкурентноспособности РУДН «5-100» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016-2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Schmidt B., Wetzig K.* Ion beams in material processing and analysis. Wien: Springer, 2013. 418 p.

[2] Петров Н.Н., Аброян И.А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. Ленинград: изд. Лен. университета, 1977. 160 стр.

[3] Коляда В.М., Зайченко А.Н., Дмитренко Р.В. Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением. М.: Атомиздат, 1978. 247 стр.

[4] Чернов И.П., Шадрин В.Н. Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. М.: Энергоатомиздат, 1988. 139 стр.

[5] Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Изд. Университетское, 1987. 256 стр.

[6] Шипатов Э.Т.. Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского Университета, 1988. 155 стр.

[7] Шипатов Э.Т. Каналирование ионов. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского Университета, 1986. 140 стр.

[8] Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 стр.

[9] *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 стр.

[10] *Chu W.K., Mayer J.M., Nicoles M.A.* Backscattering spectrometry. New York: Academic Press, 1978. 384 p.

[11] *Bird J.R., Williams J.S.* Ion beams for material analysis. Sidney: Academic Press, 1989. 719 p.

[12] Kotai E. // NIM. 1994. V. B85. P. 588.

[13] *Egorov V.K., Egorov E.V., Afanas'ev M.S.* // IOP Conf. Series, J. of Physics, Conf. Series 808. 2017. P. 1. (<u>http://iopscience.iop.org/1742-6596/808/1/012002</u>)

[14] Johanson S.A.E., Campbell J.L. PIXE: a novel technique for elemental analysis. Chichester: Wiley, 1988.

[15] *Tirira J., Serruyys Y., Trocellier P.* Forward recoil spectrometry, application to hydrogen determination in solids. New York: Plenum, 1996. 440 p.

[16] Электростатические ускорители заряженных частиц / под ред. Вальтера А.К. М.: Госатомиздат, 1963. 302 стр.

[17] Кравченков А.Б., Сторижно В.Е., Дрозденко А.А. и др. // Наука и инновация. 2010. Т. 6. № 5. С. 32.

[18] *Feldman L.C., Mayer J.W., Picraux S.T.* Material analysis by ion channeling. New York: Academic Press, 1982. 300 p.

[19] High energy ion beam analysis of solids / Eds. by *Gotz G., Gartner K.* Berlin: Academic-Verlag, 1988. 376 p.

[20] Rauhala E. // Nucl. Inst.&Meth. 1986. V. B12. P. 447.

[21] *Mayer M.* SIMNRA: simulation of RBS, ERD and NRA spectra. <u>http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/</u> (01.08.2017)

[22] Cahill T.A. // Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. 1980. V. 30. P. 211.

[23] X-123 SDD, Complete X-ray spectrometer with silicon drift detector (SSD), User Guide and operating instructions. Bedford: Amptec Inc. Publ., 2013. 43 p. <u>www.amptek.com</u>

[24] Азаренков Н.А., Кириченко В.Т., Левенец В.В., Неклюдов И.М. Ядерно-физические методы в материаловедении. Харьков: изд. Харьковского национального университета, 2013. 54 стр.

[25] Ion beam handbook for material analysis / Ed. by *Mayer J.W., Rimini E.* vol. 2, Selected low energy nuclear reaction data. New York: Academic press, 1977. P. 109.

[26] *Verna H.R.* Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mossbauer, XRS, NAA and ion beam spectroscopic techniques. Berlin: Springer, 2007. 375 p.

[27] *Егоров В.К., Егоров Е.В.* // Сб. научных трудов 10 Международной научнотехнической конференции «Высокие технологии в промышленности России». М.: Изд. ОАО Техномаш, 2004. С. 82.

[28] Батвинов Л.П., Вергунов А.Д., Шлазунов Л.С., Зац А.Ц. и др. // ИР ТЭФ. 1985. вып. 1. № 22. С. 27.

[29] Doolittle R.L. // NIM. 1985. V. B9. P. 344.

[30] Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 224 стр.

[31] Lely J.A. // Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1955. V. 32. P. 226.

[32] Lebedev A.A. // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21. P. R17.

[33] *Klockenkamper R., von Bohlen A.* Total X-ray fluorescence analysis and related methods. New York: Wiley, 2015. 533 p.

[34] Арбатский В.М., Надирадзе А.Б., Чиров А.А., Шапошников В.В., Егоров В.К. // Поверхность (Рент., синхр. и нейтр. исследования). 2000. № 5. С. 102.

Arbatskii V.M., Nadiradze A.B., Chirov A.A., Shaposhnikov V.V., Egorov V.K. // Surface Investigation. 2001. V. 16. P. 875.

Таблица 1. Ядерные	реакции на	а изотопах	легких	элементов	инициируемые	протонами
[5,11,19,25,26].						

Изотоп	Содержа-	Ядерная	Энергия	Сечение	Ширина	Эмитируемый	Предел
	ние в при-	реакция	прото-	реакции,	резонанса,	продукт E_{γ} , E_{α} ,	обнаружения,
	роде, %		на, кэВ	мб/ср	кэВ	МэВ	ат.%
⁶ Li	7.62	-	-	-	-	-	-
⁷ Li	92.58	⁷ Li(p.γ)Be ⁸	441	6	12	17.65; 14.75	~100 ppm
⁹ Be	100	⁹ Be(p,α) ⁶ Li	330	4	1.5	8.5; 14.2	~50 ppm
$^{10}\mathrm{B}$	19.61	¹⁰ B(p,γ)	1146	0.01	570		~10 ppm
¹¹ B	80.39	$^{11}\mathrm{B}(\mathrm{p},\alpha)^{8}\mathrm{Be}$	650	90	10	-; 3.7	~10 ppm
¹² C	98.89	$^{12}C(p,\gamma)^{13}N$	459	0.13	40	2.36; -	~120 ppm
¹³ C	1.11	$^{13}C(p,\gamma)^{14}N$	550	1.44	32	8.6; -	~100 ppm
¹⁴ N	99.64	$^{14}N(p,\gamma)^{15}O$	278	~0.01	1.6	6.8	~100 ppm
¹⁵ N	0.36	$^{15}N(p,\gamma)^{12}C$	898	800	2.2	4.43	~10 ppm
¹⁶ O	99.8	-	-	-	-	-	-
¹⁸ O	0.2	$^{18}O(p,\alpha)^{15}N$	730	15	10	3.4	~10 ppm
¹⁹ F	100	$^{19}\mathrm{F}(\mathrm{p},\gamma,\alpha)^{16}\mathrm{O}$	872	661	4.5	6.13	~1 ppm
²³ Na	100	23 Na(p, α) 20 N	592	4	45	2.238	~20 ppm
²⁴ Mg	78.6	²⁴ Mg(p,γ)Al ² 5	1200	~0.01	<10	3.44; 1.83; 1.61	~200 ppm
²⁵ Mg	10.2	²⁵ Mg(p,γ)Al ² ₆	317	~0.01	12	6.19; 4.86; 0.82	~500 ppm
²⁶ Mg	11.2	²⁶ Mg(p,γ)Al ² 5	661	~0.01	<10	7.88; 6.68; 5.9	~500 ppm
²⁷ Al	100	$^{27}\mathrm{Al}(\mathrm{p},\gamma)^{28}\mathrm{Si}$	992	0.1	0.05	1.77; 7.93; 10.78	~10 ppm

Локальная диагностика и материаловедение полупроводниковых материалов

Ч.В. Копецкий хорошо понимал роль материаловедения и методов диагностики в развитии технологии микроэлектроники. Поэтому уже при организации ИПТМ РАН была создана группа спектроскопии реальных полупроводниковых систем, которая в феврале 1989 года была преобразована в лабораторию локальной диагностики полупроводниковых материалов, которую возглавил канд. физ.-мат. наук (с 1988 г. - докт. физ.-мат. наук) Якимов Евгений Борисович. Основная научная тематика группы, а затем лаборатории - материаловедение полупроводниковых материалов и, в частности, исследование свойств точечных и протяженных дефектов, а также развитие методов диагностики, необходимых для проведения таких исследований.

Уже в первые годы после организации ИПТМ РАН в лаборатории, наряду с традиционными для ее сотрудников исследованиями свойств структурных дефектов в кремнии, были начаты работы по развитию методов диагностики узкозонных полупроводников и по диагностике полупроводниковых материалов и структур методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии глубоких уровней. Успешное развитие работ по первому направлению позволило оснастить лабораторию достаточно современным импортным оборудованием (растровый электронный микроскоп, приборы для емкостной спектроскопии глубоких уровней). Работы сотрудников лаборатории по второму направлению продолжаются в настоящее время и пользуются признанием не только в нашей стране, но и в мире. Проводимые в лаборатории исследования условно можно разделить на несколько направлений. Ниже приведены наиболее значимые результаты по каждому направлению.

Исследование свойств протяженных и точечных дефектов в кремнии

Кремний остается основным материалом современной электроники, поэтому исследования свойств дефектов в этом материале и структурах на его основе имеют не только научный, но и практический интерес. Область научных интересов большинства сотрудников, вошедших в состав группы спектроскопии реальных полупроводниковых систем, была связана с исследованием свойств дислокаций в кремнии. Эта работа продолжается до сих пор. В частности, продолжаются исследования свойств следов, формирующихся за движущейся дислокацией. Их исследования ведутся методами спектроскопии глубоких уровней (DLTS), методами тока, индуцированного электронным (EBIC) или оптическим пучками (LBIC). Показано, что следы формируются только за 60° расщепленными дислокациями с лидирующей 90° частичной дислокацией. На Рис. 1 представлены EBIC и LBIC изображения дислокаций и следов за дислокациями.

Были проведены исследования номинально чистых и загрязненных примесями металлов дислокаций. В качестве «чистых» использовались дислокации, введенные в чистых условиях без контакта с металлами, и короткие дислокационные петли. Показано, что чистые дислокации практически не обладают электрической активностью, их электрическая активность формируется в процессе движения по кристаллу, либо при термообработке за счет взаимодействия с атомами примеси. Исследовано взаимодействие дислокаций и следов за дислокациями с атомами металлов.

149



Рис. 1. ЕВІС (а) и LВІС (б) изображение дислокационных петель (сторона растяжения). Плоскость наблюдения (100), стрелками указаны места выхода дислокаций на поверхность наблюдения.

Большое внимание уделялось исследованиям, связанным с другими проблемами материаловедения кремния. Был обнаружен стимулированный плазменным травлением перенос примесей в кремнии на аномально большие расстояния, показано, что он определяется потоком возникающих при травлении вакансий. Был проведен большой цикл исследований свойств водорода в кремнии: предложен метод определения количества атомов водорода в водородных комплексах по профилям распределения этих комплексов; обнаружен стимулированный водородом распад пар бор-железо, изучены электрические свойства ряда водородных комплексов, в частности, комплексов с радиационными дефектами.

Исследовано взаимодействие меди с углеродсодержащими радиационными дефектами: междоузельными атомами углерода C_i и их комплексами с кислородом C_iO_i. Обнаружено, что донорные уровни C_i и C_iO_i центров не наблюдаются в присутствии достаточной концентрации подвижных междоузельных атомов меди. но восстанавливаются после устранения меди из исследуемого объема путем отжига диодов Шоттки при обратном смещении в диапазоне температур 250–320 К. Результаты свидетельствуют о пассивации (либо значительной модификации) электрической активности радиационных центров в результате взаимодействия с атомами меди. При изучении кинетики формирования комплексов меди, содержащих разное количество атомов меди, в процессе введения подвижной междоузельной меди в кристаллы кремния р-типа при комнатной температуре установлено, что измеренная кинетика плохо описывается простой моделью, предполагающей только последовательное присоединение атомов меди. Выдвинуто предположение, что наблюдаемые отклонения связаны с формированием промежуточных (метастабильных) конфигураций, отличающихся своими электрическими свойствами. Установлено, что электронное облучении кремния с низкой концентрацией кислорода и высокой концентрацией междоузельной меди приводит к формированию известного фотолюминесцентного центра, включающего в свой состав атом меди замещения. Этот экспериментальный факт позволяет предположить, что имеет место прямая реакция между первичной вакансией и атомом междоузельной меди. Установлено, что присоединение единственного атома водорода приводит к распаду фотолюминесцентного комплекса, включающего четыре атома меди.

Примеси переходных металлов в кремнии вносят центры с глубокими уровнями, что уменьшает время жизни неосновных носителей заряда и обычно ухудшает параметры полупроводниковых приборов. Известно, что никель и медь являются наиболее быстрыми диффузантами в кремнии при высоких температурах. До недавнего времени считалось, что коэффициент диффузии никеля, в отличие от меди, быстро падает с понижением температуры. Однако, последние измерения при промежуточных температурах (> 665°C) показали, что энергии активации диффузии междоузельных атомов никеля и меди близки, и можно ожидать, что никель, как и медь, может проникать в пластины кремния даже при комнатной температуре. Предложен новый способ введения никеля в пластины кремния в процессе травления в загрязненном никелем щелочном растворе при температуре 25-50°С. С целью создания условий для детектирования атомов никеля электрическими методами, образцы были предварительно облучены быстрыми электронами. Установлено, что в результате взаимодействия междоузельных атомов никеля и А-центров (комплекс вакансия-кислород) образуется новый электрически активный дефект с акцепторным уровнем 0.37 эВ ниже дна зоны проводимости (Рис. 2). Определены электрофизические параметры и стабильность комплекса никель-вакансия-кислород. Распределение никеля по глубине определялось путем измерения концентрационных профилей этого дефекта методом нестационарной емкостной спектроскопии (Рис. 3). Показано, что никель действительно проникает в кремний на десятки микрометров при комнатной температуре. Получена численная оценка коэффициента диффузии междоузельного никеля в кремнии при температуре 35°С.



Рис. 2. DLTS спектры облученного электронами n-Si после химического травления в смеси кислот, в чистом растворе КОН и в КОН, загрязненном Ni.

Проведен цикл исследований диффузии золота в пластически деформированный кремний, что позволило оценить эффективность дислокаций как стока для междоузлий. Показано, что эксперименты по диффузии золота в кремнии могут быть использованы для исследования распределения электрически неактивных дефектов высокочувствительными электрическими методами.



Рис. 3. Профили распределения VO, Ni₁₈₃ и дивакансий по глубине в Cz-Si n-типа, облученном электронами с энергией 5 МэВ, после травления в растворе КОН, загрязненном Ni. Прерывистая линия – сумма концентраций VO и Ni₁₈₃ центров. Концентрация дивакансий для наглядности увеличена в 3 раза.

Исследования сложных полупроводников

В настоящее время в микро- и оптоэлектронике начинают широко использоваться двойные и тройные полупроводниковые материалы и структуры на их основе. Особенно наглядно это проявляется в оптоэлектронике, где применение кремния ограничено вследствие его низкой излучательной способности. В качестве одного из наиболее перспективных материалов для светодиодов и лазеров в настоящее время рассматривается GaN и гетероструктуры на его основе с тройными соединениями нитридов. В качестве базовых материалов для приборов силовой электроники, кроме карбида кремния, рассматривается GaN и совсем недавно попавший в поле зрения Ga₂O₃. Это обусловило необходимость материаловедческих исследований этих материалов.

Несмотря на интенсивные исследования в течение последних двух десятилетий, процессы зарождения и расширения одинарных или двойных дефектов упаковки 4H-SiC далеки от полного понимания. В тоже время генерация таких дефектов в процессе эксплуатации мощных полупроводниковых приборов на основе 4H-SiC является основным механизмом их деградации. В лаборатории совместно с французскими коллегами из университета Марселя было проведено исследование процессов зарождения дефектов упаковки при пластической деформации. Методом И роста катодолюминесценции исследована зависимость зарождения и расширения этих дефектов от локальных концентраторов напряжений от температуры и инжекции носителей заряда. Показано, что при отжиге одинарные дефекты упаковки зарождаются при более низкой температуре, чем двойные дефекты упаковки, но их размеры меньше. При повышении температуры отжига длина дефектов упаковки насыщается, что позволяет утверждать, что эффективная энергия формирования дефектов упаковки положительна.

Проведенные в лаборатории исследования показали, что реальные значения диффузионной длины неравновесных носителей заряда в n-GaN современного качества не

превышает 1 мкм и такие низкие значения нельзя объяснить только влиянием дислокаций. возникает вопрос о дефектах, которые определяют такие значения Поэтому диффузионной длины. Проблема заключалась в том, что для обычных значений сечений $\sim 10^{-15}$ - 10^{-16} cm² было необходимо предположить концентрацию дефектов, на захвата несколько порядков превышающую измеренные значения. Проведенные совместно с коллегами из России, Южной Кореи и США исследования с использованием комплекса методик показали, что в GaN существуют центры с аномально большими сечениями захвата, что и позволяет объяснить их влияние на диффузионную длину. Путем сопоставления плотности дислокаций, измеренной методом наведенного тока, и значениями диффузионной длины в GaN, выращенном несколькими способами, показано, что хотя некоторая корреляция между этими параметрами и существует, малые значения диффузионной длины определяются не дислокациями, а другими дефектами. На Рис. 4 представлены зависимости эффективной диффузионной длины от плотности дислокаций, рассчитанные для нескольких значений диффузионной длины между дислокациями.



Рис. 4. Зависимости средней диффузионной длины от плотности дислокаций в GaN, рассчитанные для нескольких ее значений в областях между дислокациями.

Сопоставление этих зависимостей с измеренными значениями показывает, что при значениях диффузионной длины и реальных плотности дислокаций значения эффективной диффузионной длины практически равны ee значениям между дислокациями. Показано, что дефектами, определяющими время жизни и диффузионную длину в этом материале, наиболее вероятно являются дефекты с уровнем Et= Ec- 0.56 эВ, где Ес – энергия дна зоны проводимости. Измерения спектров DLTS до и после облучения высокоэнергетичными электронами с разными дозами показали, что, если в исходных образцах диффузионная длина хорошо коррелирует с концентрацией центров ET10 с уровнем Ес-0.56 эВ, то после облучения диффузионная длина определяется уровнями ЕТ14 с уровнем Ес-1 эВ (Рис. 5.).



Рис. 5. Корреляция между концентрацией центров ET14 и квадратом диффузионной длины в GaN, облученном быстрыми электронами.

Начаты исследования кристаллов Ga_2O_3 методами катодолюминесценции и наведенного тока. Измерена диффузионная длина и показано, что она несколько выше, чем в GaN. Показано, что плотность дислокаций в современных кристаллах Ga_2O_3 может быть ниже 10^3 см⁻².

Развитие локальных методов характеризации полупроводниковых материалов и структур

Разработка и развитие локальных методов характеризации полупроводниковых материалов и структур с повышенным пространственным разрешением является одним из важных направлений работы лаборатории. Методы тока, индуцированного электронным или оптическим пучками, а также близкий к ним метод катодолюминесценции, являются одними из немногих методов, позволяющих измерять локальные электрические и оптические характеристики полупроводниковых структур с микронным и субмикронным разрешением, а также изучать свойства одиночных протяженных дефектов. Несмотря на то, что количественные измерения на базе этих методов развиваются достаточно давно, в связи с тем, что в микро- и наноэлектронике и солнечной энергетике начинают широко применяться новые материалы, такие, например, как GaN и структуры на его основе, окись галлия, гибридные органо-неорганические перовскиты и т.д., постоянно возникают новые задачи, связанные с особенностями этих материалов.

Были разработаны два новых модуляционных метода РЭМ: модуляционная катодолюминесценция и EBIC с модуляцией ширины области пространственного заряда, позволяющих восстанавливать распределение физических свойств образца с разрешением по глубине в нанометровом диапазоне. На базе этих методов, а также экспериментов по исследованию многослойных структур в режиме обратно рассеянных электронов разработан новый эффективный подход к восстановлению распределения состава и физических свойств в полупроводниковых материалах и структурах - "аппаратурная" РЭМ-томография. Создана лабораторная установка для измерений методом тока, индуцированного сфокусированным рентгеновским излучением (XBIC), и продемонстрированы возможности его применения для выявления электрически активных

протяженных дефектов в кремнии. Проведены расчеты контраста протяженных дефектов в методе XBIC.

Разработан комплекс методов характеризации резистивных фоточувствительных структур на основе узкозонных полупроводников методами РЭМ. В методе наведенного тока существенным моментом формирования сигнала является наличие встроенного электрического поля в области пространственного заряда. В фоторезисторах такие области отсутствуют, что приводит к другим механизмам формирования сигнала. Показано, что сравнение рассчитанного и измеренного распределения индуцированного тока позволяет измерить диффузионную длину в фоторезисторах с размерами, не превышающими 100 мкм.

Разработаны методики определения параметров дислокаций и субмикронных значений диффузионной длины на основе измерений методом EBIC. Показано, что наиболее надежные значения диффузионной длины в кристаллах с субмикронным ее значением могут быть получены из подгонки зависимости наведенного тока от энергии пучка. Это позволило провести надежные измерения диффузионной длины в кристаллах SiC, GaN, AlGaN и Ga₂O₃. Исследована рекомбинационная активность дислокаций в GaN и показано, что она существенно зависит от уровня легирования. Показано, что в кристаллах GaN дислокации, введенные при пластической деформации сосредоточенной нагрузкой, могут двигаться при нагрузке порядка 30 МПа. Изображение в режиме наведенного тока дислокационной розетки, полученной индентированием кристалла GaN при комнатной температуре, представлено на Рис. 6.



Рис. 6. ЕВІС изображение дислокационной розетки, полученной индентированием кристалла GaN под нагрузкой 0.4 Н при комнатной температуре.

Влияние облучения низкоэнергетичными электронами в РЭМ на свойства материалов

Повышение пространственного разрешения в растровом электронном микроскопе неизбежно приводит к повышению дозы облучения, что, несмотря на сравнительно низкие энергии электронов, может приводить к заметному изменению электрических и оптических свойств даже при использовании электронов с энергией, недостаточной для рождения точечных дефектов путем прямого выбивания атома из узла кристаллической решетки. Причем такая модификация в ряде случаев может быть использована и для формирования новых структур. Этим и обусловлена необходимость исследования таких процессов. Эта задача является важной для адекватной характеризации структур с использованием сфокусированных электронных пучков, а также составляет часть более общей проблемы изучения существенную механизмов генерации, диссоциации, перестройки и перераспределения точечных и протяженных дефектов при их взаимодействии с частицами с подпороговой энергией, т.е. с энергией, намного меньшей, чем энергия, необходимая для рождения точечных дефектов путем прямого выбивания атома из узла кристаллической решетки. Такие изменения наблюдались на большом количестве полупроводниковых материалов и структур при повышении дозы облучения, однако механизмы, приводящие к таким изменениям, в подавляющем большинстве случаев окончательно не выяснены. С фундаментальной точки зрения наиболее интересными представляются механизмы, в которых энергия, выделяемая при рекомбинации неравновесных электронно-дырочных пар, стимулирует перемещение атомов. Более ярко такие эффекты проявляются в широкозонных полупроводниках, поскольку в них эта энергия может превышать энергию, необходимую ДЛЯ стимулированного перемещения не только точечных, но и протяженных дефектов.

Широко известно, что при инжекции неравновесных носителей заряда в кристаллах 4H-SiC генерируются дефекты упаковки, что является основным механизмом деградации силовых приборов на его основе. Такие дефекты вводятся и при инжекции электронным пучком. При облучении электронным пучком вводятся только одиночные дефекты упаковки (Рис. 7).





Показано, что облучение электронным пучком не приводит в движение частичные дислокации, введенные при пластической деформации. Напротив, при этом создаются

новые дефекты упаковки. Показано, что рекомбинационная активность подвижных при облучении и неподвижных частичных дислокаций сравнима (Рис. 7).

Проведены исследования влияния облучения в растровом электронном микроскопе на зависимости спектров катодолюминесценции светоизлучающих структур с квантовыми ямами InGaN/GaN от температуры и приложенного напряжения. Показано, что в результате облучения интенсивность излучения практически перестает зависеть от температуры и приложенного напряжения. Полученные результаты объясняются в предположении, что облучение электронами подпороговых энергий стимулирует перераспределение точечных дефектов и при достаточно больших дозах облучения происходит релаксация упругих напряжений в квантовых ямах. Вывод о релаксации напряжений был сделан на основе анализа результатов сравнительных исследований растровом влияния облучения В электронном микроскопе на спектры катодолюминесценции светоизлучающих структур с квантовыми ямами InGaN/GaN и наностолбиков, полученных ионным травлением таких структур. При малых дозах облучения полученные результаты можно объяснить диссоциацией пар магний-водород. Исследовано влияние облучения в РЭМ на движение дислокаций в базисной плоскости и пирамидальных плоскостях GaN. Показано, что в условиях облучения дислокации в этих плоскостях могут двигаться при комнатной температуре уже при достаточно малых токах пучка. Однако доля дислокаций, способных перемещаться, невелика и пройденные ими расстояния не превышают нескольких мкм, что объясняется присутствием большого числа стопоров.

Разработана формирования методика доменных структур помошью с сфокусированного электронного луча в сегнетоэлектрических кристаллах LiNbO3 на полярных и неполярных срезах. В качестве примера на Рис. 8 представлена схема облучений и записи доменов на неполярном срезе. Обнаружено, что облучение +Z срезов, в отличие от срезов - Z кристаллов ниобата лития электронным лучом формирует в поверхностном слое домены субмикронных размеров глубиной в несколько сотен нанометров. Образование доменов объяснено особым распределением электрического поля в приповерхностном облучаемом слое диэлектрического ниобата лития. Глубина залегания планарных доменов при использовании неполярных срезов зависит от энергии первичных электронов и глубины их проникновения. Особенности формируемых доменов зависят как от дефектной структуры ниобата лития, так и от условий облучения. Обнаружено, что доменные структуры, созданные электронным лучом в кристаллах разного состава, имеют существенные различия, что связано, как с разной дефектной структурой, так и с различным механизмом электронной проводимости этих образцов.



Рис.8. Схема облучений и записи доменов на неполярных срезах.

Разработанная методика записи доменов

использована для формирования доменных решеток в оптическом волноводе на ниобате лития, полученном в результате облучения неполярной поверхности кристалла LiNbO₃

ионами He⁺ энергией в 450 keV (He-LiNbO₃ волновод) и в планарных волноводах, созданных высокотемпературной диффузией титана – волноводы Ti:LiNbO₃.

Бетавольтаика

Разработан подход для предсказания параметров полупроводниковых преобразователей энергии бета-излучения на основе их аттестации с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), который может быть использован и для предсказания параметров полупроводниковых детекторов оптического или ионизирующего излучения, а также солнечных элементов. Проблема состояла в том, что, вследствие сложного спектра эмитированных бета-частиц, распределение потерь энергии в полупроводниковом преобразователе глубине качественно отличается по ОТ распределения лля моноэнергетического электронного пучка. Поэтому нельзя смоделировать отклик детектора на бета-излучение, имитируя бета-излучение электронным пучком, используя одну или даже несколько энергий растрового электронного микроскопа. Разработанная заключается В расчете метолом Монте-Карло метолика потерь энергии в полупроводниковом преобразователе с учетом изотропного распределения излучения по углам, реального спектра бета-частиц для никеля и самопоглощения в источнике; экспериментального измерения в РЭМ вероятности собирания; расчете из этих данных тока, индуцированного излучением; экспериментальным измерением остальных параметров при токе, индуцированном пучком РЭМ, равном рассчитанному.

Разработка методов записи сфокусированным электронным лучом сегнетоэлектрических доменов и периодических доменных структур в нелинейно-оптических сегнетоэлектриках (2008-2018 гг)

Коханчик Л.С., Емелин Е.В., Иржак Д.В., Ильин А.И., Пунегов Д.В.

Нелинейно-оптический сегнетоэлектрик с периодической доменной структурой является эффективной нелинейной средой позволяющей реализовать как преобразование частоты лазерного излучения в режиме фазового квазисинхронизма [1, 2], так и электрооптическое управление его временными и пространственными характеристиками [2 - 4]. Целый ряд преимуществ нелинейно-оптического преобразования в режиме фазового квази-синхронизма (QPM) на доменных структурах по сравнению с режимом обычного фазового синхронизма, в частности, отсутствие принципиальных ограничений на спектральную область преобразуемого излучения, вызвало широкий поиск способов создания регулярных доменных структур заданной конфигурации (см., например, [2]).

Базовыми материалами для оптических интегральных схем квантовой фотоники, телекоммуникационных и сенсорных систем, основанных на нелинейных спектральных преобразованиях и электрооптической модуляции лазерного излучения, являются сегнетоэлектрические кристаллы ниобата и танталата лития (LiNbO₃ и LiTaO₃). В связи с этим, в последнее десятилетие в ИПТМ РАН с использованием разработанного В программно-аппаратного литографии институте комплекса электронной лля проектирования и создания микро- и нанообъектов (NanoMaker) были проведены комплексные исследования по реализации прямой управляемой электронно-лучевой записи сегнетоэлектрических доменов в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃.

Электронно-лучевая запись сегнетоэлектрических доменов обладает рядом преимуществ по сравнению с обычным методом (полевым) - созданием доменных структур путем приложения внешнего поля к системе электродов, нанесенных на полярную поверхность кристалла с помощью литографии [5]. К таким преимуществам относится перспектива создания структур с периодами вплоть до субмикронного масштаба на достаточно больших площадях кристалла, а также отсутствие обратного переключения, характерного для стандартного полевого способа, необходимость подавления которого требует разработки сложных полевых режимов.

Стандартная кристаллографическая ориентация используемая для записи доменов сфокусированным электронным лучом (ЭЛ) - это отрицательный –Z срез ниобата или танталата лития, вектор спонтанной поляризации (Ps) кристаллов в этой ориентации направлен от поверхности. Возникающие в области внедренного электронным лучом заряда домены в этой геометрии растут в аксиальном направлении, т.е. вглубь образца, и при регулируемом облучении и перемещении сфокусированного ЭЛ возможно формирование доменных решеток объемного типа проникающих через всю толщину кристалла. Несмотря на то, что попытки записи электронным лучом доменов такого типа в LiNbO₃ и LiTaO₃ начались уже достаточно давно, практически, одновременно с работами по созданию таких структур полевым методом [6-11], некоторые особенности инверсии спонтанной поляризации в поле электронного заряда делают такой способ пока весьма

159

далеким от внедрения в практику. Подавляющее большинство ранее выполненных работ имеет чисто эмпирический характер, не разработаны способы повышения однородности записанных электронным лучом структур. Недостаточная однородность формируемых структур является основным препятствием для их практического внедрения, разработка методов улучшения их качества является в настоящее время основной задачей развития этого направления, решение которой невозможно без детального исследования механизма формирования и роста доменов при электронном облучении.

Исследование этих процессов в нашем институте начиналось с анализа результатов облучений ЭЛ при разных режимах РЭМ. Исследовалось влияние ускоряющего напряжение РЭМ - U, тока ЭЛ-I, дозы облучения - D=I x t_{irr} / S_{irr}, здесь t_{irr} –длительность облучения в точке площадью S_{irr}. Анализировались разные способы перемещения ЭЛ по полированной без специальных покрытий –Z поверхности кристаллов LiTaO₃ [12,13] и кристаллов LiNbO₃ [14-19].



Рис.1. а) общая схема записи доменов электронным лучом по поверхности –Z среза; б) способы сканирования по поверхности: дискретное облучение–схема (1); непрерывное сканирование заданной линейной области –схема (2).



а

б

Рис.2 (а,б). Доменные структуры в LiNbO3, формирующиеся при разных дозах и параметрах электронного луча на поверхности рисования ЭЛ (а) и на обратной стороне (б) при непрерывном –структуры двух верхних рядов, и дискретном способе внедрения заряда-структуры двух нижних рядов: U₀=15 кB, I=0,1 нА; дозы облучения, примененные к каждой структуре, указаны на изображениях.

Исследования проводились в кристаллах ниобата лития конгруэнтного состава и стехиометрического, кристаллах восстановленных при высокотемпературном отжиге, что влияло на их проводимость, а также в кристаллах LiNbO₃, выращеных с добавками примесей разного типа (Zn, Mg, Fe). Добавка нефоторефрактивных примесей (Zn, Mg) улучшает оптическую устойчивость кристаллов, добавка железа существенно меняет не

только свойства, но и тип проводимости. Обнаружено, что все эти качества влияют на условия зарождения и условия дальнейшего формирования структур под ЭЛ. Наиболее однородные периодические структуры с доменами длиной Ld > 0, 75 мм формировались в кристаллах близких по составу и свойствам стехиометрическим-NSLN, выращенных из расплава конгруэнтного состава в присутствие флюса K_2O (high temperature top seeded solution growth) [14, 15].



Рис.3(а,б) Представлены изображения РДС структур записанные ЭЛ в кристалле NSLN после их химического травления, перемещение ЭЛ при записи по кристаллографическому У направлению; а -ACM, период РДС Λ =6,5 мкм; б- интерференционный оптический микроскоп, Λ =10 мкм.

При выполнении поисковых исследований мы впервые обнаружили, что облучение +Z срезов, в которых вектор Ps направлен к поверхности, а направление поля внедряемых сфокусированным ЭЛ электронов совпадает с этим направлением, и, следовательно, не может переключать Ps, в зоне сканирования, все-таки, формируются субмикронные домены проникающие на глубину в десятки нанометров. Формирование доменов субмикронных размеров объяснено особым распределением электрического поля в приповерхностном облучаемом слое ниобата лития. Это приповерхностное поле имеет обратное направление вектору Ps облучаемого кристалла и способно переключить спонтанную поляризацию в зоне рисования [16].

После нашего открытия и исследований формирования доменов на +Z срезах в кристаллах ниобата лития разного состава, этот результат был подтвержден и опубликован позже в работе, выполненной другой исследовательской группой.

Стандартный полевой метод формирования периодических или регулярных доменных структур (РДС) неприменим для неполярных поверхностей. В то же время в оптических схемах и устройствах с полупроводниковыми лазерными диодами в ряде случаев необходимо использование волноводных структур, сформированных на X- или Y-поверхностях LiNbO₃ [20]. Для реализации волноводного QPM преобразования в этом случае требуется поиск альтернативных подходов в создании РДС.



Рис.4(а,б). а - АСМ изображение сегнетоэлектрических доменов субмикронных размеров сформированных ЭЛ на полярной +Z поверхности в кристалле ниобата лития, выявленных после химического травления; б-субмикронные домены визуализированные в оптическом интерференционном микроскопе Axioplan 2.

В ИПТМ РАН впервые была реализована запись доменов сфокусированным электронным лучом на неполярных (Х- и Ү-) поверхностях кристаллов танталата и ниобата лития [21-24] В этой ориентации вектор спонтанной поляризации расположен параллельно облучаемой поверхности, и формирующиеся под электронным лучом домены растут в поверхностном слое кристалла. При такой геометрии ЭЛ записи доменов открывается возможность 3D характеризации созданных структур, т.к. расположение доменов позволяет более полно и детально изучать происходящие процессы. Это позволило выполнить исследования с привлечением разнообразных методик визуализации доменных структур, которые являются пионерскими, тк до недавнего времени внимание исследователей разных групп было сконцентрировано на формировании доменов при облучениях только полярной –Z поверхности. Выполненные нами работы были опубликованы в международных высокорейтинговых журналах [26-28, 31-34] и стимулировали интерес к неполярной геометрии сегнетоэлектрических материалов в целом, что привело к росту количества исследований и в других научных группах.

На основании комплекса выполненных работ был выработан подход, позволяющий полностью охарактеризовать процесс электронно-лучевой записи доменов на неполярных поверхностях LiNbO₃ и LiTaO₃, и однозначно связать характеристики записанных структур с условиями облучения и перемещения электронного луча в процессе записи.

При ЭЛ облучении неполярной поверхности в точке облучения зарождается домен, прорастающий за пределы облучения вдоль полярного направления в тонком слое под действием тангенциальной составляющей поля, возникшего в точке облучения



Рис.5 (а,б).а-Схема записи домена при локальном условно точечном облучении неполярного Y-среза, показана грань образца перпендикулярная плоскости облучения; б - изображение одиночного домена визуализированного методом латеральной PFM-микроскопии на облучаемой поверхности образца.

Исследования установили зависимости характеристик доменов (глубины Td, длины Ld, ширины Wd) от условий облучения (U, I, дозы и внедренного заряда Q = I x t_{irr}) [28-31]. Была экспериментально подтверждена связь глубины расположения доменов Td с глубиной пробега электронов Re, однозначно определяемой энергией электронов и плотностью материала. В диапазоне U от 5 до 25 кВ величина Td для ниобата лития может быть задана в интервале от (200-250) нм до (4-5) мкм. Экспозиционные зависимости Ld(tirr) имеют линейный характер и обусловлены фронтальным ростом доменов по закону вязкого трения Vf ~ μ E (где Vf, μ и E – скорость роста, подвижность доменных стенок и электрическое поле зарядов, соответственно). В кристаллах с примесями или после восстановительных отжигов из-за изменения соотношений между собственными присущими данному материалу дефектами подвижность доменов [27].



Рис.6(а,б). а-Зависимость Ld&tirr для кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава полученная по измерениям длины доменов, визуализированных PFM- микроскопией; бдлина доменов Ld&tirr в кристаллах LiNbO₃ разного состава (конгруэнтных и с добавкой нефоторефрактивной примеси Zn (4%)), запись ЭЛ при U=25 кB, домены выявлялись в результате химического травления образцов.

Установлена клинообразная форма доменов; угол клина α определяется соотношением Td/Ld. Для одного сегнетоэлектрического материала возможно управление этим параметром при варьировании величины U и времени облучения tirr [34,35]

Нами исследовано влияние проводимости G материала на характеристики доменов и доменных структур формирующихся при ЭЛ записи [33]. Показано, что запись доменов в сегнетоэлектрическом материале с повышенной проводимостью, если внедряемый заряд быстро релаксирует после прекращения облучения, возможна путем подбора соответствующей плотности тока ЭЛ [33]. Кроме того, полученный результат создает перспективу для расширения круга сегнетоэлектрических материалов, в которых для создания доменов может быть использован электронно-лучевой метод

Показано, также, что с увеличением проводимости практически исчезает влияние кооперативного эффекта внедренных зарядов на результирующие размеры и форму периодической доменной структуры, записываемой электронным лучом. Пример влияния кооперативного эффекта системы внедряемых при записи зарядов показан на рис. 7. После формирования линейки зарядов с интервалом в 4 мкм в LiNbO₃ конгруэнтного состава, высокоомном сегнетоэлектрике, и в восстановленном образце LiNbO₃, обладающем более высокой проводимостью, вырастали разные доменные структуры. Доменные гребенки значительно отличались длиной доменов и характерной закругленной формой в конце планарной решетки, соответствующей форме распределения суммарного электрического поля линейки зарядов в высокоомном сегнетоэлектрике. Этот вывод особенно важен для ЭЛ записи в волноводных слоях на ниобате лития, обладающих, как правило, повышенной G по сравнению с объемом.



Рис.7. Доменные гребенки, период Λ = 4мкм, сформированные при нанесении одной линии зарядов в кристаллах LiNbO₃ с разной проводимостью.: G = 10⁻¹¹ to 10⁻¹³ Ohm⁻¹ cm⁻¹ и G = 10⁻¹⁴ to 10⁻¹⁶ Ohm⁻¹ cm⁻¹. Время диэлектрической релаксации зарядов после перемещения ЭЛ в другую зону облучения существенно влияет на общее суммарное электрическое поле зарядов, которое также стимулирует фронтальный рост доменов. Овальная форма в конце роста соответствует овальному распределению суммарного поля [24, 25].

Обобщенные результаты основных исследований по ЭЛ записи доменов на неполярных срезах можно найти в обзоре [36]. Ниже приведены изображения

сформированных ЭЛ методом планарных периодических доменных структур на неполярных срезах. Изображения структур получены разными способами: оптическим методом после селективного химического травления доменов разного знака, методом РFM- микроскопии, микроскопией генерации второй гармоники на отражение.



Рис.8 (а и б) Планарные решетки Л=7 и 4 мкм, записанные ЭЛ в РЭМ при U= 25 и 10 кВ, соответственно. Оптические изображения после химического травления.



Рис.8-в,г демонстрирует изображения планарных решеток записанных ЭЛ с периодами Λ =10 и 4 мкм визуализированные методом конфокальной ГВГ микроскопии на отражение и методом латеральной PFM- микроскопии, соответственно.

Применимость разрабатываемых нами подходов электронно-лучевой записи доменов для волноводных структур была продемонстрирована на примере планарных волноводов, созданных методом имплантации *He* на неполярных поверхностях LiNbO₃ [32] и в планарных волноводах созданных высокотемпературной диффузией титана - Ti:LiNbO₃ [23,24,37]. Данный цикл работ свидетельствуют о возможности «подгонки» глубины записываемой доменной структуры Td к толщине D волновода. Было показано, что путем контролируемого выбора оптимального ускоряющего напряжения и, соответственно, энергии облучающих электронов в растровом электронном микроскопе можно оптимизировать волноводные характеристики записанных структур, совмещая их положение с глубиной локализации светового поля взаимодействующих волноводных

мод. Проиллюстрируем вывод примером Ti:LiNbO₃ [37]. В волноводе с эффективной толщиной D =1,75 мкм записывались решетки с пространственным периодом 6,5 мкм, соответствующем преобразованию во ВГ излучения $\lambda_1 = 1053$ нм. Запись производилась ЭЛ с U = 7, 10, 15 и 25 кВ, т.е., согласно нашим оценкам, на глубинах Td = 0.46, 0.85, 1.7 и 4.0 мкм, соответственно. Запись решеток подтверждалась их визуализацией излучением ВГ ($\lambda_2 = 526,5$ нм) на пропускание рис.9а. Однако, в волноводной геометрии, при пропускании излучения $\lambda_1 = 1053$ нм по волноводу визуализировались лишь решетки записанные при U=7 и 10 кВ. Качественно, это объясняется тем, что при этих U доменные решетки формируются в пределах волноводного слоя (Td < D). Эти решетки записались в области перекрытия полей мод TE₀ для пучков λ_1 и λ_2 , что дает на этих решетках заметную эффективность нелинейного преобразования . Исследования методом нелинейно-оптической микроскопии [37] установили достаточно высокую однородность записанных структур (рис.9б) и сравнительно низкие потери на светорассеяние. На решетках, сформированных в еще одном волноводе Ti- LiNbO₃ была также получена волноводная QPM ГВГ с эффективностью 8.8% [23,24].



Рис.9(а,б).Изображения решеток записанных в волноводе планарного типа - Ti:LiNbO3 : ГВГ микроскопия на просвет: а- решетки 1,2,3,4 записаны ЭЛ при U=7,10,15 и 25 кВ, соответственно; разница в форме решеток связана с изменением проводимости, глубокие решетки (15 и 25 кВ) растут за пределами волновода; б) решетка 2 (U=10 кВ) сформированная на глубине Td<D (~0,85мкм).

Полученные результаты показывают, что электронно-лучевая запись доменов является перспективным методом создания структур микронного и субмикронного масштаба с заданным дизайном в актуальных нелинейных кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ для преобразования излучения в режиме QPM. Развитие этого метода востребовано задачами интегральной оптики.

В заключение, ниже показана схема, наглядно представляющая основные направления исследований выполненных в течении последнего десятилетия в ИПТМ РАН в связи с разработкой способов прямой электронно-лучевой записи доменных структур на полярных и неполярных срезах актуальных сегнетоэлектрических кристаллов.

Следует также отметить, что исследования выполнялись в сотрудничестве с:

Институтом Кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН, Томским государственным университетом систем управления и радиоэлектроники, Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ Российской академии наук, Московским технологическим университетом (МИРЕА).



Литература

- 1. Myers L.I., Eckardt R.C., Fejer M.M., Byer R.L., Bosenberg W.R., Pierce J.W. J. Opt. Soc. Am. B, 12, 2102 (1995).
- 2. Ferroelectric Crystals for Photonic Applications. Ferrari P., Grilli S., DeNatale P. (Eds.) (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, 2014).
- 3. Yamada M. Rev. Sci. Instrum. 71, 4010 (2000).
- 4. Mhaouech I., Coda V., Montemezzani G., Chauvet M., Guilbert L. Opt. Lett., 41, 4174 (2016).
- 5. Volk T., Woehlecke M. Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2008).
- 6. R.W. Keys, A. Loni, R.M. De La Rue, J.H. Marsh, B.J. Luff, R.D. Townsend, Electronics Lett. 26, 188, 1990
- 7. H. Ito, C. Takyu, H. Inaba, Electronics Lett. 27, 1221, 1991
- 8. A. Nutt, V. Gopalan, M. Gupta, Appl. Phys. Lett. 60, 2828, 1992
- 9. W.Y. Hsu, M. Gupta, Appl. Phys. Lett. 60, 1, 1992
- 10.M. Yamada, K. Kishima, Electronics Lett. 27, 828, 1991
- 11. M. Fujimura, K. Kintaka, T. Suhara, H. Nishihara, J. Lightwave Technol. 11, 1360 1993

- 12. Domain Structure Fabrication in Z and Y-cuts of LiTaO3 Crystals by Point e-beam Writing in the SEM, L. S. Kokhanchik ; D. V. Irzhak , *Ferroelectrics*, V.390:87–98 (2009)
- 13. Л.С. Коханчик "Д.В. Иржак "Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами " ФТТ, 2010, Т.52 (2), С. 285-289.
- 14. L.S.Kokhanchik, M.N.Palatnikov, O.B.Shcherbina, "Ferroelectric domains in nearstoichiometric LiNbO3 by e-beam polarization reversal", Phase Transitions, V84, 797 (2011).
- Л.С. Коханчик, М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, "Регулярные доменные структуры созданные электронным лучом в стехиометрических кристаллах LiNbO3", Физика Твердого Тела, V54 (5).С.905, 2012г.
- 16. Е.В. Емелин, А.И. Ильин, Л.С. Коханчик, "Запись доменов электронным лучом на поверхности +Z-срезов ниобата лития", Физика Твердого Тела, V55, N3, с.489-495, 2013г.
- 17. E. V. Emelin, L. S. Kokhanchik, and M. N. Palatnikov, Periodic Domain Structures in Stoichiometric Lithium Niobate: Formation by Electron Beam. Journal of Surface Investigation. X ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, Vol. 7, No. 5, pp. 825–832
- Л.С. Коханчик, Е. В. Емелин, М. Н. Палатников, "Особенности формирования доменов под электронным лучом в сильно легированных кристаллах LiNbO3:Mg", Неорг. материалы, V51, N6, с.669, 2015г.
- M.N. Palatnikov, L.S. Kokhanchik, E.V. Emelin, N.V. Sidorov, D.V. Manukovskaya, "Creation of domains by direct electron beam writing in magnesiumdoped LiNbO3 and LiNbO3:Fe single crystals", Nucl. Instrum. & Methods B, V370, N, c.107, 2016r.
- 20. W. Sohler, H. Hui, R. Ricken, V. Quiring, C. Vannahme, H. Herrmann, D. Buechter, S. Reza, W.Grundkutter, S. Orlov, H. Suche, R. Nouroozi, Y.H. Min, *Integrated optical devices in lithium niobate*, OPN, Jan.2008, 24-31
- 21. L.S.Kokhanchik, D.V. Punegov, "Micro-scale domain structure formation by e-beam point writing on the Y cut surfaces of LiTaO3 crystals", Proc. SPIE, V7025, N, c.70250, 2008Γ.
- 22. L.S.Kokhanchik, D.V. Punegov, "The possibility of planar periodic domain structures engineering on the Y-cut surfaces of LiTaO3 crystals by e-beam point writing", Ferroelectrics, V373, N, c.69, 2008Γ.
- 23. Л.С. Коханчик, М.В. Бородин, С.М. Шандаров, Н.И. Буримов, В.В. Щербина, Т.Р. Волк, " Периодические доменные структуры, сформированные электронным лучом в пластинах LiNbO3 и планарных волноводах Ti:LiNbO3 Y-ориентации", ФТТ, 52, 1602, (2010).
- 24. L. S. Kokhanchik; M. V. Borodin; N. I. Burimov; S. M. Shandarov; V. V. Shcherbina; V. M. Shandarov, L.Ya.Serebrennikov, T.R.Volk, "Optical Investigations of Periodical Domain Structures Created by E-Beam Irradiation in Y-Cut LiNbO3", статья в журнале Ferroelectrics, V399, N, c.135, 2010г.
- 25. L.S. Kokhanchik, M.V. Borodin, N.I. Burimov, S.M. Shandarov, and V.V. Shcherbina, "Planar Domain Gratings Fabricated by a Set of Local E-beam Irradiations on the Y-cuts of LiNb03 and in the Planar Waveguide Ti:LiNbO3", Ferroelectrics, V411, , c.71, 2011r
- 26. Lyudmila S. Kokhanchik, Maxim V. Borodin, Nikolay I. Burimov, Stanislav M. Shandarov, Vesta V. Shcherbina, and Tatyana R. Volk, "Surface Periodic Domain Structures for Waveguide Applications", IEEE Trans. Ultrasonic Ferroelectrics, 59, 1076, (2012).
- L. S. Kokhanchik, T. R. Volk, "Domain inversion in LiNbO3 and Zn-doped LiNbO3 crystals by the electron-beam irradiation of the nonpolar Y-surface", Applied Physics B - Lasers and Optics, V110, N3, c.367, 2013r.
- 28. L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, E. D. Mishina, S. D. Lavrov, and T. R. Volk, Characterization of electron-beam recorded microdomain patterns on the nonpolar surface of LiNbO3 crystal by nondestructive methods, APPLIED PHYSICS LETTERS 105, 142901 (2014)
- 29. L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, S. D. Lavrov, E. D. Mishina & T. R. Volk, "E-Beam Recording of Domain Structures on the Nonpolar Surface of LiNbO3 Crystals at Different SEM Voltages and Their Investigation by PFM and SHG Microscopy", Ferroelectrics, V480, N1, c.49, 2015r.
- Л.С. Коханчик, Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк, "Электронно-лучевая запись микродоменов на неполярной поверхности кристаллов LiNbO3 при различных ускоряющих напряжениях РЭМ", Физика Твердого Тела, V57, N5, с.937, 2015г.

- L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, S. D. Lavrov, T. R. Volk, "Characteristics of microdomains and microdomain patterns recorded by electron beam irradiation on Y-cut LiNbO3 crystals", J Applied Physics, V118, N, c.72001, 2015r.
- Tatyana R. Volk, Lyudmila S. Kokhanchik, Radmir V. Gainutdinov, Yadviga V. Bodnarchuk, Stanislav M. Shandarov, Maxim V. Borodin, Sergey D. Lavrov, Hongliang Liu, and Feng Chen, "Microdomain Patterns Recorded by an Electron Beam in He-Implanted Optical Waveguides on X-Cut LiNbO3 Crystals", J Lightwave Technology, V33, N23, c.4761, 2015r
- 33. L. S. Kokhanchik, Ya. V. Bodnarchuk, and T. R. Volk, "Electron beam domain writing in reduced LiNbO3 crystals", J Applied Physics, V122, N, c.104105, 2017Γ.
- S.D. Lavrov, L.S. Kokhanchik, R.V. Gainutdinov, A.S. Elshin, Ya.V. Bodnarchuk, E.D. Mishina, T.R. Volk, "Nonlinear-optical characterization of planar domain patterns written in LiNbO3 by electron-beam irradiation", Optical Materials, V75, N, c.325, 2018r.
- T. R. Volk, L. S. Kokhanchik, R. V. Gainutdinov, Y. V. Bodnarchuk and S. D. Lavrov, "Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review." Journal of Advanced Dielectrics: Review. V 8, No. 2 (2018) 1830001 (10 pages)
- Л.С. Коханчик, "Потенциальные изображения сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах ниобата лития после формирования электронным лучом", Физика твердого тела, 60, N 9, с.1733 (2018)
- С.М. Шандаров, Л.С. Коханчик, Т.Р. Волк, Е.Н. Савченков, М.В. Бородин, "Преобразование излучения на периодических доменных структурах, записанных электронно-лучевым методом в планарных волноводах Ti:LiNbO₃ Y-ориентации", Квантовая электроника, 2018. Т.48(8) С.761-766.

Получение, свойства и применение монокристаллических наностержней оксида цинка Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Якимов Е.Е.

1. Получение массивов наностержней оксида цинка, модель роста

В ИПТМ РАН разработана методика получения упорядоченных массивов наноструктур оксида цинка. В зависимости от условий проведения синтеза (температура роста, расход цинка, концентрация кислорода, остаточное давление), а также положения подложки в зоне роста, образуются наноструктуры оксида цинка, сильно различающихся по форме, размерам и ориентации.





Условно можно выделить три характерных типа структур. Первый тип структур характеризуется большим разнообразием форм образующихся протяженных микро- и нанокристаллов, объединенных, как правило, в своеобразные «кусты» (рис.1а). Исходя из случайного и локального характера расположения, предполагается, что образование описанных структур происходит по механизму «корневого» роста на поверхности относительно больших микрокапель жидкого цинка, которые могут образовываться при интенсивном испарении цинка, а также из-за присутствия загрязнений или инородных частиц. Другой тип структур – хорошо упорядоченные массивы наностержней оксида цинка с одинаковыми размерами и ориентацией (рис.1б). Осаждение таких структур происходит, как правило, в начальной и центральной части ростовой зоны. И наконец, следующий тип наноструктур, наблюдаемый при синтезе, – более тонкие стержне- или иглообразные нанокристаллы ZnO, которые осаждаются в конце ростовой зоны, наиболее удаленной от источника паров цинка. Плотность растущих на подложке нанокристаллов в этом случае невысока, а определенное направление роста не выражено (рис.1в).

Упорядоченные массивы состоят из наностержней ZnO с правильной кристаллической огранкой и являются наиболее привлекательными объектами для различных практических применений (особенно оптических). Анализ экспериментальных закономерностей показывает, что в данном случае имеет место рост по механизму паржидкость-кристалл. В начале процесса (до поступления кислорода) из-за более низкой температуры в зоне роста, по сравнению с зоной испарения, на поверхности подложки формируется массив нанокапель Zn, которые в дальнейшем играют роль катализатора 1D роста. Благодаря такому «самокатализу» полученные наностержни имеют одинаковую

170

длину, толщину и направление роста. Схематично, процесс «самокаталитического» ПЖК роста изображен на рис.2.



Рис.2. Схематическое изображение процесса «самокаталитического» ПЖК роста наностержня оксида цинка. 1 – формирование капли цинка (начало процесса), 2 – зарождение кристалла ZnO, 3 – рост наностержня ZnO, 4 – испарение капли цинка (окончание процесса).

В работе предложена следующая модель контролируемого направленного роста и сформулированы условия, благоприятные для формирования массивов наностержней ZnO с вертикальными боковыми гранями. По условиям экспериментов между зоной испарения и зоной роста существует разница температур. Из-за этого попадающие в зону роста пары цинка охлаждаются, что приводит к их частичной конденсации (Δm – масса избыточного сверхравновесного цинка). В результате этого в начальной стадии процесса происходит формирование массива нанокапель металла на поверхности подложки (рис.2.1). Далее при напуске кислорода в зону роста на поверхности капель происходит его химическое взаимодействие с жидким цинком. По мере протекания реакции, образовавшийся оксид растворяется в капле цинка с образованием пересыщенного раствора, из которого на интерфейсе металл/подложка кристаллизуется твердый ZnO (рис.2.2). Далее происходит направленный рост кристалла по механизму ПЖК (рис.2.3), с той лишь разницей, что капля металла-катализатора одновременно является прекурсором. В общем случае уравнение материального баланса для цинка будет выглядеть следующим образом:

$$m_{\text{HCII.}} = m_{\text{m.}+} m_{\text{pear.}} + m_{\text{oct.}},$$

(1)

где $m_{\text{исп.}}$ - масса испарившегося цинка, $m_{\text{ж.}}$ – масса цинка, сконденсировавшегося в зоне роста, $m_{\text{pear.}}$ – масса цинка, вступившего в реакцию с кислородом, $m_{\text{ост.}}$ – масса непрореагировавшего цинка, вышедшего за пределы зоны роста и осевшего на стенках реактора. В начале процесса, до поступления кислорода в зону роста $m_{\text{ж}} = \Delta m$. При поступлении кислорода в зону роста цинк вступает с ним в реакцию. При этом, в зависимости от условий проведения процесса, могут реализовываться следующие варианты.

1) $m_{\text{pear}} < \Delta m$ — масса цинка, реагирующего с кислородом, меньше массы избыточного цинка. В этом случае металлический цинк будет продолжать конденсироваться во время синтеза, но с меньшей скоростью. При этом размер капель жидкого цинка на торце растущих нанокристаллов будет увеличиваться.

2) $m_{\text{pear}} > \Delta m$ - масса цинка реагирующего с кислородом превышает массу избыточного цинка. В этом случае первичные нанокапли цинка будут постепенно исчезать во время процесса.

3) В идеальном случае $m_{\text{pear}} = \Delta m$. При этом будет осуществляться стационарный режим, при котором нанокапли цинка имеют постоянные размеры в течение всего процесса и эффективно выполняют роль жидкой среды в ПЖК процессе.

Очевидно, что при таком механизме роста поперечный размер наностержня зависит от диаметра капли цинка на торце. Изменение размеров капли будет приводить к изменению поперечного размера растущего кристалла. Примеры массивов наностержней ZnO, соответствующих трем рассмотренным вариантам, приведены на рис. 3.



Рис.3. Упорядоченные массивы нанокристаллов ZnO: 1 – расширяющиеся кверху, 2 – сужающиеся кверху, 3 – стержни с параллельными боковыми гранями.

Следует отметить, что в дополнение к процессу анизотропного ПЖК роста происходит осаждение оксида цинка на боковых гранях стержней непосредственно из газовой фазы, приводящее к формированию конусности у стержней. Необходимо учитывать также значительное тепловыделение при окислении цинка, вызывающее дополнительный разогрев и испарение капли цинка. Таким образом, процесс направленного роста наностержней ZnO находится под влиянием большого числа факторов. Поэтому оптимальные условия роста наностержней правильной формы были найдены на основании большого числа экспериментов.

Зависимость поперечных размеров растущего стержня от размеров капли цинка дает уникальную возможность целенаправленного управления формой растущих 1D нанокристаллов путем изменения размеров капель Zn за счет коррекции условий в ходе процесса. Такая способность продемонстрирована экспериментально впервые. На рис. 4 представлен пример упорядоченного массива кристаллов ZnO сложной формы. Периодическое изменение диаметра стержней достигнуто за счет кратковременного прерывания подачи паров цинка в зону роста.



Рис.4. Массив наностержней оксида цинка переменного диаметра.

Установлено, что массивы высококачественных наностержней ZnO, направленных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки, могут быть выращены как на монокристаллических кремниевых подложках различной ориентации, так и на аморфных материалах, таких как стекло. При этом не наблюдалось видимого влияния кристаллической природы подложки на кристаллографическую ориентацию наностержней, концентрацию собственных дефектов и связанные с ней люминесцентные характеристики, а также направление роста стержней относительно поверхности подложки. Возможность выращивания массивов высококачественных наностержней ZnO на дешевых прозрачных стеклянных подложках существенно расширяет перспективы их практического применения.

2. Исследование характеристик монокристаллических наностержней ZnO

Исследования полученных по данной технологии наностержней ZnO с помощью методов электронной микроскопии, фото- и катодолюминесценции, PCA, KP спектроскопии, химического анализа показало, что они являются высокочистыми монокристаллами с малым содержанием дефектов и стехиометрическим составом. На изображении наностержня ZnO, полученном с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, видно, что образец является монокристаллом с направлением роста вдоль оси *с* кристаллической решетки (рис. 5). Это подтверждается также данными электронной дифракции и PCA.



Рис.5. а - ПЭМВР изображение наностержня ZnO; b - соответствующая картина электронной дифракции.

В спектрах фотолюминесценции наностержней ZnO преобладает краевая эмиссия в ближнем УФ диапазоне. В коротковолновой части ФЛ спектра доминирует экситонное излучение. Интенсивность полосы, связанной с донорно-акцепторной рекомбинацией (DA), примерно на два порядка ниже (рис. 6а).

Излучение в видимом диапазоне обычно связывают с вакансиями цинка, кислорода и другими точечными дефектами. Низкая интенсивность видимого излучения (примерно на 3-4 порядка меньше, чем УФ) (рис. 6b) свидетельствует о хорошем качестве полученных нанокристаллов и низком содержании точечных дефектов. Отличное кристаллическое качество исследуемых наностержней ZnO, не уступающее качеству лучших объемных монокристаллических образцов, подтверждается также данными КР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



Рис. 6. а – ФЛ спектры массивов наностержней ZnO в УФ диапазоне; b – ФЛ спектры массивов наностержней ZnO в УФ-видимом диапазоне. Диаметр наностержней: 1 – 100 нм, 2 – 200 нм.

3. Исследование спонтанного, стимулированного и лазерного излучения в массивах и индивидуальных наностержнях ZnO

Наностержни оксида цинка привлекают внимание, прежде всего, как перспективный материал для коротковолновых источников света, в том числе лазеров. В работе исследована фото- и катодолюминесценция массивов и индивидуальных наностержней ZnO при больших мощностях облучения с целью изучения особенностей возникновения лазерной эмиссии. При исследовании стимулированной И стимулированной массивов люминесценции учитывалась форма, размеры И направление роста нанокристаллов ZnO.

Обнаружена зависимость порога стимулированной люминесценции нанокристаллов ZnO от их геометрической формы. В данном случае объектами исследования служили образцы двух типов: (1) массивы наностержней диаметром около 120-140 нм и длиной 3-4 мкм с гексагональной огранкой и параллельными боковыми гранями; (2) массивы наноигл ZnO - нанокристаллов сильно вытянутой конусообразной формы с гексагональным основанием около 500 нм в поперечнике и средней длиной 10 мкм. Спектры ФЛ в УФ диапазоне образцов обоих типов, измеренные при комнатной температуре и разной интенсивности возбуждения, представлены на рис. 7. При малой интенсивности возбуждения (рис.9а, кривая 1) у образцов 1-го типа кривые краевого свечения состоят из относительно широкой полосы с максимумом при 383 нм, относящейся к рекомбинации свободных экситонов. При увеличении мощности накачки происходит качественное изменение спектра ФЛ (рис.7а, кривая 2). Все краевое свечение собирается в одну узкую (шириной 3-4 нм) полосу, максимум которой расположен при 386 нм и практически не сдвигается в длинноволновую область с ростом мощности накачки. Спектры эмиссии иглообразных образцов ZnO (рис. 7б) отличаются как положениями максимумов полос спонтанной (387 нм) и стимулированной (390 нм) люминесценции, так и более высокой мощностью накачки, необходимой для возникновения стимулированной люминесценции. При этом кроме максимума при 390 нм, на кривой стимулированной люминесценции можно выделить также плечо в области 386 нм (рис. 76, кривая 6). Из зависимостей интенсивности эмиссии мощности оптической накачки, построенных ОТ R найдены пороговые значения логарифмических координатах, возникновения стимулированной люминесценции для наностерженей – 600 кВт/см², а для наноигл – 2500 кВт/см².



Рис.7. Спектры ФЛ массивов наностержней (а) и наноигл (б) оксида цинка. Интенсивность возбуждающего излучения азотного лазера, кВт/см²: 1 – 600, 2 – 2500, 3 – 8000, 4 – 22000, 5 – 33000, 6 – 70000. Температура измерений 300°К.

Исследование спектров ФЛ с временным разрешением показало, что на кривых затухания люминесценции при малой интенсивности возбуждения (50 кВт/см²) существуют участки быстрого и медленного спада интенсивности. Среднее время жизни возбужденного состояния характеризуется постоянной времени затухания. Постоянная времени медленного затухания примерно одинакова для образцов разного типа. При этом постоянная времени быстрого затухания равна 800 пс для стержней и 320 пс для игл. Это связано с тем, что интерференция излучения на боковых гранях стержней ZnO приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния свободных экситонов. В свою очередь, большее время жизни возбужденного состояния для наностержней, по сравнению с наноиглами, обусловливает наблюдаемый для них меньший порог возникновения люминесценции. Анализ спектров стимулированного стимулированной свечения нанокристаллов ZnO различной формы показывает, в случае наностержней оксида цинка имеет место генерация излучения за счет рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов с максимумом в диапазоне 384 – 386 нм. В образцах иглообразной формы преобладает механизм рекомбинации электронно-дырочной плазмы с максимумом эмиссии при большей длине волны. Присутствие в спектре плеча при 386 нм свидетельствует также о частичном вкладе механизма генерации 1-го типа.

Другим фактором, влияющим на пороговую энергию возникновения лазерной генерации, является длина наностержней. Влияние длины стержней на пороги стимулированной и лазерной генерации изучали как на массивах, так и на индивидуальных наностержнях ZnO. Наиболее информативным оказалось исследование люминесценции индивидуальных наностержней разной длины, но одинакового диаметра с металлическим зеркалом на торце. Объектом исследования служили стержни длиной от 18,2 до 8,3 мкм, полученные в одном эксперименте. Различная длина индивидуальных наностержней связана с тем, что при их отделении от массива в процессе ультразвуковой обработки происходил перелом в произвольном месте вдоль длины.

При малых интенсивностях возбуждения кривые краевого свечения всех образцов состоят из относительно широкой (около 20 нм) полосы с максимумом при 384 нм, относящейся к рекомбинации свободных экситонов. При увеличении мощности накачки, начиная с определенной величины, происходит качественное изменение спектров ФЛ, связанное с возникновением спонтанного, а затем лазерного излучения. Наблюдается увеличение интенсивности, сужение полос эмиссии и появление тонкой структуры в спектрах. При этом положение максимумов лазерной люминесценции, а также пороговые величины возникновения спонтанной и лазерной эмиссии зависят от длины стержней. В общем случае переход от спонтанного излучения наностержней оксида цинка к стимулированному и далее к лазерному сопровождается не только изменением характерного спектра, но и увеличением эффективности излучательной рекомбинации. Это приводит к увеличению угла наклона на кривых зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности оптической накачки в точках пороговых значений. На зависимостях площадей под спектральными кривыми краевого свечения исследуемых нанокристаллов ZnO от плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера имеются, как правило, два излома (рис. 8), соответствующих пороговым мощностям возникновения стимулированной и лазерной люминесценции. Для стержней меньшей длины эти пороговые мощности имеют большие значения по сравнению с величинами для более длинных стержней. Эти эффекты объясняются большей длиной усиливающей оптической среды и увеличением времени излучательной рекомбинации свободных экситонов оксида

176

цинка в более длинных стержнях. Наиболее существенное снижение энергетического порога генерации лазерного излучения до 42 кВт/см² наблюдалось на индивидуальном стержне длиной 15 мкм с алюминиевым и тонким волноводным зеркалами на обоих торцах.



Рис. 8. Зависимость площади под спектральной кривой краевого свечения наностержней ZnO различной длины от плотности энергии в импульсе возбуждающего лазера. Длина стержней, мкм: 1 – 18,2; 2 – 16,4; 3 – 11,5; 4 – 8,9; 5 – 8,3. Температура измерений 300°К.

4. Наносенсоры из индивидуальных наностержней ZnO

Электрофизические характеристики наноструктурных полупроводниковых оксидов чувствительны к поверхностным состояниям, в частности к присутствию на поверхности адсорбированных газов. Это в сочетании с большим отношением площади поверхности к объему делает оксидные нанопроволоки прекрасным материалом для создания газовых сенсоров. В результате исследований, проведенных в рамках международного проекта, из индивидуальных наностержней оксида цинка, полученных в ИПТМ РАН, были изготовлены высокочувствительные водородные сенсоры с коротким временем отклика и восстановления, работающие при комнатной температуре, а также УФ сенсоры.

На газовую чувствительность индивидуального наностержня оксида цинка могут влиять несколько факторов. Один из них – величина отношения поверхности к объему нанопроволоки. Известно, что чувствительность оксида металла к газам связана с взаимодействием газообразных компонентов с адсорбированными ионам кислорода (O₂⁻,O⁻,O²⁻) на поверхности и/или с взаимодействием с дефектными состояниями в материале.

Первоначально, когда нанопроволока оксида металла находится на воздухе, адсорбированный кислород захватывает электроны из зоны проводимости:

 $O_2(\Gamma_{-}) \leftrightarrow O_2(agc_{-}); O_2(agc_{-}) + e^- \rightarrow O_2^-(agc_{-}); 1/2 O_2 + e^- \rightarrow O^-(agc_{-}),$

результате чего образуется обедненная зона, увеличивающая сопротивление В нанопроволоки. Следует отметить, что тип частиц адсорбированного кислорода сильно зависит от температуры. При более низкой температуре преобладают ионизированные молекулы O_2^{-1} . При высокой температуре основными являются ионы O^{-1} и O^{2-1} , тогда как частицы O₂⁻ быстро десорбируются. Большая концентрация ионов O₂⁻ на поверхности ZnO при комнатной температуре способствует большей эффективности взаимодействия между O₂ и H₂ и, как следствие, большей чувствительности сенсора. Обмен электронов между объемом нанопроволоки ZnO и поверхностными частицами происходит В приповерхностном слое. Толщина этого слоя имеет величину порядка дебаевской длины/радиуса (λ_D). Этот обмен приводит к уменьшению эффективной концентрации носителей проводящем канале нанопроволоки. Электрическая В проводимость нанопроволоки ZnO может быть выражена как зависимость от концентрации носителей:

 $G = 1/R = \pi r^2/
ho l = n_0 |e| \mu \ \pi r^2/l$,

(2)

где R – электрическое сопротивление, n_0 – исходная/номинальная концентрация носителей, e – заряд электрона, μ – подвижность электронов, r и l – радиус и длина наностержня.

При экспонировании в атмосфере, содержащей примесь водорода, на поверхности наностержня происходят обратимые процессы сорбции-десорбции адсорбированных частиц, сопровождающиеся заменой одних газовых компонентов на другие и приводящие к изменению величины обедненной зоны и электропроводности наностержня. При этом на поверхности сенсора протекают химические реакции:

 $H_2 + 1/2O_2^{-}(адс.) \rightarrow H_2O + e^{-}; H_2 + O^{-}(адс.) \rightarrow H_2O + e^{-}.$

Молекулы водорода реагируют с адсорбированным кислородом с образованием молекул воды, а высвобождающиеся электроны поступают в объем нанопроволоки, приводя к дополнительному увеличению концентрации электронов. Это также приводит к уменьшению размеров обедненной зоны.

Отклик сенсора на присутствие водорода выражается следующим уравнением:

 $S = (G_g - G_a)/G_{g^*}100\%$, (3) где G_g и G_a – электропроводность наностержня ZnO в присутствии водорода и на воздухе соответственно. Экспериментально показано, что при прочих равных условиях величина отклика зависит от поперечных размеров стержня. Это связано с тем, что при уменьшении поперечного размера увеличивается относительный размер обедненной зоны, что приводит к увеличению чувствительности сенсора (рис. 9б).

Проведено сравнение характеристик сенсора, изготовленного из наностержня ZnO диаметром 100 нм, полученного в ИПТМ РАН методом контролируемого газофазного синтеза, с характеристиками аналогичного устройства на основе гидротермально выращенного стержня оксида цинка. Существенно то, что оба сенсора были изготовлены и испытаны по одинаковым методикам одной и той же группой исследователей. Величина отклика сенсора из наностержня ZnO, выращенного гидротермальным методом, на присутствие 200 ppm (0,02%) H_2 составляла 4,2%. В то же время, как видно из рис. 11б, величина отклика сенсора на основе наностержня, выращенного разработанным нами методом, составляет 34% при концентрации водорода 100 ppm. То есть чувствительность сенсора возросла более чем на порядок. Существенно сократились также времена отклика и восстановления сенсора. Более того, как видно из рис. 9а, сенсор уверенно регистрирует присутствие водорода в воздухе при концентрации 10 ppm (0,001%). В этом случае для

ускорения десорбции газов при восстановлении сенсора использовались импульсы УФ света. Важно отметить, что в отличие от большинства описанных в литературе газовых сенсоров на основе полупроводниковых нанопроволок, данный сенсор работает при комнатной температуре. Полученный результат достигнут за счет высокого кристаллического качества И малой концентрации дефектов выращенных В нанокристаллах ZnO.



Рис. 9. а - временная зависимость величины отклика наносенсора на основе индивидуального наностержня ZnO диаметром 100 нм на присутствие 10 ppm H₂ в воздухе (1 – начало экспонирования, 2 – конец экспонирования, 3 – облучение УФ светом). б - величины отклика наносенсоров на основе наностержней ZnO разного диаметра на присутствие различных газов.

Следует отметить, что полученные сенсоры чувствительны также и к другим газам (рис. 9б). Отсутствие высокой селективности является проблемой всех газовых сенсоров из оксидных нанопроволок. Однако в данном случае наблюдается гораздо большая чувствительность сенсора к водороду, чем к другим газам, что очень важно с практической точки зрения. Газовые сенсоры из выращенных газофазным методом нанопроволок ZnO изготавливались неоднократно и каждый раз демонстрировали близкие характеристики. Это говорит о хорошей воспроизводимости как методики роста, так и методики изготовления устройств.

Заключение

Разработана методика газофазного синтеза и предложена модель контролируемого направленного роста нанокристаллов оксида цинка по «самокаталитическому» механизму пар-жидкость-кристалл, в котором функцию катализатора выполняют нанокапли самого металлического цинка. Метод позволяет выращивать упорядоченные массивы высокочистых наностержней оксида цинка на подложках различного типа (моно-, поликристаллических и аморфных) без предварительного нанесения катализатора и зародышевого слоя ZnO.

Форма и размеры одномерных кристаллов ZnO определяется условиями «самокаталитического» синтеза. Наностержни оксида цинка, полученные разработанным методом, представляют собой высококачественные монокристаллы с малой концентрацией точечных дефектов.

Экспериментально установлено, что пороговая мощность лазерной ультрафиолетовой генерации в массивах нанокристаллов оксида цинка при оптическом

179

возбуждении зависит от их формы, размеров и ориентации. Наностержни имеют преимущества по всем параметрам лазерного излучения по сравнению с наноиглами, так как в наностержнях при большой энергии накачки преобладает рекомбинация взаимодействующих свободных экситонов, а в наноиглах – рекомбинация электрондырочной плазмы.

Пороговая плотность накачки для возникновения стимулированного и лазерного излучения в индивидуальных наностержнях уменьшается с увеличением длины наностержней ZnO, что обусловлено увеличением длины усиливающей оптической среды и увеличением времени излучательной рекомбинации свободных экситонов оксида цинка. Лучшие параметры лазерного излучения получены в наностержнях с алюминиевым зеркалом на торце.

Водородные сенсоры, изготовленные из индивидуальных наностержней ZnO, выращенных методом контролируемого газофазного осаждения, обладают на порядок более высокой чувствительностью, по сравнению с аналогичными устройствами на основе гидротермально выращенных стержней оксида цинка. Сенсоры работают при комнатной температуре. Предел обнаружения водорода - менее 10 ppm (0,001%). Впервые экспериментально продемонстрирована зависимость величины отклика от толщины наностержня в сенсоре, связанная с изменением соотношения между величиной обедненной зоны вблизи поверхности и поперечным размером стержня.

Публикации по данной теме:

1. Gruzintsev A.N., Redkin A.N., Emelchenko G.A., Barthou C., Benalloul P. Stimulated luminescence of ZnO nanocrystals of different shape grown by the method of gas transport. // J. Opt. A: Pure Appl.Opt. 2006. V.1. P.123-126.

2. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Маковей З.И., Бартхоу К. (Barthou C.), Беналул П. (Benalloul P.). Люминесценция нанокристаллов ZnO различной формы, полученных методом газофазного синтеза // Неорган. материалы. 2006. Т.42, №5, С.568-574.

3. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Козловский В.И., Редькин А.Н., Маковей З.И., Скасырский Я.К. Люминесценция наностержней ZnO, полученных газотранстпортным синтезом на подложках Si (111) // Неорган. материалы. 2006. Т.42, №7, С.830-835.

4. Грузинцев А.Н., Козловский В.И., Редькин А.Н., Маковей З.И., Скасырский Я.К. Люминесцентные свойства вертикальных наностержней ZnO, выращенных на Si -подложках (100).// Неорган. материалы. 2006. Т.42, №8, С.965-969.

5. Емельченко Г.А., Грузинцев А.Н., Кулаков А.Б., Самаров Э.Н., Карпов И.А., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Barthou С. Люминесценция наностержней оксида цинка // Физика и техника полупроводников. 2007. Т.41. №2. С. 183 -185.

6. Редькин А.Н., Грузинцев А.Н., Маковей З.И., Дубонос С.В., Якимов Е.Е. Получение ориентированных массивов наностержней ZnO методом газофазного синтеза из элементов // Неорган. материалы. 2007. Т.43, № 3, С.301-306.

7. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Маковей З.И., Якимов Е.Е., Бартхоу К. Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO // Физика и техника полупроводников. 2007. Т.41. №6. С. 730 -734.
8. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Маковей З.И., Якимов Е.Е., Бартхоу К., Беналул П. Зависимость интенсивности лазерной генерации вертикальных наностержней ZnO от поляризации оптического возбуждения // Физика и техника полупроводников. 2007. Т.41. №6. С. 735 -740.

9. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Маковей З.И., Бартхоу К. Спонтанное и стимулированное излучение вертикальных наностержней ZnO различной длины // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1206-1210.

10. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Бартхоу К. Влияние химического травления на люминесцентные свойства наностержней оксида цинка // Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 9. С. 1080-1085.

11. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Якимов Е.Е., Бартхоу К. Краевая люминесценция наностержней ZnO при оптическом возбуждении большой мощности // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 9. С. 1110-1115.

12. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А. Получение 1D нанокристаллов оксида цинка методом газофазного синтеза из элементов // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. 6, ч. 2. С. 25-29.

13. Редькин А.Н., Маковей З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А. Особенности газофазного синтеза из элементов наноструктурного оксида цинка // Неорган. матер. 2009. Т. 45. №11. С. 1330 – 1336.

14. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Редькин А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е.,
Висимберга Д., Романов С.Г. Визуализация связанных фотонных мод наностержней ZnO при помощи растровой катодолюминесценции // Физика и техника полупроводников.
2009. Т. 43, N4, с.488.

15. Ursaki V.V., Zalamai V.V., Burlacu A., Fallert J., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G.A., Redkin A.N., Gruzintsev A.N., Rusue E.V., Tiginyanu I.M. Guided mode lasing in ZnO nanorod structures // Superlattices and Microstructures, **2009.** V46, N, c. 513.

16. Ursaki V. V., Zalamai V. V., Burlacu A., Fallert J., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G. A., Redkin A. N., Gruzintsev A. N., Rusu E. V., Tiginyanu I. M. A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures // J Physics D: Appl. Phys, **2009.** V42, N, c.95106.

17. Zalamai V.V., Ursaki V.V., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G.A., Redkin A.N. Lasing with guided modes in ZnO nanorods and nanowires // Appl Phys B (2009) 97: 817–823.

Lupan, O.; Ursaki, V.V.; Chai, G.; Chow, L.; Emelchenko, G.A.; Tiginyanu, I.M.;
 Gruzintsev, A.N.; Redkin, A.N. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature // Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. V. 144, Issue 1, P. 56-66.

19. Lupan O., Emelchenko G.A., Ursaki V.V., Chai G., Redkin A.N., Gruzintsev A.N., Tiginyanu I.M., Chow L., Ono L.K., Roldan Cuenya B., Heinrich H., Yakimov E.E. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications // Materials Research Bulletin, 2010.V. 45, I. 8. P. 1026-1032

20. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Редькин А.Н., ВолковВ.Т., Якимов Е.Е., Висимберга Д. Зависимость порога лазерной генерации наностержней ZnO от их длины // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 9. С. 1254-1259.

21. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Редькин А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е., Висимберга Д. Модовая структура излучения лазеров из наностержней ZnO с одним

металлическим зеркалом // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 9. С. 1274-1279.

- 22. Lupan O., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Heinrich H., Ursaki V.V., Gruzintsev A.N., Tiginyanu I.M., Redkin A.N. Ultraviolet photoconductive sensor based on single ZnO nanowire // Phys. stat. sol. (a). 2010. V. 207, Iss. 7, P. 1735–1740.
- 23. Visimberga G., Yakimov E. E., Redkin A. N., Gruzintsev A. N., Volkov V. T., Romanov S., Emelchenko G. A. Nanolasers from ZnO nanorods as natural resonance cavities // Physica status solidi (c). 2010. V. 7, Iss. 6, P. 1668–1671.

24. Грузинцев А.Н., Редькин А. Н., Бартхоу К. Зависимость порога стимулированной люминесценции нанокристаллов ZnO от их геометрической формы // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, Вып. 5. С. 654-659.

25. Gruzintsev A.N., Red'kin A.N., Yakimov E.E., Yakimov E.B. Cathodoluminescence study of individual ZnO nanorods // Phys. Status Solidi C 8, No. 4, 1403–1406 (2011)

26. Редькин А. Н., Грузинцев А. Н., Якимов Е. Е., Кононенко О. В., Рощупкин Д. В.

Газофазный синтез упорядоченных массивов наностержней оксида цинка на подложках различного типа // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 825–830.

27. Редькин А.Н., Маковей З.И., Рыжова М.В., Якимов Е.Е. Влияние условий синтеза на форму наностержней оксида цинка // Перспективные материалы. 2011. спец. вып. 11. С. 321-325.

28. Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Грузинцев А.Н. Упорядоченные массивы наностержней оксида цинка на кремниевых подложках // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 2. С.216-222.

Углеродные наноматериалы на основе графена и углеродных нанотрубок О. В. Кононенко, В. Н. Матвеев, В.И. Левашов, В.Т. Волков

Углеродными наноматериалами в лаборатории высокочистых и совершенных пленок начали заниматься в 2004 году. Вначале была разработана установка для химического парофазного осаждения углеродных нанотрубок. Фотография и принципиальная схема установки показана на рисунке 1. При активном участии Юсифа Касумова на установке была отработана технология выращивания углеродных нанотрубок на подложках из окисленного кремния.



Рисунок 1. Фотография и принципиальная схема установки для химического парофазного осаждения углеродных нанотрубок.

После получения Андреем Геймом и Константином Новоселовым Нобелевской премии по физике 2010 года за новаторские эксперименты с графеном – двумерной формой углерода, была предпринята попытка использовать разработанную технологию для роста графена. После серии экспериментов было обнаружено, что структура катализатора играет существенную роль в том, какая форма углеродных структур будет получена в процессе синтеза. Если для роста углеродных структур использовали катализатор, состоящий из оксида алюминия со встроенными в него наночастицами железа (Рис.2), то в результате синтеза получались гибридные структуры, состоящие из нанографена и одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Катализатор изготавливали следующим образом. На подложку из окисленного ремния наносили двухслойную пленку 10 нм Al/1 нм Fe или Ni. Алюминий наносили с помощью электронно-лучевого испарения, железо с помощью лазерного импульсного осаждения (для обеспечения высокой плотности и однородности наночастиц катализатора) в вакуумной камере при давлении 10⁻⁶ Торр, а никель напыляли методом частично ионизированного потока в вакууме 10⁻⁷ Торр. После этого подложка отжигалась на воздухе при температуре 800°С в течение 2 минут, чтобы из пленки железа или никеля сформировались отдельные наночастицы. Алюминий при этом окисляется. После отжига катализатора получались встроенные в оксид алюминия наночастицы железа или никеля. Наночастицы

распределены в матрице оксида алюминия очень однородно. Размеры наночастиц 3 – 40 нм, расстояния между ними 5 – 40 нм. Для синтеза углеродных наноструктур подложка с катализатором помещалась в кварцевый трубчатый реактор, который затем откачивали до давления 10⁻⁶ Торр. После этого реактор вводился в печь, предварительно разогретую до температуры синтеза (840–920°C). Когда подложка нагревалась до температуры синтеза, в реактор напускали ацетилен до давления 0,5 Торр, выдерживали 5 секунд, затем извлекали реактор из печи и откачивали. На этот способ получения гибрида графена и углеродных нанотрубок в 2015 году был получен патент РФ №2548989 [1].

На рисунке 3 показан рамановский спектр и изображение в просвечивающем электронном микроскопе, полученное с такой гибридной пленки. Из рисунка видно, что пленка состоит из не сплошной графеновой пленки и одностенных или двустенных углеродных нанотрубок. И трубки и графен растут из наночастиц железа и образуют единую систему.



Рисунок 2. Схема приготовления катализатора для роста гибридной структуры углеродные нанотрубки/графен.



Рисунок 3. Спектр комбинационного рассеяния и изображение в просвечивающем электронном микроскопе, полученное с гибридной пленки углеродные нанотрубки/графен, выращенной на железных наночастицах.

Спектры комбинационного рассеяния гибридной пленки, выращенной на никелевых наночастицах (Рис.4), отличаются от спектров, полученных со структур на железных наночастицах. Спектры демонстрируют более широкие пики D (1350 см⁻¹), G (1595 см⁻¹) и 2D (2695 см⁻¹). Отношение пиков D/G, равное 0,63, указывает на то, что пленка состоит из 25 нм доменов. Плотность углеродных нанотрубок в таких структурах намного меньше.



Рисунок 4. Типичный спектр комбинационного рассеяния гибридной пленки углеродные нанотрубки/графен, выращенной на никелевых наночастицах.

С помощью Холловских измерений были исследованы электрические свойства гибридных пленок. Сопротивление Холла измерялось в полях до 0,5 Т методом ван дер Пау. Холловское сопротивление гибридных пленок, выращенных на железных и никелевых наночастицах, в зависимости от магнитного поля показано на рисунке 5. Было обнаружено, что гибридные пленки имеют дырочную проводимость. Слоевое сопротивление гибридных пленок лежит в диапазоне 12 – 137 кОм на квадрат. Подвижность носителей заряда в гибридных пленках вычислялась по соотношению $\mu = R_{\rm H}/{\rm H}~{\rm R}_{\rm S}$ и составляла 100 – 230 см² В⁻¹ с⁻¹. Это говорит о наличии большого количества дефектов (центров рассеяния) в пленках. Концентрация дырок в гибридных пленках – 2 \times 10¹¹ см⁻² – 5 \times 10¹² см⁻². Пленки демонстрирует необычно высокую чувствительность Холла (до 1500 Ом/T в пленках на железных наночастицах и до 3000 Ом/T в пленках на никелевых наночастицах) [2]. Высокая чувствительность Холла в гибридных пленках делает их перспективными для высокочувствительных датчиков Холла.

Для приложений, требующих высокую чувствительность, в настоящее время используют III/V полупроводники с высокой подвижностью носителей заряда (GaAs, InAs или InSb), которые дороги в изготовлении и имеют ограничения по условиям эксплуатации. Наибольшую чувствительность демонстрируют датчики на основе InSb (2000 Om/T) и датчики на основе InAsSb (2000 Om/T). Так как графен обладает чрезвычайно высокой подвижностью носителей и чрезвычайно малой толщиной, он является идеальным

материалом для создания высокоэффективных элементов Холла. В последние годы несколько групп сообщали об изготовлении датчиков Холла на основе графена, полученного разными методами. Графен на эпитаксиальном карбиде кремния (1022 Ом/Т), CVD графен, выращенный на платине (2745 Ом/Т), механически расслоенный графен, инкапсулированный между слоями гексагонального нитрида бора (5700 Ом/Т). Гибридные пленки, полученные нами, могут представлять альтернативу существующим полупроводниковым датчикам Холла и разрабатываемым датчикам на основе графена.



Рисунок 5. Холловское сопротивление гибридных пленок углеродные нанотрубки/графен, выращенных на железных и никелевых наночастицах.

При использовании в качестве катализатора пленок металлов таких как железо, никель, медь, на поверхности таких пленок вырастает пленка графена [3]. В 2013 году нами был получен патент РФ №2500616 [4] на способ получения графеновой пленки. Мы исследовали рост графена на различных катализаторах. Наиболее однородные пленки получаются на медном катализаторе, фольге и пленке. Изменением параметров синтеза можно влиять на структуру графена. Так пленки, синтезированные в течение 3 сек на медной фольге, состоят преимущественно из монослойного графена довольно высокого качества. На рисунке 6 показан типичный рамановский спектр, полученный с такой пленки. Спектр демонстрирует узкие пики G и 2D, отношение интенсивностей пиков 2D к G равно 2, пик D имеет слабую интенсивность. При увеличении времени синтеза до 30 сек, количество слоев в графене увеличивается до 2-3. Спектры с такой пленки (Рис.7) демонстрируют более широкие пики G и 2D, отношение интенсивностей пиков 2D к G около 1, пик D имеет большую интенсивность, появляется пик D'. Такие признаки характерны для двух или трехслойного графена. Соотношение интенсивностей пиков 2D, G и D' указывает на то, что графен содержит довольно большое количество дефектов, которые представляют собой границы зерен. Размеры графеновых зерен порядка 20-30 нм.



Рисунок 6. Типичный спектр комбинационного рассеяния, полученный с графена, синтезированного на медной фольге в течение 3 сек.



Рисунок 7. Типичный спектр комбинационного рассеяния, полученный с графена, синтезированного на медной фольге в течение 30 сек.

На рисунке 8 показан типичный рамановский спектр, полученный с графеновых пленок, выращенных на пленках железного катализатора. На спектре видны четкие пики G (1583 см⁻¹) и 2D (2700 см⁻¹), подтверждающие наличие графена на поверхности железной пленки. Около 80% площади пленки содержат спектры с симметричным 2D пиком с шириной на полувысоте 25-30 см⁻¹ и отношением интенсивностей пиков 2D к G равным 2-6. Такие признаки характерны для монослойного графена. На спектре видно, что интенсивность пика D очень низкая (порядка 0,02 от интенсивности пика G), что говорит о низкой концентрации дефектов графене. На спектрах видны также слабые пики $2G^{S}$, D + D^{*}, $G^{S} + D^{3}$, $G^{S} + D^{4}$, которые проявляются только в графене высокого структурного

совершенства. Для графена, выращенного на пленках железа характерна неоднородность по количеству слоев. Наряду с монослойными участками присутствуют области с 2-5 слоями графена. На рисунке 9 показан рамановский спектр с такого участка. Чем больше слоев графена, тем меньше отношение интенсивностей пиков 2D к G. Размеры монослойных участков графена могут достигать нескольких десятков и даже 100 мкм. На рисунке 10 показаны карты отношений интенсивностей пиков 2D к G, полученные на различных участках пленки графена.



Рисунок 8. Спектр комбинационного рассеяния, полученный с графена, синтезированного на пленке железного катализатора.



Рисунок 9. Спектр комбинационного рассеяния, полученный с графена, синтезированного на пленке железного катализатора, в области с количеством слоев графена больше двух.



Рисунок 10. Карта отношений интенсивностей пиков 2D к G, полученная с пленки графена, выращенной на пленке железного катализатора.

Пленка графена также была выращена на X-срезе кристалла лангасита без использования катализатора [5]. С помощью рамановской спектроскопии было подтверждено, что на поверхности кристалла вырос графен толщиной 1 – 3 слоя. Методом EBIC было показано, что пленка графена имеет однородные электрические свойства на большой площади (до нескольких сот микрон). Методы EXAFS-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии на источнике синхротронного излучения BESSY II подтвердили хорошее качество выращенного графена.



Рисунок 11. Спектр комбинационного рассеяния, полученный с графена, синтезированного на X-срезе кристалла лангасита без использования катализатора.

По результатам этой работы была подана заявка на изобретение и получен патент РФ № 2614289 «Способ получения пленки графена на подложке» [6], который был награжден дипломом в номинации «100 лучших изобретений России-2017» (Рис.12).



Рисунок 12.

Магнитосопротивление – это изменение электрического сопротивления под внешним магнитным полем. В последние десятилетия магниторезистивные датчики становятся все более важными, поскольку они являются важными компонентами в таких технологиях, как хранение информации высокой плотности, биочипы, космические применения и мониторинг положения. Линейное магнитосопротивление, вызванное неоднородностью концентрации носителей, недавно наблюдалось в графене. Высокочувствительные и настраиваемые датчики магнитного поля могут быть разработаны с использованием линейного магнетосопротивления из-за высокой подвижности носителей в графене при комнатной температуре.

Магнитосопротивление изучалось в квази-подвешенных структурах графена. Структуры были изготовлены следующим образом. Графен выращивали на железных полосках, нанесенных на окисленные кремниевые подложки, методом химического осаждения из паровой фазы при низком давлением с помощью однократного напуска ацетилена. Затем платиновые электроды осаждались на концах полос с помощью метода лазерной абляции. Структуры погружали в 5% -ный водный раствор Fe (NO3) 3, чтобы растворить слой железа под графеновой пленкой, а затем промывали деионизированной водой и высушивали. Пленка железа частично растворяется и превращается в смесь гидроксидных и оксидных фаз при обработке в водном растворе нитрата железа. В результате графен был квази-подвешен между двумя платиновыми электродами, опираясь на частицы оксида и гидроксида железа (Рис. 13).



Рисунок 13. Схематическое изображение квази-подвешенной графеновой структуры.

Магнитосопротивление измерялось при постоянном токе при комнатной температуре в полях до 0,5 Тл. Оно определялось как [R (B) - R (0)] / R (0), где R (0) – исходное сопротивление образца и R (B) – его сопротивление в магнитном поле. Магнитосопротивление, измеренное в квази-подвешенных структурах графена, было положительным с квадратичной зависимостью магнитного поля (B) в полях до ~ 0,07 Тл и квазилинейной зависимостью в полях до 0,5 Тл (Рис.14). Необычно большое магнитосопротивление в магнитном поле 0,5 Тл при комнатной температуре было обнаружено в этих структурах (более 100%) [7]. Такие структуры имеют хорошие перспективы для разработки магниторезистивных датчиков.



Рисунок 14. Зависимость магнитосопротивления квази-подвешенного графена от перпендикулярного магнитного поля при комнатной температуре.

Литература:

- 1. Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Левашов В.И., Волков В.Т., Ходос И.И, "Способ получения гибрида графена и углеродных нанотрубок.", № 2548989, 2015г.
- V.N. Matveev, V.I. Levashov, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, Yu.A. Kasumov, I.I. Khodos, V.T. Volkov, Hall effect sensors on the basis of carbon material. *Materials Letters* 158, 384 (2015).
- O.V Kononenko, V.N Matveev, D.P Field, D.V Matveev, S.I Bozhko, D.V Roshchupkin, E.E. Vdovin, A.N. Baranov, INVESTIGATION OF STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF GRAPHENE GROWN BY LOW-PRESSURE NO FLOW CVD ON POLYCRYSTALLINE Ni FILMS. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 5, 117 (2014).
- 4. Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Левашов В.И., Волков В.Т., Капитанова О.О, "Способ получения графеновой пленки", № 2500616, 2013г.
- Maria Brzhezinskaya, Artemii Irzhak, Dmitry Irzhak, Tae Won Kang, Oleg Kononenko, Viktor Matveev, Gennady Panin and Dmitry Roshchupkin, Direct growth of graphene film on piezoelectric La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ crystal, *Physica Status Solidi RRL* 10, 639 (2016).
- 6. В.Н. Матвеев, О.В. Кононенко, Г.Н. Панин, Д.В. Рощупкин, Патент на изобретение № 2614289 "Способ получения пленки графена на подложке" 2017 г.
- 7. V.N. Matveev, V.I. Levashov, O.V. Kononenko, V.T. Volkov, Large positive magnetoresistance of graphene at room temperature in magnetic fields up to 0.5 T. *Scripta Mater.* **147**, 37 (2018).

Новая жизнь кремния - старого материала современной микроэлектроники

Вяткин А.Ф.

Лаборатория ионной технологии, ИПТМ РАН

Кремний – это основной материал современной микроэлектроники и, как утверждают знающие люди, будет таковым еще долгое время. Однако, по мере развития технологии микроэлектроники, приводящего к уменьшению размеров ключевого элемента интегральных микросхем - транзистора, возникает принципиальное противоречие, заключающееся в том, что на уменьшение времени переключения транзистора за счет более короткого канала МОП транзистора накладывается увеличение времени прохождения сигнала по металлическим проводникам за счет возрастания сопротивления и емкости межсоединений. Таким образом, современная микроэлектроника сталкивается с принципиальными противоречиями на пути дальнейшего увеличения быстродействия вычислительных систем, построенных на кремниевой электронике.

Каким может быть альтернативный путь развития информационной техники? За последние два десятилетия появилась и активно развивается фотонная технология, которая обладает на несколько порядков большей информационной скоростью. В ряде систем эта величина составляет ~ 10¹² бит/с, что на 5-6 порядков величины больше современных проводных систем связи. Внедрение таких высокоскоростных линий связи для передачи сигнала в интегральных схемах необходимо требует перехода к микрофотонике. Элементами таких микрофотонных систем являются волноводы, модуляторы, оптические фильтры, переключатели и оптоэлектронные детекторы. Для кремниевой микрофотоники материалами, обеспечивающими создание этих элементов могут быть кремний, германий и оксид кремния. При этом наряду с традиционными микроэлектронными сочетаниями этих материалов и их структурных модификаций: гетеропары, сверхрешетки, Si/SiO₂ прогнозируется активное использование и других: кремний на диэлектрике, фотонные кристаллы и т.д.

К числу таких материалов современной оптоэлектроники и микрофотоники принадлежит и макропористый кремний, потому что уже сегодня демонстрируются его применения в качестве материала для изготовления фотонных кристаллов. По своим физическим свойствам фотонные кристаллы являются аналогами полупроводников. Только если в последних существуют запрещенные зоны в энергетическом спектре электронов, то в фотонных кристаллах существуют запрещенные зоны в спектре электромагнитного излучения, распространяющегося в кристалле.. То есть для некоторого диапазона длин волн света существует запрет на их распространение в таком фотонном кристалле. По своей структуре фотонные кристаллы представляют собой упорядоченные структуры, состоящие из материалов двух типов с различными величинами оптических констант. кристаллы бывают одно-, двух-Фотонные И трехмерными. Упорядоченный макропористый кремний – идеальный пример двухмерного фотонного кристалла представлен на рисунке 1. По аналогичной технологии создаются кремниевые фотонные кристаллы на основе массивов столбиков. Фрагмент такой структуры представлен на рис.2.

193



Рис.1 Макропористый кремний, размер пор: ширина - 4 мкм, длина 200 мкм.

Введение в идеально упорядоченный фотонный кристалл некоторых структурных дефектов открывает в его запрещенной зоне уровни длин волн, которые могут распространяться в данном кристалле. Такое воздействие на кристалл, аналогичное созданию донорных и акцепторных уровней для электронов в полупроводнике, существенно расширяет область использования такого фотонного кристалла в микрофотонике. Однако, фотонные кристаллы - это не единственная область применения макропористого кремния. В ИПТМ РАН в лаборатории ионной технологии развиваются новые области применения макропористого кремния: в качестве материала солнечных батарей с высокой радиационной стойкостью, основного материала микротопливных элементов и микроканальных топливных процессоров, материала рентгеновской оптики, в мембранной технике, в микромеханике, в сенсорике, медицине и др (Рис. 3-11). Это означает, что кремний в его макропористом варианте открывает для себя новую жизнь, не связанную напрямую с микроэлектроникой.



Рис. 2 Фотонный кристалл на основе массива столбиков кремния





Рис. 3 Массив кремниевых макропор с переменным сечением близким к параболическому в качестве рентгеновских фокусирующих линз.



Рис. 4 Схема топливного элемента на основе пористого кремния.



Рис. 5 Испытательный стенд для топливных элементов.



Рис. 6. Плотность мощности топливного элемента при комнатной температуре (зеленые символы) и при температуре 50^{0} C (синие символы).



Рис. 7 (а)Вид сверху: структура пористого кремния, сформированного в облученном упорядоченным (верх) и неупорядоченным (низ) сфокусированным ионным пучком кремнии,; б) вид поперечного среза.



Рис. 8 Технологическая схема формирования упорядоченного макропористого кремния.



Рис. 9 Схема ТЭ с встроенным реформером.



Рис. 10 Рисунок канала микроканального реактора с встроенной структурой столбиков на дне канала.



Рис. 11 Элемент структуры микроканального реактора с встроенной структурой палладиевых микромембран.

Высокочувствительные кремниевые датчики магнитного поля

Исследование и разработка высокочувствительных кремниевых датчиков магнитного поля с повышенной радиационной и температурной надёжностью на основе тонкоплёночных МДПДМ транзисторов со встроенным каналом в качестве чувствительных элементов

В.Н.Мордкович, М.Л.Бараночников, А.В.Леонов, А.А.Малых, А.Д.Мокрушин Н.М.Омельяновская, Д.М.Пажин

<u>Мотивация</u>

Хорошо микроэлектроника относится известно, что К числу отраслей промышленности, развивающихся рекордно быстрыми темпами. Менее известно, что внутри микро – и наноэлектронной элементной и компонентной базы пальма первенства по скорости развития принадлежит датчикам и микросистемам (конструкции большинства микросистем с необходимостью включают датчиковый блок. обеспечивающий взаимодействие с окружающей средой). Датчики магнитного поля, разработке и исследованию которых посвящена данная работа, относятся к числу наиболее востребованных в самых различных общегражданских и специальных применениях (автоматика, робототехника, электротехника, авто-, авиа – и космическая РЭА, бытовая техника, интернет вещей и т.д.). Неудивительно, что ежегодно в мире объём их производства исчисляется миллиардами штук и возрастает примерно на 10%. Существенно, что переход к цифровой экономике требует не только увеличения объёма производства микроэлектронных датчиков, но и улучшения их характеристик. В частности это относится к повышению чувствительности и эксплуатационной надёжности, а также к уменьшению энергопотребления.

Разработке новых микроэлектронных датчиков магнитного поля и посвящена работа, выполненная в лаборатории радиационно – стимулированных процессов ИПТМ РАН, основные результаты которой суммируются в данной статье.

История вопроса

Данная работа выполнялась в лаборатории радиационно – стимулированных процессов ИПТМ РАН. С момента своего образования в 1986 г. основное направление работ лаборатории заключалось в исследовании возможностей управления концентрацией дефектов и их электрическими свойствами в полупроводниковых материалах и приборных структурах (прежде всего в кремнии и кремниевых структурах), используя различные радиационные, радиационно – термические и химические воздействия [1]. В частности, разрабатывались научные основы формирования структур «кремний на изоляторе» (КНИ) методом имплантационного создания заглублённого в кремний

скрытого изолирующего слоя путём внедрения ионов кислорода и азота и последующего отжига. Возникший в то время серьёзный интерес к разработке КНИ технологии был обусловлен очевидной возможностью её использования для существенного повышения радиационной стойкости, рабочей температуры и предельной частоты кремниевых транзисторов и ИС [2]. Промышленная имплантационная технология, основанная на ионном внедрении кислорода в кремний и формировании в пластинах скрытого слоя SiO₂, была разработана в США фирмой Ibis Corp. Эта технология известна под названием SIMOX - процесс (Separation by Implanted OXygen). Её реализация потребовала разработки специального сильноточного имплантера, обладавшего огромным током ионного пучка (вплоть до 100мА) и отжига облучённых пластин кремния). Такие очень жёсткие требования к проведению имплантации и отжига были обусловлены двумя практическими соображениями.

Во-первых формирование слоя SiO₂ требовало внедрить в Si колоссальную дозу ионов кислорода за разумное сточки зрения реального производства время. Действительно в области кремния где синтезировался диэлектрик, возле каждого атома кремния, участвующего в реакции образования SiO₂ должно находиться как минимум два атома кислорода. Теоретические оценки показали, что при требуемых для этого дозах имплантации каждый атом в слое кремния, через который ионы кислорода транспортируются в зону реакции (т.е. именно там, где впоследствии будут расположены транзисторы и активные зоны ИС) способен сместиться из узла кристаллической решётки в междоузлие (т.е. плотность рождённых облучением собственных точечных дефектов колоссальна), что предопределяло формирование в слое кремния огромной концентрации заряженных радиационных дефектов. Чтобы уничтожить их и сформировать слой кремния, электрические свойства которого позволяют формировать ИС с требуемыми характеристиками и потребовалась экстремально высокая температура отжига радиационных дефектов. В нашей стране не было такого имплантационного и термического оборудования (максимальный ток пучка отечественных имплантеров не превышал нескольких мА, а верхний предел термических режимов отжига диффузионных и имплантационных слоёв не превышал 1200°С). Нами был разработан оригинальный процесс ионного синтеза скрытого диэлектрика, позволивший по меньшей мере на облучения и на 200°С снизить температуру порядок величины уменьшить дозу постимплантационного отжига, т.е. обеспечить режимы ионного внедрения и отжига, которые можно было реализовать на отечественном оборудовании. Это было достигнуто благодаря внедрению в кремний двух типов химически активных ионов, а именно кислорода и азота (SIMON процесс - Separation by Implanted Oxygen and Nitrogen), облучение отжиг. проведёнию имплантации циклами оптимальной последовательностью внедрения этих ионов, выбором энергии кислорода и азота, их доз и температуры в каждом цикле облучения и отжига.

Однако, несмотря на существенное уменьшение дозовой нагрузки на отсечённый слой кремния КНИ структуры в SIMON процессе и отжига радиационных дефектов после каждой стадии имплантации, остаточная концентрация радиационных дефектов в этом слое могла быть очень велика. Необходимо было определить, каковы электрофизические свойства кремниевого слоя (прежде всего, концентрация и

201

подвижность носителей тока), а также оценить электрические свойства синтезированного слоя оксинитрида кремния (встроенный заряд и плотность поверхностных состояний в слое Si у границы раздела с оксинитридом). Иными словами , надо было убедиться, что SIMON КНИ структуры по своим характеристикам удовлетворяют требованиям формирования МОП транзисторов и ИС.

Для оценки электрических свойств слоя Si КНИ пластины естественно было сформировать в канале n^+ - $n - n^+$ структуру с двумя противолежащими омическими n^+ контактами к боковым граням канала и с её помощью, используя эффект Холла [3], получить информацию о концентрации и подвижности электронов. При этом необходимо внешнюю поверхность канала диэлектрической плёнкой, чтобы было защитить предотвратить влияние окружающей атмосферы на проводимость канала. И в первых же было обнаружено, что такие образцы можно использовать как экспериментах оригинальные управляемые электрическим полем элементы Холла (ЭХ), если на их внешней окисленной поверхности сформировать затвор МОП системы, а подложку КНИ структуры и слой скрытого в ней диэлектрика использовать в качестве второй МОП системы [4, 5]. В отличие от традиционных элементов Холла, являющихся пассивными КНИ омическими резисторами. такой элемент является активным магниточувствительным переменным резистивным элементом, а по сути дела тонкоплёночным КНИ магниточувствительным МДПДМ транзистором со встроенным каналом. Мы назвали такой магниточувствительный элемент полевым датчиком Холла (ПДХ).

Объект исследования

ПДХ изготавливался из структур КНИ, в которых тонкий слой кремния п –типа (не более 0.2 мкм) был отделён от подложки скрытым в ней слоем диэлектрика. Имевшийся в ИПТМ имплантер HVEE – 500 обладал слабым током ионного пучка (порядка 10 мкА) поэтому даже при существенно уменьшенной площади сканирования поверхности Si ионным пучком, мы могли создавать скрытый слой оксинитрида лишь локально размером примерно 20×20 мм². Этого было достаточно лишь для того, чтобы убедиться в достоинствах ПДХ, но недостаточно для проведения серьёзного объёма исследований. Тем более, что формирование даже такой небольшой области скрытого диэлектрика требовало многочасового облучения. Поэтому основные исследования проводились на КНИ пластинах фирмы Ibis (США) со скрытым слоем SiO₂, толщиной 0,4 мкм. Конструкция ПДХ иллюстрируется на рис. 1. На рисунке 2 также показано, что ПДХ можно использовать как в режиме обогащённых электронами, так и в режиме обеднённых электронами областей канала вблизи SiO₂ – Si интерфейсов. Помимо этого рисунок 3 также демонстрирует реальную поперечную структуру ПДХ, полученную с использованием растрового электронного микроскопа.



Рис.1. Размеры и расположение элементов КНИ ПДХ; 1, 2 - контакты верхнего и нижнего затворов, 3,4 - токовые (омические) контакты, 5,6 – боковые измерительные контакты. Параметры: h = 0.2 мкм - толщина рабочего слоя кремния, $d_1 = 0.35$ мкм- толщина верхнего подзатворного диэлектрика, $d_2 = 0.35$ мкм- толщина скрытого диэлектрика КНИ структуры, $h_{sub} = 400$ мкм - толщина подложки, L = 500 мкм - длина кремниевого канала, W = 500 мкм - ширина кремниевого канала; а) поперечное сечение, б) вид сверху



Рис. 2. Распределение носителей в режиме обогащения (а) и обеднения (б) областей канала ПДХ вблизи SiO₂ –Si интерфейсов



Рис. 3. Фото РЭМ поперечного сечения КНИ ПДХ

Основные результаты

Рассмотрим основные достоинства ПДХ, вытекающие как из особенностей его конструкции, так и определяемые КНИ технологией их изготовления. Прежде всего напомним, что ПДХ является магнитотранзистором с нормально открытым или встроенным каналом в зависимости от знака и величины нормально закрытым потенциалов на управляющих электродах МДПДМ системы [4]. В n⁺ - n - n⁺ канале ПДХ (выбор типа проводимости канала определён существенно более высокой подвижностью электронов по сравнению с дырками в кремнии и, соответственно более высокой чувствительностью к магнитному полю [3]) при отрицательных потенциалах на полевых затворах ПДХ по сути является аналогом традиционного резистивного Si ЭХ, с той разницей, что изменения управляющих потенциалов позволяют регулировать толщину такого резистора и в определённой степени влиять на магниточувствительность и форму магнито – передаточной характеристики (подробнее смотри [6,7]). В отличие от этого при положительном знаке на полевых затворах ПДХ функционирует как своеобразный полевой транзистор со встроенным аккумулированным каналом и его характеристики радикально отличаются от таковых для традиционных полупроводниковых резистивных ЭХ [1]. Физическая модель ПДХ в режиме аккумуляции представлена в [8]. Проведённые исследования позволяют утверждать, что именно ПДХ в режиме аккумуляции (ПДХ –А) позволяют создавать сенсоры магнитного поля с существенно улучшенными характеристиками по сравнению с традиционными ЭХ.

Магниточувствительность ПДХ - А по крайней мере на порядок выше, чем у 1. традиционных Si ЭХ [9]. Как известно, магнитный отклик ЭХ пропорционален произведению магнитного поля на ток канала. Последний определяется величинами концентрации электронов и их подвижностью. Канал ЭХ обычно слабо легирован с тем, чтобы сохранить высокую подвижность (в случае кремния это достигается, если концентрация доноров в канале не превышает примерно 7. 10¹⁵ см⁻³ [10]. Это условие соблюдено и в канале наших ПДХ (концентрация доноров порядка 5. 10¹⁴ см⁻³). В обогащённых электронами слоях ПДХ – А вблизи обоих SiO₂ – Si интерфейсов концентрация электронов возрастает до 10¹⁷ - 10¹⁸ см⁻³ в зависимости от величины положительных потенциалов МДПДМ затворов. Естественно, что при таких концентрациях подвижность электронов может уменьшится в 2 - 2,5 раза. Однако возрастание тока канала из – за существенного увеличения концентрации электронов в аккумулированных слоях во много раз больше, чем уменьшение их подвижности, что и определяет возрастание пороговой чувствительности ПДХ.

2. Повышенная на порядки величины концентрация носителей в ПДХ – А обеспечивает расширение диапазона рабочих температур вплоть до рекордно высоких значений. Экспериментально было показано, что ПДХ уверенно функционирует при температурах по крайней мере до 320°C [11]. Причём достигнутые значения ограничивались только отсутствием высокотемпературных корпусов, а не возможностями самого кристалла ПДХ. Теоретические оценки, приведённые в [7, 12] показывают, что ПДХ сам по себе может функционировать при существенно более высоких температурах вплоть до 500 - 700°C. Таким образом, в устройствах высокотемпературной микроэлектроники ПДХ

способен успешно конкурировать с ЭХ на основе полупроводниковых соединений A₃B₅, заведомо превосходя таковые по технико - экономическим показателям производства.

3. Традиционные полупроводниковые элементы Холла перестают функционировать, если при понижении температуры атомы легирующей примеси переходят в электрически нейтральное состояние. Для кремниевых ЭХ этот рубеж составляет, примерно, 20К. При этой и более низких температурах в ЭХ исчезают свободные электроны и сопротивление канала становится настолько большим, что ток практически перестаёт течь по каналу. В ПДХ –А, который, напомним, работает как МДПДМ транзистор источник питания продолжает поддерживать поток электронов в Si вблизи интерфейсов SiO₂ - Si, коль скоро потенциал затворов (а при нуле потенциала за счёт положительного исходно существующего заряда в подзатворных диэлектриках) поддерживает аккумуляцию у внешней и внутренней поверхностей канала [13]. Характерные электронов экспериментальные результаты, полученные при гелиевых температурах иллюстрируются на рис. 4.



Рис.4. Холловские характеристики при гелиевых температурах

4. ПДХ –А принципиально иначе реагирует на корпускулярную радиацию, чем Si ЭХ. Так при облучении нейтронами и протонами кремниевого резистора Si ЭХ, изменение проводимости связано, прежде всего с компенсацией доноров радиационными дефектами типа вакансия – атом примеси или дивакансиями, а изменения подвижности являются эффектом второго порядка [14]. В отличие от этого в ПДХ – А преобладающим эффектов в такой ситуации является изменение подвижности, а влияние радиационных дефектов, возникающих в кристаллической решётке кремния при равной с Si ЭХ концентрацией примеси проявляется при существенно больших (примерно на 2 порядка)

дозах частиц [15, 16]. Основной причиной этого является возросший вклад электрического и упругого силовых полей в тонком наноразмерном по толщине канале ПДХ в распределение первичных радиационных дефектов кремния (вакансий и междоузельных атомов) и обусловленное этим изменение кинетики формирования устойчивых нарушений кристаллической решётки Si в результате облучения.

5. ПДХ – А обладает высокой устойчивостью к воздействию мощных импульсов ионизирующей радиации [17]. Установлено, что рождённая импульсной радиацией высокая концентрация неравновесных электронов и дырок в канале ПДХ быстро релаксирует, вследствие чего концентрация электронов в канале возвращается в исходное равновесное состояние через несколько мкс. Таким образом при характерном для современных ЭХ рабочих частотах, как правило не превышающих 100 кГц, ПДХ – А попросту не замечает такого облучения.

6. Хорошо известно, что в Si МОП транзисторах основной механизм радиационной деградации характеристик при ионизирующем облучении обусловлен накоплением радиационно - индуцированного заряда в подзатворном диэлектрике SiO₂ и генерации поверхностных состояний в Si вблизи интерфейсов SiO₂ – Si [18]. ПДХ содержит два подзатворных диэлектрика и два SiO₂ – Si интерфейса. Очевидно, что радиационные изменения свойств диэлектрических слоёв и соответствующих интерфейсов в ПДХ должны значительно сильнее влиять на ток канала ПДХ по сравнению с традиционными Si МОП транзисторами. Однако, как будет показано ниже, конструкция ПДХ позволяет реализовать определённые схемные решения, обеспечивающие поддержание стабильных значений тока канала, что компенсирует влияние различных (в т.ч. и радиационных) воздействий.

7. Двухзатворная полевая система ПДХ – А позволяет модулировать ток канала с помощью вариаций потенциалов затворов и тем самым модулировать эдс Холла. В таком случае синхронное детектирование промодулированного магнитоиндуцированного сигнала позволяет резко снизить уровень шумов (рис.5) и более чем на порядок величины повысить пороговую чувствительность ПДХ – А [9, 19]. В [8] также показано, что ПДХ - А можно использовать как смеситель, если частоты изменения потенциалов на затворах МДПДМ системы отличаются друг от друга, используя гетеродинный режим. Если же на ПДХ - А воздействует переменное магнитное поле, то подключив к затворам МДПДМ системы генератор переменной частоты и воспользовавшись гетеродинной обработкой можно не только измерить индукцию переменных магнитных полей, но и определить частотную спектральную характеристику этого поля.



Рис.5. Шумовая спектральная частотная характеристика КНИ ПДХ

8. Двухзатворная МДПДМ управляющая система ПДХ – А позволяет осуществить ряд схемных решений, повышающих радиационную и температурную надёжность ПДХ –А. Так с помощью обратной связи между холловскими контактами и полевыми затворами (и/ или электродами стока и истока) можно добиться постоянства тока канала, несмотря на изменения температуры окружающей среды [20]. Избежать влияния радиационно - индуцированного заряда в подзатворных диэлектриках, и вблизи SiO₂ – Si интерфейсов в ПДХ можно, например, за счёт туннельной полевой инжекции электронов из кремниевой подложки и тонкого слоя Si КНИ структуры в диэлектрики [21].

Некоторые особенности датчиков магнитного поля на основе ПДХ

Повышенная магниточувствительность ПДХ и пониженное энергопотребление свидетельствуют о возможности улучшения характеристик традиционных выпускаемых тиражами кремниевых интегральных датчиков магнитного поля путём огромными замены ЭХ на ПДХ. Это было показано нами ещё в ранних работах по данной тематике путём создания локального КНИ элемента в структуре магнитоуправляемой логической ИС на основе пластин монокристаллического кремния [22]. За основу была взята отечественная ИС типа К1116 КП4 [23], в которой вместо ЭХ биполярная имплантацией кислорода, азота и последующего отжига была изготовлена область КНИ структуры требуемой геометрии со слоем оксинитрида кремния в качестве скрытого диэлектрика, а в отсечённом слое кремния была сформирована структура ПДХ, функционирующая в режиме аккумуляции электронов у интерфейсов. Помимо ПДХ ИС дифференциальный усилитель, триггер, стабилизатор включала напряжения. двухтранзисторный выходной каскад. Таблица 1 показывает, что замена стандартного в монокристаллической пластине кремния приводит к ЭХ, сформированного существенному повышения магниточувствительности ИС и уменьшению тока в режиме ожилания.

Таблица 1. Сопоставление характеристик магнитоуправляемых	ИС К1116 КП с разной
конструкцией чувствительного элемента	

Тип выходного сигнала	цифровой	цифровой
Чувствительный	Si ƏX	кни пдх
элемент		
Индукция отпирания,	-25	-10
мТл		
Индукция запирания,	25	10
мТл		
Ток в режиме ожидания,	7,5	≤ 3
мА		

Возможности ПДХ для создания новых типов датчиковых ИС можно проиллюстрировать на примере магниточувствительных датчиков с частотным выходом (ДЧВ). В традиционном ЭХ и ИС на их основе выходной сигнал представлен в форме изменения напряжения или тока [23, 24], в отличие от ДЧВ, в котором он представлен в виде изменения выходной частоты. Нами было показано, что используя ПДХ в качестве чувствительного элемента, ДЧВ можно реализовать различными схемными путями. может представлять собой нелинейный элемент автогенератора [25, 26] или ПДХ элемент, управляющий выходной частотой мультивибратора [27]. Принципиальным достоинством ДЧВ на основе ПДХ является возможность изменять основную частоту ДЧВ (т.е частоту в отсутствии магнитного поля), варьируя потенциал управляющих затворов. Это свойство определяет перспективность применения таких датчиков для создания распределённых сенсорных цифровых контрольно – измерительных сетей.

Представляется, что наиболее интересным и перспективным ДЧВ на основе ПДХ является мультивибраторная схема, в которой цепь питания мультивибратора содержит два полевых МОП транзистора, каждый из которых подключён к одному из полюсов источника питания, а холловские выходы ПДХ подключены к затворам этих транзисторов (рис. 6). Подобная схема была предложена в [28] и опробована на традиционном Si ЭХ. Использование ПДХ в мультивибраторных ДЧВ радикально улучшает их потребительские свойства.



Рис.6. Схема ДЧВ на основе схемы бистабильного мультивибратора с использованием ПДХ в качестве чувствительного элемента. Мультивибратор выполнен на транзисторах T1 – T4. Сигнал ПДХ поступает на затворы МОП транзисторов T5, T6, управляющих питанием мультивибратора

Рис. 7 иллюстрирует возможность управления выходным сигналом ДЧВ, варьируя напряжение питания и потенциалы затвора.



Рис.7. Изменение основной частоты, в зависимости от напряжения на затворах

Помимо упомянутой возможности управления частотой ДЧВ потенциалом затворов ИС ДЧВ характеризуется простотой конструкцией. Такая ИС не нуждается в использовании АЦП и усилителя холловского сигнала и в пределе может быть реализована на использовании четырёх транзисторов и ПДХ в качестве чувствительного элемента. В [12] показано, что в качестве транзисторов мультивибратора и цепи питания можно использовать аналогичные ПДХ по принципу функционирования тонкопленочные КНИ МДПДМ транзисторы со встроенным обогащённым каналом. Это означает, что подобный ДЧВ приобретает возможность работать в рекордно широком диапазоне температур при существенно меньшем энергопотреблении и быть устойчивым к различным радиационным воздействиям [11 -13, 15 – 17].

Кроме того, для иллюстрации возможности формирования оригинальных ИС на основе ПДХ укажем на разработанную нами микросистему стабилизатора микро – и малых токов [20]. В такой ИС использовано создание обратных связей, регулирующих величины напряжения питания ПДХ или/ и потенциал управляющих затворов, что обеспечивает поддержание рабочего тока ПДХ (и, следовательно величины полезного сигнала) с точностью не хуже 1% при изменениях температуры, колебаниях рабочего тока или изменении сопротивления нагрузки (рис.8).



Рис.8. Стабилизатор микро – и малых токов с опорным магнитным сигналом (а). Стабилизация тока при изменениях нагрузки (б) и температуры (в).

Некоторые аспекты применения КНИ тонкоплёночных МДПДМ транзисторов в микроэлектронных датчиках

Представленные выше данные о свойствах магниточувствительных элементах были, главным образом, получены при измерениях характеристик ПДХ в схеме с двумя одновременно включенными затворами МДПДМ управляющей полевой системы. Очевидно, что такая схема обеспечивает возможность использовать ПДХ в качестве смесителя. Но иные задачи вполне можно решать, используя схему с подачей потенциала только на один из управляющих затворов. Таким образом, например, успешно функционируют биохимические КНИ датчики на основе тонкоплёночных КНИ транзисторов, в которых для управления характеристиками используется только МОП система скрытый диэлектрик – подложка [29]. Более того, в традиционных планарных КНИ МОП транзисторах и КМОП ИС наличие второго затвора является фактором, способным ухудшить характеристики из – за возникновения паразитного канала вблизи скрытого диэлектрика и зарядовой связи диэлектриков обоих каналов [30]. Для исключения влияния внутреннего интерфейса на свойства традиционных КНИ МОП транзисторов с индуцированным каналом принято в планарных приборах МДПДМ системы использовать затворы более сложной геометрии (например, опоясывающий затвор, окружающий тело КНИ транзистора со всех сторон) [30].

Однако нами было показано, что в планарных магниточувствительных транзисторах типа ПДХ зарядовую связь между двумя затворами можно использовать для увеличения чувствительности к магнитной индукции (рис. 9) [12]. Физически это обусловлено тем, что при определенном соотношении продольного и поперечного электрических полей в канале (напряжённость первого из них определяется напряжением питания ПДХ, второго потенциалами затворов) происходит перераспределение электронов в поперечном сечении каналов. Моделирование показывает, что в этих случаях можно добиться увеличения подвижности электронов (напомним, что эдс Холла прямо пропорционально подвижности и индукции магнитного поля) за счёт уменьшения их поверхностного рассеяния на SiO₂ – Si интерфейсах и электрон - электронного рассеяния в обогащённых в обоих аккумулированных каналах ПДХ, обусловленного изменениями ширины приповерхностных областей, обогащённых электронами.

Результаты нашей работы показали, что использование тонкоплёночного МДПДМ транзистора холловского типа со встроенным каналом позволяет радикально повысить характеристики магниточувствительного элемента по сравнению с традиционными элементами Холла, в которых для преобразования воздействия в полезный сигнал используется пассивный полупроводниковый резистор. Естественно возникает вопрос нельзя ли использовать КНИ транзисторы для улучшения характеристик датчиков иных физических воздействий? В рамках данной работы было показано, что ПДХ можно использовать одновременно как для измерения магнитного поля, так и температуры [31].



Рис.9. Зависимости э.д.с. Холла и тока канала от потенциала V_g затворов при различных конфигурациях их включения на ПДХ. $V_d = 10$ В

В качестве меры изменений температуры можно использовать падение напряжения между истоком/ стоком и любым холловским контактом. Предварительные исследования показали, что КНИ тонкоплёночный МДПДМ транзистор со встроенным каналом можно использовать в качестве чувствительного элемента датчиков ионизирующего излучения, УФ света, датчиков водорода и газов метановой группы, характеристики которых улучшены по сравнению с Si аналогами.

Заключение

Представленные КНИ результаты показывают, что использование тонкоплёночных МДПДМ транзисторов со встроенным каналом в качестве магниточувствительных элементов обеспечивает создание датчиков магнитного поля с улучшенными характеристиками сравнению радикально ПО с традиционными кремниевыми элементами Холла. Существенно, что такое улучшение основных характеристик (чувствительности, радиационной стойкости, расширения диапазона рабочих температур, энергопотребления) обусловлено как возможностями КНИ технологии, так и особенностями конструкции ПДХ, позволяющей использовать нетрадиционные для датчиков Холла схемные решения. Более того, ПДХ по своим ЭХ характеристикам вполне способен составить конкуренцию на основе полупроводников А₃В₅ при решении задач высокотемпературной электроники. Показано также, что КНИ тонкоплёночные МДПДМ транзисторы могут быть использованы в качестве чувствительных элементов не только в магнитных датчиках, но и в датчиках других внешних воздействий (например температуры, состава атмосферы, радиации).

Весьма существенно, что для изготовления ПДХ используются только базовые технологические процессы и оборудование отечественной микроэлектронной промышленности. Отметим ещё одно обстоятельство. ПДХ, также как и ряд описанных выше датчиков магнитного поля, отечественных и зарубежных аналогов не имеют.

Литература

1. Мордкович В.Н. и др. Управление дефектными реакциями в полупроводниках при технологических воздействиях // В сб. «ИПТМ -10 лет» под ред. В.В.Аристова и др., изд. ИПТМ РАН, Черноголовка, 1994, С. 359.

2. Colinge J. P. Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI. Springer Science & Business Media, 2004. P. 373.

3. Popovic R. S. Hall effect devices. Second edition. CRC Press, 2003. P. 412.

4. Мордкович В.Н. Датчики на основе структур «кремний на изоляторе». // Электронная техника, сер.2 «Полупроводниковые приборы», 2008, вып.2 (221), с.34-44.

5. M.I. Kakoulin, A.V. Leonov, A.A. Malykh, V.N. Mordkovich, A.B. Odnolko and M.I. Pavlyuk The Development of Constructive-Technological Decisions on Creation of a Family of Microelectronic Elements on the «Silicon on Insulator» (SOI) Structures to Provide the Ability to Create Sensors of External Influences of a Various Functional Purpose // Proceedings of the Scientific-Practical Conference "Research and Development - 2016", K.V. Anisimov et al. (eds.) and oth - Springer Open, 2018, P. 31 – 31.

6. Королёв М.А., Павлюк М.И., Девликанова С.С. Физическая модель полевого датчика Холла на основе КНИ структуры // Известия вузов. Электроника. - 2017. - №2. - С. 166 - 170.

7. Павлюк М.И. Исследования и разработка КНИ полевых датчиков Холла с расширенными функциональными возможностями // Диссертация на соискание учёной степени канд. технич. наук. МИЭТ, 2018.

8. Леонов А. В. Полевой датчик Холла на основе структур "кремний на изоляторе": Дисс. канд. физ.-мат. наук. 26.12.2013 / ИПТМ РАН. Черноголовка, 2013. 112 с.

9. Бараночников М. Л., Леонов А. В., Мальцев П. П., Мокрушин А. Д., Мордкович В. Н., Омельяновская Н. М., Пажин Д. М. Полевой датчик Холла на основе структур «кремнийна-изоляторе» // В сб. «Нано - и микросистемная техника - под ред. П.П.Мальцева. М., -Техносфера, 2005. С. 8–12.

10. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. т.1. 2-е изд. М.: Мир, 1984, 453 с.

11. Леонов А. В., Малых А. А., Мордкович В. Н., Павлюк М. И. Тонкопленочный кремниевый магниточувствительный полевой транзистор холловского типа с расширенным до 350 °С диапазоном рабочих температур // Письма в Журнал Технической Физики. 2016. Т. 42. № 2. С. 30–36.

12. Малых А.А. Микросистемные датчики с частотным выходом на основе КНИ чувствительного элемента транзисторного типа // Диссертация канд. техн. Наук, НТУ МИСиС, 2016. 123 с.

13. Leonov A. V., Malykh A. A., Mordkovich V. N., Pavlyuk M. I. Field Controlled Si Hall Element with Extended Operation Temperature Range from Liquid Helium Temperature up to 650K // Procedia Engineering. 2015. V. 120. P. 1197–1200.

14. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников, Наукова думка, 1979, 325 с.

15. Пажин Д.М. Влияние облучения на свойства КНИ структур и полевых элементов со встроенным каналом на их основе // дисс. канд. физ. – мат. наук ИПТМ РАН / Черноголовка, 2013, 115 с.

16. Щербачев К.Д., Бублик В.Т., Мордкович В.Н., Пажин Д.М., "Особенности образования радиационных дефектов в слое кремния структур «кремний на изоляторе»" // Физика и Техника Полупроводников, 2011г., т. 45, вып.6, С.754-758.

17. Громов Д.В., Мордкович В.Н., Пажин Д.М., Скоробогатов П. К., "Релаксационные эффекты в полевых датчиках Холла при воздействии импульса ионизирующего облучения", Электронная техника. Серия 2 - Полупроводниковые приборы, 2011г., №1, С.19 - 26.

18. Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов Г.М. Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем. М., Энергоатомиздат, 1998, 256 с.

19. Baranochnikov M. L., Leonov A. V., Mordkovich V. N., Pazhin D. M. and. Filatov M. M «Some Features of Magnetometric and Sensor Devices Based on the Field Effect Hall Sensor». Proceedings Advanced Electromagnetics Symposium AES 2012,16 – 19 APRIL 2012, Paris – France, p.455-459.

20. Leonov, A. V.; Pavlyuk, M. I. . <u>A stabilizer of micro- and small currents based on a field</u> <u>hall-effect sensor with autocompensation of the temperature effect</u> // Instruments and Experimental Techniques // 2016 . V 59. № 6. P. 721 – 725.

21. А.Д.Мокрушин, В.Н.Мордкович, Н.М.Омельяновская Влияние низкополевой инжекции носителей тока на электрические свойства МОП структур // Физика и техника полупроводников, 2007, т. 41, вып. 6, с. 721-725.

22. Горнев Е.С., Мордкович В.Н., Мурашев В.Н., Сычевский В.А. Функциональноинтегрированная элементная база микроэлектроники на основе структур «кремний на изоляторе» // Приборы. 2003. №3. С.30-36.

23. Бараночников М.Л. Микромагнитоэлектроника. М., изд. ДМК, 2011, т. 1, 541 с.

24. Бараночников М.Л. Микромагнитоэлектроника. М., изд. ДМК, 2014, т. 2, 588 с.

25. Бараночников М. Л., Леонов А. В., Малых А. А., Мордкович В. Н., Мурашев В. Н., Пажин Д. М. Датчики внешних воздействий с частотным выходом на основе полевого МДПДМ-транзистора со встроенным каналом // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 10(159). С. 8–11.

26. Леонов А. В., Малых А. А., Мордкович В. Н., Павлюк М.И. Автогенераторная схема преобразователя индукция–частота на основе полевого датчика Холла с регулируемой частотой // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 5. С. 59–61.

27. Малых А.А., Мурашев В.Н. Датчик магнитного поля с управляемым частотным выходом на основе бистабильного мультивибратора и и полевого датчика Холла в качестве чувствительного элемента // Электронная техника, сер.3с. Микроэлектроника, 2016, №1 (16), с.18 – 22.

28. Негоденко О. Н., Мардамшин Ю. П. Микроэлектронные датчики с частотным выходом на основе аналогов негатронов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2000. № 5–6. С. 19–22.

29. Попов В.П., Тронин А.В. Глухов А.В., Иванов Ю.Д. Электронные биохимические наносенсоры для клинических исследований // Инновации, 2014, №3 (185), с. 21 – 27.

30. Colinge I.P. Gate – All Around Technology for Harsh Environment Application // Progress in SOI Structures and Devices Operating of Extreme Conditions ed by Fbalestra at al. Kleiner Acad. Publ., 2001, p. 167 -188.

31. A. V. Leonov, A. A. Malykh, V. N. Mordkovich, M. I. Pavlyuk. Multichannel and Multifunctional Frequency-output Sensors of Physical Effects Based on a Universal Field Transistor-type Sensing Element with a Silicon-on-insulator Structure // Instruments and Experimental Techniques, 2018, Vol. 61, No. 2, pp. 299–305.

Проектирование изделий микро- и нанооптики (радужных голограмм) для производства на установках электронно-лучевой литографии, dot-matrix и прямой лазерной записи

А.А. Свинцов, С.И. Зайцев

АННОТАЦИЯ

Электронно-лучевую литографию признали мощной технологией для создания дифракционных оптических элементов (DOVIDs), которая обеспечивает наивысший оптической защиты И препятствует созданию уровень подделок на основе беспрецедентного уровня ее разрешения, качества и гибкости. В последние годы электронно-лучевая литография продемонстрировала увеличение производительности с одновременным снижением расходов на оборудование. Несмотря на то, что большое количество компаний заявляют об использовании электронно-лучевой литографии в производстве дифракционных защитных оптических элементов (DOVIDs), никакие работы, насколько нам известно, ни по одному коммерчески доступному программному обеспечению для проектирования и оптимизации DOVIDs, не были опубликованы. Нет также и четкого описания физических (оптических) и технологических принципов проектирования DOVIDs и их изготовления. В этой работе представлена программная система RainBow, которая недавно разработана для проектирования и оптимизации цифровых радужных голограмм, «реальных голограмм», устройств микро- и нанооптики. Первоначально RainBow была разработана для бюджетной электронно-лучевой литографии на основе растрового электронного микроскопа (РЭМ), но теперь RainBow способна обрабатывать данные, которые применяются в самых разных установках, включая промышленные литографы (такие как VISTEC, Voyager), установки Dot (Image)-Matrix и машины для прямой лазерной записи (DLW). Для демонстрации успешной работы RainBow с использованием этих различных технологий в данной работе приведены соответствующие примеры голограмм. Специально разработанная технология позволяет достичь производительности электронно-лучевой литографии в несколько квадратных сантиметров в час.

Система позволяет создавать DOVIDs со стандартным набором эффектов и скрытыми изображениями.

Как и в цветном телевизоре с тремя цветами на один пиксель экрана, каждый цветной пиксель исходного изображения переносится RainBow на три (R, G, B) (красный, зеленый, синий) дифракционные решетки в голограмме. Для обеспечения надлежащей интенсивности R, G, B используется изменение скважности или площади решеток. Несколько уникальных особенностей отличает разработанное нами программное обеспечение, от других систем проектирования DOVID.

- Автоматическая функция обеспечивает стабильность цвета при наклоне голограммы путем выравнивания угловой размытости для отдельных решеток R, G, B. На основе решеток RGB и стабильности цвета разработан новый элемент безопасности "Истинное изображение серого тона" (True Grey-Tone image).

216
- Специальный алгоритм оптимизирует размер области, заполняемую решетками для повышения яркости голограммы.

- Алгоритмы так называемой Y(X) коррекции позволяют проектировать большую голограмму, учитывающую конкретные условия дифракции света на каждой решетке.

RainBow содержит новый модуль NM-DOE для проектирования трех элементов безопасности: «скрытый», «указатель» и «LetterInLens», которые все являются разновидностями «реальных» голограмм.

Самой важной особенностью RainBow может быть его подсистема моделирования (модуль HOLO-SIM). При проектировании RainBow создает файл, содержащий геометрические данные (размер, форма, расстояние между штрихами) каждой дифракционной решетки, которые используются для моделирования дифракции и видимого изображения. Это позволяет моделировать вид голограммы под разными углами наблюдения и освещения, при изменении внешних и технологических параметров, таких как спектр источника света, показатель преломления, высота решетки и ошибки литографии. Результаты моделирования позволяют оценивать качество будущей голограммы до реального изготовления, а с другой стороны – она помогает найти оптимальные технологические параметры.

Специальная подсистема (модуль) «NM-Combi» позволяет легко объединить различные элементы DOVIDs (радужные и «реальные голограммы», OVD, микронанооптику ...) в одном файле данных для экспонирования, предоставляя удобный и гибкий инструмент. «RainBow» использует различные форматы данных (векторные или растровые изображения), так что файлы других систем проектирования могут быть использованы в «NM-Combi».

Ключевые слова: защитные элементы, радужные, полноцветные голограммы, электронно-лучевая литография, матрица изображений (image-matrix), точечная матрица (dot-matrix), прямая лазерная запись, дифракционный преобразователь изображения (DOVID), наноструктуры, наноимпринт, полимеры, никелевый штамп.

введение

Структуры оптической решетки обеспечивают контролируемую манипуляцию видимым светом с помощью интерференционных эффектов, происходящих в равномерно расположенных наноструктурах. Наборы дифракционных решеток создают радужные «голограммы», которые используются в качестве элементов безопасности (1) для защиты продукции и официальных документов (паспорта, удостоверения личности и т. д.). Довольно рано было признано, что электронно-лучевая литография может создавать структуры самого высокого качества (2, 3, 4, 5, 6). В работах 6 и 7 указывается на произвольность форм элементарных ячеек с решетками, что является дополнительной защитой, по сравнению с прямоугольными решетками, создаваемыми оптической техникой Dot-Matrix. Однако изготовление соответствующих структур в субмикронном и нанометровом диапазоне является технически очень трудным и требует сложного и дорогостоящего оборудования. Главная проблема заключается в большой площади которая сопоставима с площадью изделий полупроводниковой «голограммы», промышленности. Поэтому штампы (8) обычно изготавливаются на электронно-лучевых

литографах, что ведет к довольно высокой их стоимости. Все вышеперечисленные факты увеличивают стоимость конечного продукта.

Эта статья посвящена описанию и обоснованию технологии, основанной на электронно-лучевой литографии, с использованием такого дешевого устройства, как растровый электронный микроскоп (РЭМ). Технология позволяет существенно снизить стоимость штампов для радужных «голограмм». Обсуждение полученных результатов объясняет, почему качество радужной «голограммы» тем не менее остается высоким. Представлены основные формулы, используемые при проектировании радужных «голограмм». Синтез цвета в этом случае, по-видимому, отличен от синтеза цвета в технологии Dot-Matrix (9, 10).

Также описывается изготовление штампов для наноимпринтинга из никеля с характерными размерами до 100 нм.

1. ФИЗИКА И ОПТИКА РАДУЖНЫХ ГОЛОГРАММ

Известно, что отражение белого света от дифракционной решетки приводит к разложению света в виде радуги. Это означает, что наблюдатель увидел бы место отражения белого света в цвете при определенном расположении источника света и дифракционной решетки. Небольшое смещение глаза наблюдателя или небольшое «покачивание» привели бы к изменению цвета участка отражения. Наблюдаемый цвет зависит от угла падения белого света, угла наблюдения и периода дифракционной решетки. Изменяя период решеток, можно получить отражение, так что наблюдатель одновременно видел бы три разных места (три тесно расположенных решетки) разного цвета. Создание троек решеток, на каждый пиксель исходного изображения составляет технологии радужных голограмм. Поверхность образца основу заполнена дифракционными решетками с разным периодом, так что полноцветное изображение можно увидеть при правильном расположении наблюдателя относительно источника света. Общий недостаток создания цветного изображения с дифракционными решетками заключается в том, что цвет продукта изменяется при его покачивании. Хотя решетка не является «реальной» голограммой, эти продукты обычно называют радужными голограммами. Другими терминами, которые иногда используются, являются решетчатые пиксельные голограммы или радужные голограммы OVDs (11).

1.1. Размер решетки и стабильность изображения

Что касается практического использования радужной «голограммы», следует отметить, что при отражении от решеток пикселя угловое размытие пучка света может быть настолько мало, что наблюдатель увидит отраженный свет только одним глазом. Тогда, два набора решеток могут быть созданы так, чтобы направлять RGB цвета в разные глаза наблюдателя. Это означает, что могут быть созданы два разных изображения, каждый из которых может видеть только один глаз. Таким образом, у наблюдателя создается стереоэффект - иллюзия трехмерного изображения. Необходимо упомянуть еще одну важную вещь. Оказывается, что дифракционные решетки, даже если они не будут последовательно заполнять поверхность, могут создать довольно яркое изображение. Заполнение поверхности на 5% дает отличную яркость, если смотреть при солнечном свете. Таким образом, можно создать несколько (скажем десять) стереоскопических пар

изображений, отражающихся под разными углами, и наблюдатель смог бы просматривать последовательно все десять (стереоскопических) изображений, просто покачивая радужную голограмму. Так иллюзия наблюдения движущегося трехмерного цветного изображения может быть создана просто путем формирования дифракционных решеток, правильно расположенных на поверхности образца.

Количество полученных изображений зависит от размера дифракционной решетки: чем меньше размер, тем больше изображений может быть создано. Оптимальный размер решеток обсуждается в работе (12). Естественно, существует ограничение минимального размера решетки; если размер мал, то количество отраженного света тоже мало, а яркость изображения низкая. Поэтому минимальный размер решеток и максимальное количество создаваемых изображений также определяются яркостью освещения. Существует еще одно условие, ограничивающее размер решетки *d*. Дифракция света на квадратной решетке с размером *d* при отражении вызывает угловую расходимость (размытие) на порядок величины λ/d в обоих направлениях (λ - длина волны). Поэтому слишком малый размер решетки может привести к тому, когда дифракционная расходимость высока, и отраженные лучи попадают на оба глаза, это означает, что создание стереоскопического эффекта невозможно для небольшого размера решетки *d*.

Еще один момент следует упомянуть, он касается оптимального размера дифракционной решетки. Размер решетки не имеет особого значения, поскольку дифракционные углы определяются шагом решетки. Тем не менее, стабильность наблюдения за цветным изображением необходима для наблюдателя (например, при небольшом покачивании в разных направлениях или небольшой вибрации). Поэтому вышеупомянутая угловая расходимость (размытие) могла бы быть полезна, поскольку покачивание под углами, меньшими, чем дифракционное размытие λ/d , не привело бы к исчезновению изображения или заметным изменениям цвета. Таким образом, уменьшение размера решетки сделало бы наблюдение изображения более стабильным, а чем выше стабильность, тем больше угловое размытие.

Рассуждение, изложенное выше, приводит к выводу, что оптимальный размер решетки *d* определяется набором условий. Система «RainBow» (12) (HOLO_RBH) открывает возможности для пользователя создать оптимальный дизайн. Другая часть системы (HOLO_SIM) позволяет с помощью моделирования вышеуказанных факторов предвидеть изображение до создания голограммы и, на этой основе, произвести оптимизацию потребительских свойств голограмм. При этом создание голограммы происходит быстрее и стоимость ее оказывается дешевле.

1.2 Форматирование цвета (синтез)

Синтез цвета в радужной голограмме обычно основан на так называемой цветовой модели RGB (14). Модель требует обеспечить определенную интенсивность компонентов R, G, B. Известно несколько способов контролировать интенсивность отражения света дифракционными решетками. Один из них заключается в том, чтобы контролировать интенсивность через размер решетки, чем больше площадь решетки, тем больше света она будет отражать в сторону наблюдателя. Другой способ – это изменение высоты рельефа дифракционной решетки; если высота рельефа меньше оптимальной, изображение будет тусклым и бледным. Еще одним способом изменения эффективности отражения является изменение скважности решетки. Оптимальная скважность составляет 50% (ширина

штриха равна половине периода); уменьшение скважности (уменьшение ширины штриха без изменения периода решетки) может изменить интенсивность.

Формула, связывающая интенсивность I дифрагированного света (в первом порядке дифракции) со скважностью (h / d) решетки, равна

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \cos(\frac{2\pi h}{d})\right]$$

где *h* - ширина штриха решетки. Видно, что максимальная дифракция достигается при *h*, равной половине периода *d*.

У каждого из этих методов есть свои недостатки. Реализация метода изменения скважности приводит к образованию рельефа структуры с высоким, аспектным отношением, эти структуры могут быть нестабильными при механической печати. Изменения в размере решетки приводят к большому изменению угла расхождения пучка и могут вызвать искажение цвета при незначительном покачивании голограммы. Изменение высоты рельефа трудно реализовать на практике из-за сильного влияния на процесс проявления резиста, случайных изменений доз, времени и температуры проявителя. Этот метод непрактичен для резиста с высокой контрастностью.

Два первых подхода кажутся предпочтительными благодаря технологическим аспектам изготовления голограмм, а «RainBow» предоставляет возможность выбирать и применять любой из двух или даже использовать их одновременно.

Следует обратить внимание, что традиционный метод Dot-Matrix не позволяет изменять скважность, поэтому электронная литография имеет важное преимущество перед этой технологией.

1.3 Управляемое размытие для стабильности цвета.

Из-за дифракции элементарная решетка, ограниченная размерами a_x и a_y , имеет естественное угловое размытие γ_x , γ_y , которое с хорошей точностью может быть рассчитано как

$$\gamma_x \cong 2\frac{\lambda}{a_x}; \ \gamma_y \cong 2\frac{\lambda}{a_y}.$$

Это размытие имеет фундаментальный характер и не может быть уменьшено ни одним из доступных методов. Формула показывает, что размытие зависит от длины волны и может значительно отличаться по величине. Это означает, что красные пиксели (решетки) при покачивании голограммы гаснут позже синих пикселей, что приводит к искажениям цвета изображения. Пакет «RainBow» помогает избежать этого эффекта за счет выравнивания углового размытия для разных длин волн посредством возможности установить дополнительное (также контролируемое) размытие. Метод состоит в следующем: пользователь определяет желательное угловое размытие γ_0 , а затем программное обеспечение сравнивает это размытие с неконтролируемым значением и добавляет контролируемую часть. Внешне это выглядит как небольшое искажение формы дифракционной решетки, когда прямые полоски решетки искривляются (рис.5, рис.7, рис.14).

Традиционная технология Dot-Matrix не позволяет создавать такие изображения, и поэтому прямая запись с помощью электронной литографии имеет определенные преимущества в производстве голограмм со стабильным цветным изображением.

1.4 Серые полутоновые голограммы

Более высокую стабильность цвета при небольшом покачивании можно проиллюстрировать на примере радужной голограммы серого тона. При использовании технологии Dot-Matrix пиксель серого тона проектируемого изображения представлен тремя решетками (приблизительно) равного размера. Чем ниже интенсивность серого пикселя, тем меньше соответствующие размеры трех решеток. Как говорилось ранее, чем меньше размер решетки, тем больше дифракционное размытие. Это означает, что при небольшом покачивании большие решетки становятся менее заметными, и наоборот, маленькие решетки сохраняют видимость. В целом интенсивность изображения серого тона будет искажена при небольшом покачивании. Кроме того, синий цвет имеет тенденцию к исчезновению, и покачивание приведет к окраске изображения с изначально серым тоном. Стабильность голограммы серого тона при покачивании может быть усилена добавлением контролируемого размытия. Стабильность голограммы серого тона при покачивании является хорошей особенностью, позволяющей распознавать голограмму, созданную с помощью электронной литографии, от голограммы, созданной методом Dot-Matrix. Таким образом, контролируемое размытие обеспечивает дополнительную степень безопасности для радужной голограммы.



2. CTPYKTYPA «RAINBOW»

Рисунок 1. RainBow состоит из пяти модулей. Входные изображения, подготовленные во внешних (3D) графических редакторах, преобразуются в набор решеток (или DOE), которые затем могут быть созданы с использованием различных технологий.

Система RainBow состоит из пяти базовых модулей, показанных на рисунке 1. Система получает внешние изображения («проекции») в качестве входных данных и создает данные для электронной или оптической литографии в форматах, подходящих для различных реальных существующих технологических машин. Модули HOLO-RBH, NM-ZERO используются для проектирования радужных голограмм, NM-DOE позволяет проектировать несколько видов «реальных» голограмм (другими словами, DOE или DOVID). Модуль HOLO-SIM позволяет оптимизировать (посредством моделирования) создание радужных и «реальных» голограмм. NM-Combi – это модуль, который обеспечивает объединение разработанных данных из промежуточных форматов в одном файле для конкретной установки EBL или фотолитографии. Следует отметить, что NM-Combi может объединять данные, подготовленные не только модулями RainBow, но и данные, разработанные другими системами проектирования радужных или «реальных» голограмм. NM-Combi имеет функции для расположения всех структур в правильном порядке в плоскости.

3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ГОЛОГРАММ RAINBOW (HOLO-RBH)

Рассмотрим некоторые примеры проектирования голограммы и подготовки данных для электронной литографии. На рисунке 2 показаны пять цветных изображений в формате ВМР. Каждое цветное изображение состоит из трех монохромных изображений, соответствующих трем основным цветам: красному (R), зеленому (G) и синему (B).



Рисунок 2. Пять проекций трехмерного объекта, созданного в 3D-графическом редакторе, проекции соответствуют пяти разным углам наблюдения, углы отличаются на 5 градусов.

На рисунке 3 показан увеличенный фрагмент изображения (желтый шар), разложенный на три цветовых RGB компонента, яркость которых представлена интенсивностью серого цвета. Видно, что желтый цвет состоит из довольно интенсивных пикселей R, G и B.



Рисунок 3. Разделение исходного цветного изображения на три (монохромных) стандартных изображения R, G, B (изображение соответствует желтому шару на исходном изображении).

С другой стороны, синеватый фон создается высокой интенсивностью только В и G пикселей. Извлечение трех монохромных компонентов является первым шагом в программном обеспечении «RainBow». Следующий этап состоит в определении периода дифракционных решеток на основе заданной геометрии освещения и наблюдения. Этот этап также включает рассмотрение интенсивностей R, G и B посредством расчета скважности или площади решеток. Особое внимание уделяется выравниванию угла расхождения пучка для всех решеток R, G и B вдоль всего изображения.



Рисунок 4. Графическое представление данных для созданных решеток «красного» цвета (поэтому все решетки имеют один и тот же период).



Рисунок 5. Фрагмент данных из Рисунка 4, приблизительно соответствующий площади желтого шара на Рисунке 3. Также показаны несколько решеток и две отдельные решетки различной скважности. Из-за эффекта близости решетка с низкой скважностью (показана серым цветом, внизу слева) должна подвергаться более высокой дозе, коричневый цвет решетки внизу справа соответствует более низкой дозе из-за применения автоматической процедуры коррекции эффекта близости.

Программное обеспечение «RainBow» позволяет определить три разные длины волны, чтобы рассчитать периоды дифракционных решеток. Обычно эти три длины волн равны 620 нм, 540 нм и 470 нм для компонентов R, G и B цветного изображения.

Затем применяется специальный метод коррекции эффекта близости, который всегда используется, когда электронная литография применяется в микроэлектронике. Этот метод очень важен, поскольку обеспечивает точный контроль над заранее заданным периодом и скважностью решетки и, следовательно, точно передает интенсивность цвета и полученный цвет конечного изображения. На рисунке 3 показан слой, соответствующий «красному» цвету одного из изображений на рисунке 2. Из-за эффекта близости решетки с различной скважностью или разным шагом должны подвергаться различным дозам облучения (с разным временем экспонирования). Различные дозы кодируются разными цветами на рисунке 5 (см. вертикальную таблицу). Также показаны несколько пикселей и два отдельных пикселя, соответствующие различной скважности. Пиксель с низкой интенсивностью (рис.4, внизу слева) должен быть подвергнут более высокой дозе (серый цвет соответствует дозе около 170%), чем пиксели с высокой скважностью (коричневый цвет соответствует дозе 130%).



Рисунок 6. Графическое представление литографических данных для создания всех пяти цветных изображений (рис.2) в области шара. Все 15 элементарных решеток заполняют менее 20% доступной площади



Для создания пяти цветных изображений требуется 15 слоев, три слоя (R G B) для каждого из пяти цветных изображений. Все эти решетки показаны на рисунке 6 (область шара) и на рисунке 7 (отдельный пиксель). На этом этапе проектирования размер элементарной дифракционной решетки составляет 5 мкм, а расстояние между элементами решетки в одном слое составляет 60 мкм. 60 микрон - это разрешение (размер отдельного пикселя), при котором все пять изображений создаются на подложке с помощью электронной литографии. Видно, что для всех пяти изображений заполнение посредством решеток составляет около 20%, поэтому остается место еще для 15 изображений.

Простые оценки количества литографических данных, необходимых для описания любой радужной голограммы, дают значения, близкие к гигабайтам, когда используется обычный векторный формат, такой как GDSII. Это затрудняет работу с данными и передачу данных. Для преодоления трудности был разработан специальный (сжатый) формат для радужных литографических данных, который радикально (в сотни раз) уменьшал количество информации. Это очень сжатое представление данных особенно удобно при моделировании.

3.1 Улучшение / оптимизация яркости

Решетки, представленные на рисунке 6, соответствуют случаю, где каждый компонент R, G, B цветного пикселя имеет равную площадь (каждая решетка занимает фиксированную площадь). Этот метод не является оптимальным. Например, для рисунка 8-а цвет состоит из следующих компонентов R = 0.93, G = 0.07, B = 0.0. На рисунке 8-b показан синтез цвета с фиксированной площадью для каждого цветного компонента. Как видно вознакает большое незаполненное пространство, которое соответствует B-решетке с нулевой интенсивностью. Чтобы избежать пустого пространства (и потерь яркости) в оптимизированном случае, для получения лучшей яркости предусмотрена переменная площадь для компонентов RGB.



Рис. 8. При простом представлении «красного» квадрата (а) каждый цвет имеет фиксированную область решетки (b), что приводит к пустым пространствам, оптимизированный дизайн с изменяемой областью для каждого из компонентов RGB (c) обеспечивает лучшую яркость, благодаря покрытию всей площади решетками.

3.2 Х / Ү коррекция

В простом проектировании угол дифракции соответствует наблюдению на «бесконечности», когда расстояние между глазом и голограммой считается очень большим. Но когда размер голограммы превышает 1 см, этот способ проектирования приводит к наблюдению только части голограммы (см. рисунк 9).



Рисунок 9. Моделирование голограммы (5 см), наблюдаемой с расстояния в 29 см. На голограмме видна только центральная область, при наклоне (± 2 градуса) видимая область меняет свое положение.

Чтобы избежать этого эффекта, в модуле HOLO-RBH выполняется так называемая процедура Y/X коррекции. В этой процедуре при вычислении шага решетки и ее ориентации учитывается конечное расстояние между глазом наблюдателя и голограммой,

а также расстояние решетки до центра голограммы так, чтобы направить в глаз(а) наблюдателя правильную часть (R, G или B) дифракционной радуги. Идеальный результат Y/X коррекции показан на рисунке 10. Y/X коррекция вместе с добавленным искусственным размытием дает дополнительную устойчивость цвета (в том числе серого тона) при небольшом покачивании голограммы.



Рисунок 10. Использование процедуры Y/X коррекции позволяет видеть всю голограмму, наблюдаемую с конечного расстояния в 29 см.

4. «РЕАЛЬНАЯ» ГОЛОГРАММА КАК ЭЛЕМЕНТ ЗАЩИТЫ (NM-DOE)

Модуль NM-DOE разработан для проектирования конкретных «реальных голограмм», которые являются разновидностями DOE (рис.11). Первый тип называется «скрытым» и содержит «реальную» голограмму, работающую в режиме отражения. Второй тип называется «указателем» и представляет собой голограмму, наблюдаемую в режиме «на просвет». Для наблюдения голограмм требуется использование светоизлучающего диода (или лазерного источника). «LiL» (Letter-in-Lens) - это специфическая голограмма, которая дает изображение буквы (любого изображения), наблюдаемое как бы с помощью линзы. Эту голограмму можно видеть с помощью обычного источника света (широкого спектра).



Рисунок 11. Можно создать три вида «реальной голограммы»: «скрытую» голограмму, наблюдаемую в режиме отражения; b .- «указатель» - голограмма, наблюдаемая в режиме «на прсвет»; с .- «Letter-in-Lens» голограмму можно наблюдать с помощью обычного источника света.

Известно, что эффективность синтезированной голограммы (дифракционного оптического элемента - DOE) зависит от количества уровней, используемых при изготовлении. Чем больше уровней, тем выше эффективность и меньше энергии идет в нулевой порядок. Фазовая бинарная голограмма имеет эффективность около ~ 20%. Также

известно, что классическая DOE с высотой рельефа, сравнимого с длиной волны, имеет большие хроматические аберрации, которые могут быть значительно подавлены с использованием так называемых «толстых» голограмм, когда высота рельефа голограммы составляет несколько длин волн. NM-DOE предоставляет дизайнеру возможность разработки как многоуровневой, так и «толстой» голограммы с высокой степенью дифракционной эффективности и небольшими хроматическими аберрациями.

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЫЧНЫХ РАСТРОВЫХ ЭЛЕКТРОНЫХ МИКРОСКОПОВ В КАЧЕСТВЕ ЛИТОГРАФОВ

Расходы на производство радужной голограммы могут быть радикально уменьшены, если вместо промышленных литографов используются растровые электронные микроскопы (РЭМ). Современный РЭМ стоит от 150 до 300 тысяч евро, что в 10-30 раз меньше, чем промышленный литограф. Как правило, скорость рисования с помощью РЭМ медленнее, чем с помощью промышленного литографа, но для некоторых изделий, например для радужных голограмм скорость не сильно отличается, и радужная голограмма с площадью в квадратный дюйм может быть создана в течение 6 часов.

Преобразование РЭМ в литограф требует специальных систем аппаратного и программного обеспечения, например NanoMarker (5, 13). Другим важным компонентом является специальный редактор для преобразования исходных цветных изображений, например в формате *.*bmp*, в правильно размещенные дифракционные решетки и представления данных в формате, удобном для электронной литографии. Как уже указывалось программное обеспечение («RainBow») предоставляет дополнительную возможность моделирования наблюдения изображения. Эта функция важна на этапе проектирования, поскольку моделирование формирования изображения изображения помогает определить расположение дифракционных решеток до изготовления и тестирования радужных голограмм.

Сравнение литографа на основе РЭМ и литографической машины с переменной формой луча показывает, что из-за непараллельности решеток (рис. 4 и рис. 6) главное преимущество машин (рисование узкой, но длинной полосой) не может быть реализовано. Таким образом система, основанная на РЭМ, имеет аналогичную пропускную способность при гораздо более привлекательных затратах.

6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ

После экспонирования и проявления резиста никелевые штампы легко изготавливаются путем нанесения гальванического покрытия (рис.12) и не нуждаются в каком-либо травлении, которое является обязательным для кремниевых или кварцевых штампов.

Процесс изготовления металлических штампов, применяемых для наноимпринтинга, следующий: оптическая решетчатая структура с размерами элементов в субмикронных и нанометровых масштабах создается в тонком слое резиста (400нм, 2,2М полиметилметакрилат, ПММА, 30 кэВ), используя электроннолучевую литографическую установку, состоящую из электронного микроскопа LEO1560, оснащенного программно-аппаратной системой NanoMaker от компании «Interface» (Москва).



Рисунок 12. Фотографии показывают два примера радужных голограмм, полученных в результате дифракционных эффектов в наномасштабных решетчатых структурах, которые созданы в тонком защитном слое с использованием электронно-лучевой литографии. Под определенным углом видно цветное трехмерное изображение (справа) и цветок (слева).



Рисунок 13. Изображение в оптическом микроскопе решетчатых структур в тонком слое ПММА толщиной 400 нм, выполненное с помощью электронно-лучевой литографии.



Рисунок 14. РЭМ микрофотография гальванического никелевого штампа. Структура решетки показывает детали субмикронного и нанометрового масштаба.

На рисунке 13 представлено изображение, выполненное при помощи оптического микроскопа, и показаны типичные решетчатые структуры в ПММА. Структурированную полимерную поверхность затем покрыли проводящим слоем никеля путем термического осаждения, который послужил исходным слоем для гальванопокрытия никеля. Таким образом, топология защитного покрытия копируется в структуру никеля, как показано на рисунке 14. Подробный анализ РЭМ изображений показал, что при оптимизированных условиях гальванизации хорошо передаются детали размером меньше 100 нм (Puc.15). Контролируя время можно варьировать толщину гальванического слоя никелевого штампа от нескольких десятых микрометров до нескольких миллиметров. В альтернативном методе изготовления вместо никеля может быть использовано железо.

Никелевые штампы использовались далее для переноса рельефа в слой ПММА с помощью установки горячего теснения HEX03 (Jenoptik Mikrotechnik GmbH, Германия).



Рисунок 15. Детальный вид гальванических никелевых наноструктур (высотой 300 нм и шириной около 150 нм). Рисунок 16. Микрофотография РЭМ показывает решетчатые структуры микро- и нанометрового масштаба, успешно отпечатанные в РММА.

На рисунке 16 показан успешный перенос решетчатой структуры нанометрового масштаба в полимер.

6.1 Полутоновые (серые) голограммы

Чтобы продемонстрировать новые функции, включенные в описанный метод, рассмотрим результаты изготовления радужной голограммы серого тона. Сначала на этапе проектирования была определена сцена наблюдения (рис.17), предполагая, что угол падения (Бета) равен 45 градусам, угол наблюдения (Alpha) составляет - 7 градусов. Угловые расхождения пучка (размытие) были выбраны равными 7 градусам в обоих направлениях. Размеры решеток по осям Х и У выбирались равными и составляли 22,5 мкм. Такие размеры решетки приводят к неконтролируемому угловому размытию ~ 1,6 градуса для красного цвета и ~ 1,2 градуса для синего цвета. Видно, что существует различие между естественным (неконтролируемым) размытием и желательным (7 размытием. Для достижения определенного значения градусов) (например, вышеупомянутых 7 градусов) и создания углового размытия, не зависящего от длины волны, форма отдельных решеток слегка искажена, что и вызывает дополнительное контролируемое размытие, создаваемое каждой решеткой. Искажение формы решеток производится автоматически и результат автоматического метода, реализованного в системе проектирования «RainBow», можно увидеть на рисунках 13 и 14, где решетчатые полосы не прямые.

Сжатые литографические данные были перенесены на BESSY / AZM, где их распаковали с помощью стандартных инструментов NanoMaker.

В результате была получена идеальная голограмма серого тона (рис. 18а), как и предсказывалось в моделировании (рис. 18b). Изображение серого тона наблюдалось при изменении углов наблюдения и наклона в диапазоне ± 8 градусов с очень небольшим изменением окраски (на рисунке 19а показано моделирование при -2 градусах бета-угла).

Специально выполненное моделирование подтверждает сохранение серого тона при наклонах. Моделирование также показало, что ошибка цвета изображения

наблюдается уже при углах ± 2 градуса (рис. 19b) для образца без добавления контролируемого размытия.



Рисунок 17. Геометрия сцены радужной голограммы, спроецированной с точки зрения наблюдателя, позволяет определять все параметры сцены.



Рисунок 18а. Фотография радужной голограммы, разработанной и изготовленной в режиме серого тона.

Рисунок 18b. Моделирование радужной голограммы серого тона.



Рисунок 19а. Моделирование при наклоне -2 градуса голограммы серого тона, разработанной *с* контролируемым размытием.

Рисунок 19b. Моделирование при наклоне в -2 градуса голограммы серого тона, разработанной *без* контролируемого размытия, ухудшение изображения серого тона при малом наклоне очевидно по сравнению с наклоном изображения серого тона, разработанного с контролируемым размытием Рис.14а.

6.2 «Реальные» голограммы, созданные электронно-лучевой литографией и прямой лазерной записью

Два из трех типов защитных (реальных) голограмм были созданы для производства с помощью электронно-лучевой литографии. Третий тип (голограмма-указатель) был изготовлен с помощью прямой лазерной записи.

6.2.1 Элемент «указатель»

Элемент «указатель» разработан модулем NM-DOE в качестве бинарной голограммы передачи для создания логотипа компании 4PICO. С помощью модуля NM-COMBI данные переведены в формат установки прямой лазерной записи 4PICO.



Рисунок 20.1. Исходное (желаемое) изображение, одна десятая (в линейном размере) всей голограммы, моделирование запланированного изображения с помощью функции моделирования NM-DOE и изображение, заданное голограммой, изготовленной прямой лазерной записью на 4PICO.

Заметим, что голограмма с бинарной фазой всегда создает паразитное симметричное изображение. NM-DOE способен создавать данные для многоуровневой голограммы, которая может создавать изображения без паразитных эффектов.

6.2.2 «Скрытое» изображение

Идея дизайна представлена на Рисунке 20.1. После отпечатывания пять реальных голограмм создают разные изображения, поэтому при лазерном освещении и сдвиге лазерной указки наблюдатель должен увидеть движущееся изображение.



Рисунок 20.2. Наблюдение пяти изображений, когда лазерный луч освещает голограммы, и они должны создавать иллюзию вращающегося и масштабированного изображения на экране.

При проектировании планировалось получить вращающиеся и масштабированные изображения логотипа компании NanoTypos. Вариант моделирования, включенный в NM-DOE, позволяет смоделировать оптический эффект до экспонирования и изготовления голограммы.



Рисунок 21. Моделирование скрытых изображений, с помощью средств реализованных в модуле NM-DOE.



Рисунок 22. Наблюдение «скрытых» изображений с помощью лазерного луча, как планировалось, изображения демонстрируют вращательные эффекты и эффекты масштабирования.

Данные для голограммы были подготовлены для производства с помощью установки Vistec EBL; после экспонирования и проявления резиста голограмма соответствует ожидаемому результату.

6.2.3 Знак в линзе (Letter-in-Lens)

Изображение можно увидеть «in-Lens», как показано на рисунке 24а. В дизайне элемента «Letter-in-Lens» с модулем NM-DOE размер «линзы» выбрали равным 5 мм, тогда как изображение «буквы», наблюдаемое в «линзе», было около 4 мм. Глубина изображения должна быть -6 мм, и это означает, что изображение должно наблюдаться под плоскостью элемента (6 мм ниже). Тип голограммы был выбран бинарным, потому что изготовление бинарной голограммы с помощью электронно-лучевой литографии требует гораздо меньше времени. Используя модуль NM-Combi, полученные геометрические данные были преобразованы так, чтобы их можно было использовать на РЭМ установке под контролем NanoMaker в ИПТМ РАН (Черноголовка, Россия).



Рисунок 23. а-желаемое изображение, b-бинарная голограмма Letter-in-Lens, сизображение, созданное элементом Letter-in-Lens в белом источнике света.

На рисунке 23b показаны данные для экспонирования, где белая область обозначает экспонирование, а черный пиксель не должен быть экспонирован. Согласно предписанию к модулю NM-DOE, оптимальная толщина составляла около 150 нм, поэтому резист такой толщины нанесли на кремниевую подложку. После экспонирования в электронно-лучевом литографе и проявления образец был покрыт тонким слоем алюминия. На рисунке 23с показан результат наблюдения. Как обычно, радужное изображение, полученное благодаря любому DOE, имеет большую хроматическую аберрацию.

Следует обратить внимание, что бинарная голограмма демонстрирует паразитное изображение, которое видно как мнимое изображение над плоскостью голограммы (над плоскостью подложки). Ожидается, что многоуровневая голограмма должна создавать только один образ, и изготовление «толстой» (и многоуровневой) голограммы должно создавать ахроматическое изображение.

6.3 Зонные пластины Френеля для упаковки

Следует отметить, что зонные пластины Френеля были разработаны с помощью NanoMaker, а не с помощью «RainBow», однако этот элемент упоминается здесь, потому что он сейчас стал очень популярным.



Рисунок 24. Многоуровневая «толстая» линза Френеля разработана со стандартной функцией NanoMaker, параметры дизайна описаны в тексте.

Линза Френеля была спроектирована как «толстая» линза с 6 π общего сдвига фазы и с 4 уровнями для каждого 2 π , поэтому линза создана с 24 уровнями в целом, ожидалось, что эта «толстая» многоуровневая линза будет ахроматической линзой. Таким образом, «толстая» линза обозначает, что общий сдвиг фазы превышает значение 2 π , а многоуровневая - что для каждого 2 π мы проектировали более двух уровней. Другими параметрами были: диаметр D = ~ 26 мм и фокусное расстояние F = ~ 100 мм. При таком дизайне последняя зона имела размер ~ 12 мкм. Согласно дизайну линза должна быть встроена в резист толщиной ~ 2 мкм. Для получения данного рельефа различные части всей структуры должны подвергаться воздействию разных доз облучения, дозы рассчитывались с учетом такой устойчивой характеристики, как контрастность резиста.

Данные для экспонирования были использованы NanoTypos на доступной установке Vistec. Изготовление такого рельефа в толстом резисте при помощи электронно-лучевой литографии всегда затруднительно из-за слабой чувствительности проявления резиста к ошибкам в условиях разработки, но знание контрастности резиста и аккуратное проявление помогает изготовлению. На рисунке 25 показан результат изготовления.



Рисунок 25. Многоуровневая «толстая» линза Френеля для упаковки диаметром ~ 26 см, изготовленная установкой электронно-лучевой литографии Vistec в NanoTypos (Греция).

Видно, что ожидаемая ахроматическая работа линзы происходит из-за ее «толщины».

7. RAINBOW ДЛЯ DOT / IMAGE-MATRIX

В предыдущем разделе была описана реализация дизайна радужных голограмм (HOLO-RBH), созданных при помощи электронно-лучевой литографии, который включал в себя рассмотрение сложной сцены, применение искусственного размытия, размещение RGB (истинных цветов) решеток для оптимизации яркости. Ниже мы покажем, что дизайн с HOLO-RBH может быть успешно реализован с использованием технологий, отличных от электронно-лучевой литографии, таких как Dot (Image) -Matrix и DLW.

Следует заметить, что мы должны отличить классический метод Dot-Matrix (http://ihma.org/pages/glossary, Dot Matrix) и современный метод Dot-Matrix, который иногда имеет другое название: метод Image-Matrix [10] (Рис. 26). Эта схема реализуется на нескольких коммерчески доступных установках таких компаний: Kinemax (Польша), Nanotouch (Россия), Difraks Sol (Латвия), SVGoptronics (Китай). Обычно пропускная способность машины Image-Matrix составляет около 1 см² в час.



Рисунок 26. В соответствии с [10] установка Image-Matrix похожа на фотолитографию в микроэлектронике, но экран SLM позволяет быстро менять изображения (маски). Эти изображения фокусируются на подложку с фоторезистом, для каждого нового кадра следует сдвигать подложку.

Для создания голограмм на установке Image-Matrix модуль HOLO-RBH должен разрезать (разделять) исходный массив решеток на отдельные кадры. Эти данные затем следует предоставить в формате, который подходит для установки Image-Matrix. Метод продемонстрирован для установки Image-Matrix от компании Nanotouch (Россия). Один из примеров демонстрирует (рис. 27а) хорошо известный портрет Монро Энди Уорхола [20]. При проектировании модуль HOLO-RBH создавал массивы решеток, модуль NM-COMBI использовался в подготовке данных в формате для экспонирования.



Рисунок 27. а- изображение с исходным насыщенным цветом, b - один кадр, который отображается с помощью установки Image-Matrix, с-фотография голограммы Монро, перенесенная на пластиковую пленку, кадры изображены красными линиями.

Голограмму создали для наблюдения в режиме «на просвет» (рис. 28а) и действительно она была намного ярче, чем в традиционном режиме отражения.

Разумеется, голограмма может быть создана для наблюдения в режиме отражения, тогда режим «на просвет» даст менее яркое изображение.



Рисунок 28. Наблюдение голограммы Монро, перенесенной на пластиковую пленку в режиме «на просвет» (а), и наблюдение в режиме отражения (б).

Следует отметить, что для того чтобы удовлетворить требования формата кадры были составлены как кирпичная кладка, такой формат является общим для Image-Matrix установок от компаний Kinemax, Nanotouch, Difraks.

8. ПРОЕКТИРОВАНИЕ РАДУЖНЫХ ГОЛОГРАММ ДЛЯ ПРЯМОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ

Прямая лазерная запись (DLW) представляет собой последовательный процесс, когда подложка с резистом подвергается воздействию одним сфокусированным лазерным лучом поточечно, точка за точкой. Прямая лазерная запись является еще одной технологией, используемой для изготовления радужной голограммы, а также для изготовления микро- и нано-структур общего назначения. Прямая лазерная запись представляет собой последовательный процесс, когда подложка с резистом подвергается воздействию одним сфокусированным лазерным лучом поточечно, точка за точкой. Процесс экспонирования похож на сканирующую электронную литографию, поэтому было не так сложно подготовить данные для машины DLW, созданной 4PICO. Установка позволяет достичь разрешения 0,28 мкм при производительности ~ 0,6 см² в час.

На рисунке 29 показан результат экспонирования с помощью машины DLW на 4PICO. Данные экспонирования получили от изображения Монро (рис. 27а) с помощью NOLO-RBH, а затем с опцией в NM-COMBI.



Рисунок 29. Полноцветная радужная голограмма, изготовленная машиной DLW в компании 4PICO.

9. ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем сравнивать предлагаемый подход с методом Dot-Matrix и существующим электронно-лучевым методом, вспомним основные новые функции, которые осуществляются в новом подходе. Разрабатываемая часть реализует два метода правильного синтеза цвета, который включает изменение скважности и размера решетки. Чтобы повысить устойчивость голограммы к случайному покачиванию во время наблюдения, добавляется специальное контролируемое отклонение для выравнивания углового размытия всех трех решеток, используемых в представлении цвета. Замечательной особенностью дизайна является гибкость формы решетки, которая теперь может быть не только квадратом и прямоугольником, даже и не прямоугольником. Данные литографии оптимизируются с помощью коррекции эффекта близости электронно-лучевой литографии, чтобы обеспечить идеальное воспроизведение шага решетки и скважности и, следовательно, идеальную передачу цвета. Данные литографии, описывающие голограмму, если хранятся в общих форматах данных, таких как GDSII, представляют собой огромный объем информации, поэтому был разработан специальный формат для воспроизведения данных голограммы, что позволяет легко перенести данные с удаленного места на компьютер, контролирующий литограф. Предоставляется очень важный инструмент моделирования, который учитывает только геометрию решетки. Инструмент позволяет просматривать и анализировать будущий образ, который дает возможность оптимизировать голограмму перед реальным изготовлением. Добавляется модуль для создания «реальной» голограммы, и более того, из-за модульной структуры проектные данные могут быть представлены для трех основных методов производства: электронно-лучевой литографии, Image-Matrix и DLW.

9.1 Сравнение с подходом Dot-Matrix

История метода Dot-Matrix, прогресс в улучшении его качества и пропускной способности описаны в [9]. Принципы и новейшие установки Dot-Matrix, включая устройства Dot-Matrix, описаны в [10]. Он теперь является развитым и широко используемым методом Основным преимуществом электронной литографии [15,16,17]. является ee беспрецедентное разрешение, основанное на маленьком диаметре электронного пучка. Разрешение превышает пределы волн оптических (Dot-Matrix) устройств видимого диапазона во много тысяч раз [8]. В сочетании с точной системой управления разрешение обеспечивает высокую гибкость написания алгоритмов. Тесно упакованные пиксели могут быть расположены в произвольных формах, включая не только квадраты и прямоугольники, но также и те, похожие на очень сложные ячейки Эшера [8].

Однако электронная литография является последовательным методом, тогда как метод Dot-Matrix работает параллельно, экспонируя целый кадр. В общем, время изготовления одного мастера-штампа не имеет решающего значения при производстве радужных голограмм, и десятки часов для одного мастер-штампа приемлемы на производственной линии. Тем не менее, тщательное рассмотрение производительности двух методов показывает, что машина Dot-Matrix нуждается в механическом перемещении, чтобы экспонировать следующий кадр, и это замедляет скорость записи. Оценки и практический опыт показали, что квадратный дюйм радужной голограммы может быть получен РЭМ на основе электронной литографии в течение шести-десяти

часов, что практически соответствует времени производства с помощью устройства Dot-Matrix.

Электронная литография обеспечивает более высокое качество решеток, как показано при сравнении решеток электронно-лучевой литографии (Рис. 13 и 14) с лучшими решетками Dot-Matrix (Рис. 11 из ссылки 10). Обратите внимание, что на рисунках 13-14 показаны решетки в 6 мкм, тогда как рисунок 11 из ссылки 10 содержит решетку в 25 мкм. Более того, в электронной литографии не происходит наложения решеток.

Как упоминалось выше, предлагаемый подход включает добавление углового размытия для выравнивания отклонений света R, G, B решеток, которое обеспечивается кривизной решеток (Рис. 7, 8, 9). Такое выравнивание отклонений невозможно в методе Dot-Matrix, поскольку схема с использованием интерференции позволяет создавать только прямые полосы.

Синтез цвета в методе Dot-Matrix менее совершенен по сравнению с электроннолучевой литографией. Для управления интенсивностью отражений R, G, B в машинах Dot-Matrix используются два метода: изменение размера решетки и контроль модуляции решетки [10]. Использование только изменения размера решетки без контроля отклонения и выравнивания угловых размытий приводит, как было показано выше, к заметному искажению цвета при покачивании голограммы. Что касается контроля модуляции решетки, такой подход можно применять, но на практике его очень сложно реализовать. Резисты, которые обычно используются, имеют очень высокий контраст, и это приводит к очень сильной чувствительности процесса производства к ошибкам, связанным с дозой экспонирования, температурой, временем проявления и др. Столь сильное влияние было причиной того, что контроль модуляции решетки не был даже включен в качестве стандартной функции для синтеза цвета в модуле HOLO-RBH, хотя электронная литография использует трехмерное формование для изготовления дифракционной оптики киноформы и голограмм, созданных компьютером [18, 19].

Традиционный метод Dot-Matrix можно моделировать с помощью модуля HOLO-SIM, устраняя контролируемое размытие и используя изменение размера решеток только в случае синтеза цвета. Этот результат показан на рисунке 19b, где небольшой наклон (-2 градуса) приводит к очень сильной ошибке в цвете.

Таким образом, голограммы серого тона могут стать новым элементом защиты, что нельзя сделать с помощью метода Dot-Matrix.

9.2 Сравнение с промышленными электронно-лучевыми литографами

Очевидно, что основным преимуществом предлагаемого подхода электроннолучевой литографии по сравнению с электронной литографией промышленных машин является снижение затрат. Система, основанная на использовании РЭМ, системе управления электронно-лучевой литографией NanoMaker и специальном программном обеспечении «RainBow», примерно в десять раз дешевле, чем использование промышленных литографических машин. Но некоторые темы все еще следует обсуждать в связи с использованием промышленных литографов.

Ожидается, что использование литографов с переменной формой луча может уменьшить время изготовления штампов. Однако радужные голограммы являются частным случаем объектов, для которых преимущества переменной формы (VSB) луча не

могут использоваться в полной мере. Дело в том, что луч в машине VBS имеет форму прямоугольника (с размером до нескольких микрон), который нельзя повернуть на произвольный угол. Для того чтобы реализовать эффект 2D / 3D, стереоэффект или эффект кинематики, часть решеток должна иметь небольшой наклон (Рис. 7 и рис.11). Для реализации таких эффектов размер луча машины VBS должен быть уменьшен до минимума, что соразмерно работе машины в режиме пучка с интенсивностью, распределенной по закону Гаусса. Это уменьшает скорость записи и делает ее равной скорости РЭМ. Таким образом, промышленные литографы не имеют существенных преимуществ в производительности радужных голограмм по сравнению с использованием обычного РЭМ.

Кроме того, промышленные литографы оснащены лазерными устройствами для обеспечения идеального совмещения нанометрового масштаба на размерах более нескольких дюймов. Такое точное совмещение не нужно для изготовления радужных голограмм. Голограмма состоит из различных решеток, и точность в несколько микрометров, доступных для обычных механических столов, является достаточной.

Таким образом, ни в производительности, ни в точности промышленные литографы не имеют каких-либо преимуществ по сравнению с описанным подходом, основанным на использовании обычного РЭМ.

9.3 Сравнение производительности

Такой важный параметр, как производительность, недоступна непосредственно на сайтах компаний. Дело в том, что ожидаемая производительность зависит от разрешения определенного устройства или метода: чем выше разрешение, тем меньше производительность. Тем не менее анализ показывает, что оптические методы (Image-Matrix, DLW) создают 0,5-2 см² в час при минимальном разрешении 0,22-0,3 мкм. Как РЭМ на основе электронно-лучевой литографии, так и промышленные установки электронно-лучевой литографии могут также обеспечивать производительность около 1 см² в час, но с гораздо более высоким разрешением. Установки электронно-лучевой литографии, такие как Vistec и Voyager, обеспечивают эту высокую производительность за счет высокого тока экспонирования (до 100nA), тогда как РЭМ на основе электронно-лучевой литографии обеспечивает производительность благодаря определенному ноухау.

Анализ позволяет предположить, что основное ограничение производительности связано с довольно простой причиной: следующее поле экспонирования может быть подвержено воздействию только после механической релаксации (успокоении) стола после перемещения. А процесс успокоения занимает много времени. Этот вывод подтверждается высокой производительностью машин, которые используют экспонирование по непрерывно движущемуся столу (например, машины SVGoptics), которые обеспечивают производительность в десятки раз выше, чем 1 см² в час.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратко результаты статьи можно сформулировать следующим образом:

• «RainBow» позволяет создавать настоящие цветные радужные голограммы и «реальные» голограммы,

• которые могут быть объединены в один файл экспонирования

• в соответствии с различными методами изготовления: включая электронно-лучевую литографию, Dot / Image-Matrix, DLW.

- «RainBow» имеет ряд уникальных возможностей:
- выравнивание цветового размытия,
- создание голограммы серого тона
- и X / Y коррекция

Анализ показал, что большинство практических методов, реализованных в различных коммерческих установках, имеют примерно аналогичную производительность, хотя с более высоким разрешением, обеспечиваемым электронно-лучевой литографией.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. see <u>www.ihma.com</u>, the site of the International Holography Manufacturer Association.
- <u>Robert A. Lee</u>, Pixelgram: an application of electron-beam lithography for the security printing industry (Proceedings Paper), <u>Proceedings Vol. 1509</u>, Holographic Optical Security Systems, William F. Fagan, Editors, pp.48-54, 1991. (<u>http://spie.org/x648.html?product_id=47117</u>).
- 3. <u>Min J. Huang</u>; S. L. Yeh; <u>Chih-Kung Lee</u>; T. K. Huang, Large-format grating image hologram based on e-beam lithography, <u>Proceedings Vol. 2652</u>, Practical Holography X, Stephen A. Benton, Editors, pp.117-123, 1996
- 4. R.A. Lee, <u>Micro-technology for anti- counterfeiting</u>, Microelectronic Engineering, Volume 53, Issues 1-4, June 2000, Pages 513-516
- Patrick W. Leech, Brett A. Sexton and Russell J. Marnock, Scanning probe microscope analysis of microstructures in optically variable devices, <u>Microelectronic Engineering</u>, <u>Volume 60</u>, <u>Issues 3-4</u>, April 2002, Pages 339-346
- Akira Nagano, Toshiki Toda, Susumu Takahashi, Fujio Iwata, "Crystagram Neo": a high-resolution imaging by EB technology, <u>Practical Holography XVI and Holographic Materials VIII (Proceedings</u> of <u>SPIE Volume 4659</u>), Stephen A. Benton, Sylvia H. Stevenson, T. John Trout, San Jose, CA; 3 June 2002; p. 139-147;
- Vladimir I. Girnyk, Optronics, Ltd. (Ukraine); Valeriy I. Grygoruk, Kyiv Taras Shevchenko Univ. (Ukraine); Ilya S. Borisov, Kyiv Taras Shevchenko Univ. (Ukraine) and Optronics (Ukraine); Sergey A. Kostyukevych, V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics (Ukraine), <u>Stereographic and animated rainbow diffractive images in optical security</u>, <u>Practical Holography</u> <u>XVIII: Materials and Applications</u>, San Jose, California; June 29, 2004; p. 179-189
- Goncharsky, Alex; Anton Goncharsky,. "E-beam technology: rising to new levels of protection.(TECHNOLOGY PROFILE)." Holography News. 2004. http://www.accessmylibrary.com/coms2/summary 0286-8226119 ITM
- 9. David Pizzanelli, The development of direct-write digital holography, tech review, The Holographer, <u>http://www.holographer.org/articles/hg00001/hg00001.html</u>
- R.L. van Renesse, <u>Security aspects of commercially available dot matrix and image matrix origination systems</u>, SPIE International Conference on Optical Holography and its Applications, 24-27 May 2004, Kiev, Ukraine, (http://www.vanrenesse-consulting.com/dbfile.php?file=content/attachment/95/VanRenesse Kiev 2004.pdf&db=renesse)
- 11. Renesse, R.L. van (ed.), Optical Document Security, Artech House, London/ Norwood 1994,
- 12. <u>http://www.nanomaker.com/nav.php?go=rainbowhol</u>
- 13. www.nanomaker.com
- 14. Charles A. Poynton, <u>Digital Video and HDTV: Algorithms and Interfaces</u>. Morgan Kaufmann Publishers, San-Francisco, (2003).
- Chih-Kung; Wu, Jeremy Wen-Jong; Yeh, Sheng-Lie; Tu, Chih-Wen; Han, Yi-An; Liao, Eric Hong-Zong; Chang, Linus Ying-Yueh; Tsai, I-En; Lin, Hsiu-Hung; Hsieh, Jeffrey Chi-Tang; Lee, Julie Tsai-Wei, Optical Configuration and Color-Representation Range of a Variable-Pitch Dot Matrix Holographic Printer, Applied Optics, Vol. 39 Issue 1, pp.40-53 (2000).

- Skeren, Marek; Fiala, Pavel; Richter, Ivan, Synthetic diffractive elements for security applications realized on an enhanced integral dot-matrix system, Applied Optics, Vol. 45 Issue 1, pp.27-32 (2006)
- 17. Yeh, Sheng Lih, Using random features of dot-matrix holograms for anticounterfeiting, Applied Optics, Vol. 45 Issue 16, pp.3698-3703 (2006)
- S.V.Dubonos, B.N.Gaifullin, H.F.Raith, A.A.Svintsov, S.I.Zaitsev, Proximity correction for 3D structures. Microelectronic Engineering 27 (1995) 195-198 (see also http://www.nanomaker.com/nav.php?go=papers4).
- 19. <u>V.V.Aristov, S.V.Dubonos, R.Ya.Dyachenko, B.N.Gaifullin, V.N.Matveev, H.Raith, A.A.Svintsov, and S.I.Zaitsev. Three-dimension design in electron beam lithography. J.Vac.Sci.Technol. B13(6),Nov/Dec 1995 (see abstract at http://www.nanomaker.com/nav.php?go=papers1).</u>
- Picture Four Marilyns by Andy Warhol (1928-1987) was sold by Christie's for \$36mln in November, 2015.
 http://www.christies.com/about/pross.comter/releases/prossreleases.com/20162

http://www.christies.com/about/press-center/releases/pressrelease.aspx?pressreleaseid=8162

«Две физики» Виталия Васильевича Аристова

А.В. Никулов

Виталий Васильевич Аристов родился 29 апреля 1945 года в г. Рассказово Тамбовской области, там же окончил школу с Серебряной медалью. Поступил и окончил Московский Физико-Технический Институт, начал свою карьеру учёного в Институте Физики Твёрдого Тела и продолжал до последних дней в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. Научную биографию Виталия Васильевича Аристова, доктора физико-математических наук, профессора, членакорреспондента Российской академии наук можно разделить два периода, один их которых – это время побед, признания и успеха. В начале научной деятельности В.В. Аристовым были заложены основы нового большого направления Российской и мировой науки. Он стоял у истоков создания и разработки фокусирующих приборов рентгеновской оптики, без которых в настоящее время немыслим целый ряд исследований с применением рентгеновского излучения. Работы В.В. Аристова нашли всеобщее и всестороннее признание, и его ученики и последователи успешно продолжают эту деятельность в разных странах мира. Результатом признания научным сообществом этого направления стала успешная научная карьера. Виталий Васильевич Аристов стал кандидатом физикоматематических наук в 28 лет, а в 35 уже защитил докторскую диссертацию. В 1979 году Ленинского комсомола за цикл работ получил премию по дифракционной кристаллооптике расходящегося пучка рентгеновских лучей, в 1988 году получил звание Профессора, а в 1997 году стал Членом-корреспондентом Российской академии наук. В течение пятнадцати лет, с 1989 по 2004 г., В.В. Аристов осуществлял руководство Институтом проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, в 1988-1992 гг. заведовал кафедрой МИСиС, около двадцати лет (с 1994 года) возглавлял кафедру «Физики и технологии наноэлектроники» факультета физической и квантовой электроники МФТИ.

Учёный с большой буквы, педагог, руководитель - Виталий Васильевич Аристов обладал качеством, редким среди современных ученых, - критическим отношением к тому, чему учат в «школе» и что считается общепризнанным. Наука вырождается в схоластику («школьную» науку), когда ученые начинают относиться недостаточно критично к тому, чему их научили в «школе», независимо от того, является ли она школой Аристотеля, которая была основой средневековой схоластики, или школой Ландау. Критическое отношение к тому, что считается общепризнанным, противостоит этому вырождению, однако не приносит быстрого признания. Поэтому не так блестяща и успешна оказалась судьба работ В.В. Аристова последних лет, которые и можно отнести ко второму периоду его научной биографии, - из-за выраженного в них критического отношения к общепризнанным теориям.

Анализируя в рентгеновском спектре взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, Виталий Васильевич пришел к выводу, что общепризнанная квантовая механика неадекватно описывает наблюдаемые явления и, в частности, об абсурдности такого понятия как фотон. Сомнения в адекватности понятия квантов света ставят его в шеренгу последователей Эйнштейна. Если размышлять, как это делали Альберт Эйнштейн, Эрвин Шредингер, Луи де Бройль, Уиллис Лэмб и Виталий Аристов, то

начинаешь понимать абсурдность привычного для большинства понятия фотона. Начинаешь понимать, что никакой объект не может быть одновременно волной и частицей потому, что мы так не можем думать. Начинаешь понимать, что Эйнштейн был прав в своей критике квантовой механики. Рассчитывать на быстрое признание подобных выводов среди большинства научного сообщества не приходится, поэтому многие работы В.В. Аристова так и не удалось опубликовать.

Не смотря на временное расстояние почти в сотню лет, «спор между Эйнштейном и Бором» не решён до сих пор и является объектом пристального внимания пытливых умов во всём мире, давно выйдя за рамки спора между физиками и перейдя в разряд философских. История этого вопроса в своём развитии переживала как драматические, так и курьёзные моменты, о которых необходимо знать и помнить. Работы молодого Эйнштейна сразу нашли признание среди ведущих ученых того времени, но отнюдь не среди всего научного сообщества. Нобелевский комитет десять лет отказывался присудить Эйнштейну премию за теорию относительности, несмотря на рекомендации крупнейших физиков того времени - Лоренца, Планка, Бора, Лауэ, Зеемана, Камерлинг-Оннеса, Эддингтона, Зоммерфельда, Аррениуса и других. Члены Нобелевского комитета долгое время не решались присудить премию автору столь революционных теорий. В конце концов, был найден дипломатичный выход - премия за 1921 год была присуждена Эйнштейну в ноябре 1922 года за теорию фотоэффекта, т. е. за теорию, в которой впервые были использованы кванты света, названные позднее фотонами. В исторической перспективе решение Нобелевского комитета выглядит курьезным, поскольку Эйнштейн в последствие ставил под сомнение понятие квантов света. В одном из писем 1951 года он писал: «Все эти пятьдесят лет напряженных размышлений не приблизили меня к ответу на вопрос, «Что такое кванты света?» Теперь каждый Том, Дик или Гарри думает, что они знают это, но они ошибаются». Таким образом, А. Эйнштейн стал лауреатом Нобелевской премии за то, чего он не понимает. Возможно, это и правильно присуждать премии за понимание своего непонимания. Эйнштейн говорил, что открытие делают те, кто не знает. А за много веков до Эйнштейна Сократ утверждал, что дельфийский оракул назвал его мудрейшим из греков за то, что он, в отличие от других, знает, что он ничего не знает. Эйнштейн, в отличие от современных «Тома, Дика и Гарри», не понимал не только, что такое квант света. Он писал, что не знает в чем смысл принципа дополнительности Бора. Но в великом споре между Эйнштейном и Бором о квантовой механике большинство физиков оказалось на стороне Бора и до сих пор остается там.

Эйнштейн ввел понятие кванта света в 1905 году для описания фотоэффекта и других явлений. В своей знаменитой статье [1] он писал: «Я и в самом деле думаю, что опыты, касающиеся «излучения черного тела», фотолюминесценции, возникновения катодных лучей при освещении ультрафиолетовыми лучами и других групп явлений, С возникновением u превращением света, лучше объясняются связанных предположением, что энергия света распределяется по пространству дискретно. Согласно этому сделанному здесь предположению, энергия пучка света, вышедшего из некоторой точки, не распределяется непрерывно во все возрастающем объеме, а складывается из конечного числа локализованных в пространстве неделимых квантов энергии, поглощаемых или возникающих только целиком». Этим утверждением Эйнштейн ввел понятие квантового дуализма, ныне хорошо известное каждому «Тому, Дику или Гарри». Но Эйнштейн понимал, что дуализм - это проблема, а не решение, в

243

отличие от каждого «Тома, Дика или Гарри». Он писал впоследствии, что не считает удовлетворительным решение проблемы квантового дуализма в квантовой механике.

Здесь важно вспомнить, что, несмотря на успехи в описании фотоэффекта и других квантовых эффектов, гипотеза Эйнштейна о локализованных квантах света продолжала долгое время считаться неприемлемой для большинства ученых. Она была неприемлемой не только для Лоренца и Планка, но даже для Бора. Об отношении большинства ученых к теории квантов говорит заключение рекомендации, которую в связи с выборами в Прусскую академию наук дали Эйнштейну в 1913 году самые известные немецкие физики того времени - Планк, Вербург, Нернст и Рубенс: «Резюмируя, можно сказать, что среди крупных проблем, которыми так богата современная физика, вряд ли найдется такая точка зрения Эйнштейна, которая не была бы достойна внимания. То, что он в своих умозрительных построениях иногда, возможно, заходит слишком далеко, как например, в своей гипотезе световых квантов, вряд ли заслуживает серьезного упрека: не отваживаясь когда-то на риск, даже в самых точных науках о природе, невозможно добиться ничего подлинно нового» [2, стр. 54]. Отношение изменилось только после открытия эффекта Комптона в 1922 году. В статье [3] В.В. Аристов цитирует нобелевскую речь 2005 года Р. Дж. Глаубера, который сказал, что многие из существовавших сомнений в квантовой природе света «были развеяны открытием Комптона в 1922 году эффекта рассеяния рентгеновских лучей на электроне, причем в соответствие с теми же правилами, что управляют столкновением биллиардных шаров» [4]. По мнению К.Т. Комптона, эйнштейновская гипотеза световых квантов внесла «вклад в физическую теорию, безусловно, сравнимый по важности с его более впечатляющей и более широко известной общей теорией относительности, но давший много больше полезных применений» [5]. Корпускулярноволновой дуализм получил признание большинства физиков после того, как гипотеза Луи де Бройля о возможности волнового поведения электронов и других частиц материи, предложенная в 1923 году, была подтверждена экспериментально в 1926 году Джорджем Томсоном, Джоозефом Дэвиссоном и Лестером Хэлбертом наблюдениями дифракции электронов на кристалле.

Но дуализм перестал признавать автор идеи дуализма - Альберт Эйнштейн. Эйнштейн, конечно, не мог не признавать факта наблюдения дуализма и успехов идеи дуализма для описания многих квантовых явлений. Но он видел в дуализме проблему, а не решение. Среди большинства физиков утвердилось мнение, что более конкретное и корректное воплощение принцип корпускулярно-волнового дуализма получил в «волновой механике» Шредингера, которая затем превратилась в современную квантовую механику. Но Шредингер, как и Эйнштейн, отвергал дуализм как решение. Его механика - это именно волновая механика, в которой есть только волны. Никаких частиц в теории Шредингера не было. Он пытался заменить частицы волновым пакетом, но не смог этого сделать, так как волновой пакет, например описывающий частицу в пустом пространстве, расплывается во времени. Поэтому Шредингер, в отличие от большинства, считал свою теорию неудавшейся. В 1951 году он писал: «Это можно назвать «запасным выходом», хотя изначально предполагалось, что это будет новая теория. Разумеется, я имею в виду квантовую механику. (Эддингтон отозвался о ней так: «не физическая теория, а уловка – очень хорошая уловка»)» [6]. Уловкой является предложение Борна считать волновую функцию Шредингера описанием вероятности наблюдения. Этой уловке поверили почти все, включая такого выдающегося физика, как Ричард Фейнман, который в начале параграфа 4 «Смысл волновой функции» своих знаменитых лекций по физике [7] утверждал, что Шредингер "неправильно решил, что $|\Psi|^2$ это плотность электрического заряда электрона ... Борн правильно (насколько нам известно) отождествил Ψ в уравнении Шредингера с амплитудой вероятности ... ". Но он, как и большинство, не только не ответил, но даже не задал себе вопрос: «Почему он считает, что Шредингер решил неправильно, а Борн правильно?» Хотя ответ на этот вопрос очевиден: мы не можем думать, что реальная плотность может мгновенно и нелокально измениться при наблюдении, и мы знаем из нашего повседневного опыта, что вероятность наблюдения изменяется при наблюдении. Например, представим, что ваш друг взял, не глядя из коробки с двумя шариками - белым и черным, один шарик и увез его на произвольно большое расстояние. До того, как вы посмотрели, какой шарик остался в коробке, вы знаете с вероятностью 0.5, что ваш друг увидит черный шарик, когда посмотрит на него. Но после того как вы посмотрели на свой шарик, вероятность станет 1, если вы увидите белый шарик и 0, если черный. Таким образом, Борн предложил считать волновую функцию Шредингера описанием состояния сознания наблюдателя.

В случае с шариками мы можем думать, что при наблюдении изменяются только наши знания: вы не знали и, посмотрев, узнали, что ваш друг взял, например, черный шарик. Но проблему квантового дуализма и проблему с волновым пакетом невозможно решить, если при наблюдении изменяются только наши знания. Поэтому, согласно квантовой механике, которая, по мнению большинства, смогла решить проблему дуализма, волновая функция Шредингера описывает не только состояние сознания наблюдателя, но и состояние квантовой системы, которое между наблюдениями изменяется во времени в соответствии с уравнением Шредингера и независимо от сознания наблюдателя. Абсурдность такого решения проблемы дуализма должна была быть понятна с самого начала. Но понимали только немногие. Как писал Шредингер, существует непонимание «того, что на самом деле имеют в виду Бор, Гейзенберг и их последователи. Они имеют в виду, что объект не существует независимо от наблюдающего субъекта» [6]. Действительно, объект, в данном случае квантовое состояние, существует независимо от наблюдающего субъекта только между наблюдениями, в Процессе 2, согласно терминологии фон Неймана [8]. При наблюдении, в Процессе 1 [8], объект должен изменяться скачком под влиянием изменения состояния субъекта, т.е. знаний наблюдателя. Такое воздействие субъекта на объект логически выводится из предложения Борна считать волновую функцию Шредингера описанием амплитуды вероятности наблюдения.

Очевидно, что вероятность наблюдения должна меняться скачком при наблюдении мгновенно и нелокально. Иначе теория будет предсказывать возможность наблюдения, например, одной частицы в нескольких местах сразу. Впервые на это обратил внимание Эйнштейн в 1927 году в своем выступлении в дискуссии на 5-м Сольвеевском конгрессе [9], рассмотрев простой пример. Электрон, прошедший через небольшое отверстие, распространяется как сферическая волна вероятности. За отверстием помещена фотопластинка в форме полусферы. До первого наблюдения имеется ненулевая вероятность увидеть электрон в любой точке полусферы. Но после наблюдения частицы в одной точке, вероятность наблюдать электрон в других точках должна мгновенно стать нулевой. Иначе теория будет предсказывать возможность

245

наблюдения одной частицы в нескольких местах сразу, т.е. абсурд. Во избежание абсурда необходимо постулировать мгновенное и нелокальное изменение квантового состояния, что, как справедливо заметил Эйнштейн, «приводит к противоречию с постулатом относительности» [9]. Мгновенное нелокальное изменение квантового состояния при наблюдении, на необходимость которого Эйнштейн указывал в 1927 году, было постулировано Дираком в 1930 году [10]. Сделав утверждение, что «после того, как произведено первое измерение, в результатах второго нет никакой неопределенности» [10], очевидное из нашего повседневного опыта, Дирак постулировал изменение квантового состояния: «Таким образом, мы видим, что измерение всегда вызывает скачок системы в собственное состояние той динамической переменной, измерение которой производилось» [10]. Скачок Дирака более известен как коллапс волновой функции или редукция квантового состояния по терминологии, введенной фон Нейманом в книге 1932 года [8]. Гейзенберг оправдывал постулат о скачке прерывным изменением наших знаний: «Так как наше знание под влиянием наблюдения изменяется прерывно, то и величины, входящие в его математическое представление, изменяются прерывно, и потому мы говорим о "квантовом скачке"» [11].

Если бы физики понимали то, что понимали Эйнштейн, Шредингер и другие критики, или хотя бы то, что понимал Гейзенберг, они вряд ли бы поверили в квантовую механику, несмотря на все ее грандиозные успехи. Но они не хотели понимать, почему Эйнштейн хочет думать, что Луна существует, когда он ее не видит и почему ему не нравится «мистическое действие на расстоянии». Возобладало мнение, что квантовая механика не нравится Эйнштейну, Шредингеру и другим критикам только потому, что они не сумели отказаться от предрассудков классической физики. Это мнение было, в частности, высказано известным Советским физиком (в последствие академиком) В.А. Фоком в 1936 году в предисловии [12] к переводу статей Эйнштейна - Подольского -Розена [13] и Бора [14], которые, несмотря на одинаковое название «Можно ли считать квантовомеханическое описание физической реальности полным?». содержали противоположные утверждения: «В квантовой механике мы сталкиваемся с новыми физическими идеями, настолько отличными от привычных представлений классической теории, что освоение их представляет значительные трудности, особенно для умов, воспитанных на классической физике. Насколько трудно этим умам «принять» эти новые идеи, показывает то, что даже создатель теории относительности — Эйнштейн, обогативший мир не менее глубокими физическими идеями, и, как это ни парадоксально, один из создателей квантовой механики – Шредингер – до сих пор не могут примириться с теми следствиями, которые вытекают из открытия квантовой механики».

Статьи Эйнштейна - Подольского – Розена [13] и Бора [14] сыграли особую роль в комедии ошибок и исторических случайностей, характерных для истории квантовой механики. Эти статьи не могли бы появиться, если бы физики понимали, что Эйнштейн и Шредингер не могут примириться с квантовой механикой совсем не потому, что они были воспитаны на классической физике, а потому, что считали недопустимым, когда в теории постулируется воздействие субъекта на объект, т. е. сознания наблюдателя на квантовую систему. Они этого не понимали, так как были введены в заблуждение подменой сознания наблюдателя бездушным измерительным прибором с помощью квантового постулата Бора и его принципа дополнительности. Сократ не только знал, что он ничего не знает, но и убеждал других в том, что они ничего не знают. Это

кончилось печально. Сократа вполне демократично, голосованием пяти тысяч человек, приговорили к смерти за то, что он развеивал иллюзию понимания, задавая вопросы. Этот способ Сократа может быть использован для того, чтобы поставить под сомнение иллюзию возможности замены сознания наблюдателя бездушным прибором. Для этого достаточно одного вопроса: «Как взаимодействие с прибором при первом измерении может обеспечить определенность результата наблюдения при втором измерении той же самой динамической переменной?» Мы вполне можем думать, что взаимодействие средств наблюдения с микроскопическим объектом может увеличить неопределенность результата измерения. Этим Гейзенберг обосновывал соотношение неопределенности сопряженных величин, например координаты и импульса [15], а Бор - принцип дополнительности [16]. Но чтобы квантовая механика не предсказывала абсурд, на что указал Эйнштейн [9], необходимо постулировать, что при наблюдении происходит переход системы в собственное состояние той динамической переменной, которая измеряется [10]. Скачок Дирака постулирует не увеличение неопределенности, а ее исчезновение. Поэтому его невозможно понимать как результат воздействия средств наблюдения на квантовую систему.

Вызывает удивление, что не только в то время, но и сейчас большинство физиков уверено, что Процесс 1 является процессом измерения, при котором на систему воздействует прибор, а не наблюдение, при котором квантовая система изменяется под воздействием сознания наблюдателя. Так учили и учат в «школе»! Только немногие понимали и понимают, что скачка Дирака не может быть при измерении.

Статья Эйнштейна - Подольского – Розена [13] была рассчитана на большинство, поэтому в ней рассматривался процесс измерения, а не наблюдения. Авторы исходили из того, что прибор не может мгновенно действовать на расстоянии. Эйнштейн настаивал: «Но одно предположение представляется мне бесспорным. Реальное положение вещей (состояние) системы S₂ не зависит от того, что проделывают с пространственно отделенной от нее системой S₁» [17]. Исходя из этого предположения, авторы [13] продемонстрировали с помощью мысленного эксперимента как, вопреки принципу неопределенности Гейзенберга и принципу дополнительности Бора, могут быть точно измерены сопряженные величины, например, координата и импульс, операторы которых не коммутируют. Частица, импульс которой точно известен, например p = 0, распадается на две частицы, которые разлетаются на произвольно большое расстояние. Измерив точно импульс одной частицы p_1 , можно точно узнать импульс второй $p_1 = p - p_2 = -p_2$. Далее можно точно измерить координату второй частицы г₂ в том же состоянии, исходя из предположения, что прибор, взаимодействовавший с первой частицей, не мог изменить состояния частицы, удаленной от него на произвольно большое расстояние [13]. В своем ответе Эйнштейну - Подольскому – Розену Бор в [14] фактически должен был утверждать возможность нелокального воздействия прибора на удаленную от него частицу. так как это логически единственный способ спасти соотношение неопределенности и принцип дополнительности. Но он это сделал настолько путано, что большинство физиков этого не поняли. Поэтому, как писал Джон Белл в Приложении 1 «Позиция Бора» статьи 1981 года: «До сих пор большинство современных теоретиков думают, что Бор одержал победу над Эйнштейном в их споре, и сами они разделяют взгляды Бора» [18]. Сам Белл был противоположного мнения, так как он, в отличие от большинства, понимал, что Бор отвергает предпосылку Эйнштейна-Подольского-Розена – «никакого действия на расстоянии» - вместо того, чтобы опровергать их аргументы [18]. Также известно высказывание Белла о споре Эйнштейна и Бора по поводу ЭПР парадокса: «Я чувствовал, что интеллектуальное превосходство Эйнштейна над Бором, в данном случае, было огромным, как огромная пропасть между человеком, который ясно видел, что нужно, и обскурантом» ("I felt that Einstein's intellectual superiority over Bohr, in this instance, was enormous as vast gulf between the man who saw clearly what was needed, and the obscurantist" [19]).

Дискуссия Бора [14] с Эйнштейном-Подольским-Розеном [13] активно обсуждалась, как во всём мире, так и у нас. Уже на следующий год были опубликованы и прокомментированы [12] переводы их статей [13,14]. Но большинство физиков интересовалось скорее возможностями, чем проблемами квантовой механики. Отношение большинства ученых к квантовой механике можно понять на примере отношения правительства Советского Союза. Когда в 1949 году ученые-марксисты хотели устроить процесс над квантовой механикой, как теорией идеалистической [20], Берия, как рассказывают, позвонил Курчатову и спросил, правда ли, что квантовая механика противоречит единственно правильному учению диалектического материализма. Курчатов отвечал, что он не понимает этой философии, но он знает, что без квантовой механики невозможно создать атомную бомбу. Поэтому партия решила, что квантовая механика не является идеалистической теорией и запретила Советским ученым критиковать ее в связи с этим. Отношение большинства ученых является аналогичным. Об этом говорил Белл в 1989 году в докладе «Против измерения»: «Когда они вынуждены признать некоторую двусмысленность привычных формулировок, они, тем не менее, продолжают настаивать, что общепризнанная квантовая механика прекрасно работает «во всех практических случаях»» [21].

В течение длительного времени, не только физики Советской школы, но и большинство физиков в мире не обращали внимания на противоречие квантовой механики с реализмом. Интерес к этой философской проблеме возник благодаря работе Джона Белла «О парадоксе Эйнштейна - Подольского – Розена» [22]. Следует отметить, что примерно в то же время, когда была опубликована статья Белла [22], знаменитый физик Ричард Фейнман утверждал в своих знаменитых лекциях по физике [7], что никакого парадокса Эйнштейна - Подольского – Розена нет. Работы Белла в течение десятилетий игнорировались большинством физиков, изучавших квантовую механику по фейнмановским лекциям по физике и аналогичным им учебникам, в которых ничего не говорилось или мало говорилось о противоречии квантовой механики с реализмом. Джон Белл стал известен и даже знаменит только после того, когда большинство решило, причем вопреки мнению самого Белла, что экспериментальные свидетельства нарушения неравенств Белла позволяют опровергнуть реализм И доказать справедливость квантовой механики. Сам Белл, имея в виду экспериментальные свидетельства нарушения неравенств Белла в работе группы Аспе [23], говорил в докладе [24] (название которого позже стало названием сборника его работ [25]): "Для меня эти эксперименты свидетельствуют о реальной проблеме, существующей в квантовой теории. Имеется очевидное противоречие между любой ее строгой формулировкой и теорией относительности". Как и Эйнштейн, Белл считал недопустимым отказ от реализма и призывал заменить квантовую механику реалистической теорией, например теорией со скрытыми параметрами. Его первая работа [26], которая несколько лет не публиковалась, была посвящена опровержению доказательств невозможности реалистического описания квантовых явлений.

Итак, комедия ошибок и исторических случайностей получила новое развитие благодаря именно такому критику квантовой механики как Джон Белл. Судьба Джона Белла как ученого в определенном смысле противоположна судьбе Виталия Аристова и Альберта Эйнштейна: от полного непонимания и непризнания – к широкой известности. Из книги Дж. Гринштейна и А. Зайонца [27], перевод которой вышел под редакцией В.В. Аристова (первое издание в 2008 году и второе издание в 2012 году), можно узнать, что работы Белла долгое время игнорировались большинством, и он стал известен только незадолго до смерти в 1990 году. В 1987 годы был впервые опубликован сборник его работ, который затем несколько раз переиздавался, например в 2004 году [25]. Сейчас Белл считается одним из самых известных физиков в истории. В мире проводятся многочисленные конференции, издаются сборники, посвященные его памяти, публикуются воспоминания о нём. У нас Белл известен намного меньше. До сих пор не издан сборник его трудов [25]. Одной из заслуг Виталия Васильевича является издание книги [27], в которой достаточно понятно объясняется значение работ Белла. Однако усилия издать перевод книги Белла [25], к сожалению, не привели к успеху. Несмотря на различие в судьбе, этих учёных объединяло то, что они в своем отстаивании Истины противостояли большинству. Несмотря на свою популярность в широких кругах, Белл и сейчас противостоит большинству. Благодаря именно Беллу многие узнали (нельзя сказать что поняли) то, что долгое время знали и понимали только немногие критики квантовой механики - квантовая механика противоречит реализму. Это противоречие не обсуждали в «школе», особенно Советской, и об этом не написано в учебниках. Видимо поэтому большинство сделало из этого противоречия вывод - «мы должны отказаться не от квантовой механики, а от реализма», противоположный тому, который делали немногочисленные критики квантовой механики, включая Белла. Подобный вывод является следствием того, что для большинства квантовая механика всегда была скорее религией, в которую верят, чем научной теорией, которую понимают и которую можно поставить под сомнение. Эйнштейн видел такое отношение с самого начала. Он писал Шредингеру в 1928 году: "Успокаивающая философия - или религия? - Гейзенберга и Бора есть нечто вроде искусной западни, которая предлагает верующим мягкую убаюкивающую подушку, от которой им нелегко будет оторваться. Поэтому не будем их тревожить ... Эта религия меня мало интересует" (см. цитату на стр. 116 в книге [27]).

История Белла ещё раз подтвердила то, что слова Эйнштейна оказались пророческими. Беллу не удалось оторвать верующих в религию Гейзенберга и Бора от убаюкивающей подушки, хотя он и старался. Он, как и Эйнштейн, доказывал, что научная теория должна описывать «beables» (существующее), а не «observables» (наблюдаемое) [28]. Он соглашался с Эйнштейном в том, что «*наблюдение' это крайне сложный процесс для теоретического описания*» и настаивал на том, что «*поэтому такого понятия не должно быть в формулировке фундаментальной теории*» [21]. Он понимал, что описание «observables» вместо «beables» - это уловка. Наблюдаемое нельзя описать без описания процесса наблюдения. Но создатели квантовой механики, введя процесс наблюдения, но и процесс измерения принципиально не может быть описан. На этом квантовом постулате Бора [29] основана возможность теорий со скрытыми параметрами, одна из которых была предложена в первой статье Белла «К вопросу о скрытых параметрах в квантовой механике» [26]. В этой статье Белла

подчеркивает, что параметры могут быть скрытыми вследствие взаимодействия квантовой системы со средствами наблюдения, которое принципиально нельзя описать. Таким образом, процесс измерения есть в теории со скрытыми параметрами, а не в квантовой механике, вопреки тому, что написано почти во всех учебниках, по которым большинство до сих пор изучает квантовую механику. В квантовой механике Процесс 1 есть процесс наблюдения, при котором сознание наблюдателя изменяет состояние квантовой системы. В этом состоит принципиальное отличие квантовой механики от теории скрытых параметров. Белл стремился обратить внимание на то, что большинство учебников вводят в заблуждение в этом отношении. В докладе [21] первым из таких учебников он рассматривает хорошо известную не только у нас «Квантовую механику» Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [30]. Хотя в этой книге не написано о скачке, Белл обращает внимание на то, что в ней постулируется спонтанный скачок в собственное состояние 'классического' прибора при 'измерении', который он называет скачком ЛЛ (Ландау-Лифшица). Скачок ЛЛ принципиально отличается от скачка Дирака, происходящего под влиянием внешнего воздействия, которым может быть только сознание наблюдателя. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц постулировали немыслимое. Они постулировали, что прибор каким-то образом может не только сам перейти в собственное состояние, которого у него не может быть, если он 'классический', но и переводит квантовую систему в одно из ее собственных состояний. Чтобы это было мыслимым, прибор должен быть не 'классическим', а волшебным. Это сказка о волшебном приборе могла появиться в книге [30] потому, что, по словам Белла, «Ландау сидел у ног Бора» [21] и не понимал причину недовольства Эйнштейна квантовой механикой.

Как видно, всегда находились и находятся те, кто считает, что прав был Эйнштейн, например автор недавно изданной книги «Эйнштейн был прав!» [31] Карл Хесс. Карл Хесс, родившийся в Австрии и получивший степень PhD по физике и математике в Венском университете в 1970 году, сделал успешную научную карьеру в США. Он является членом двух национальных академий США - National Academy of Sciences и National Academy of Engineering, при этом менее 200 человек являются членами сразу двух академий [31]. Он занимался прикладной физикой в University of Illinois и Beckman Institute for Advanced Science and Technology. В течение многих лет К. Хесс был одним из распорядителей фонда Бекмана (the Beckman foundation), т. е. решал, какие прикладные исследования следует финансировать из этого фонда. В начале двухтысячных годов его интерес вызвала проблема создания квантового компьютера. Давний знакомый Энтони Леггетт (Леггетт в 2003 году получил Нобелевскую премию по физике вместе с Абрикосовым и Гинзбургом), с которым он долгое время работал в University of Illinois, объяснил ему смысл ЭПР корреляции и неравенств Белла. Его увлекли эти проблемы, но не понравилось, как объяснил Леггетт, то, что квантовый компьютер возможен, если только возможно мгновенное действие на расстоянии. Согласно мнению большинства специалистов, таких как Леггетт, возможность мгновенного действия на расстоянии доказывается экспериментальными свидетельствами нарушения неравенств Белла. Карл Хесс, подобно Эйнштейну, считает такое мистическое действие на расстоянии («spooky action at a distance», как говорил Эйнштейн) невозможным. Поэтому он стал доказывать в своих работах, что Эйнштейн был прав.

Карл Хесс, хотя и является членом академии, до сих пор не может опубликовать ни одной из своих работ в the Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS). Имея

привилегию выбирать рецензентов и выбирая их из своих единомышленников, уверенных в правоте Эйнштейна, опубликовать свои статьи ему всё же не удаётся, так как члены редколлегии PNAS (PNAS board members) не разделяют мнение автора. В книге [31] Хесс приводит часть рецензии на одну из своих статей одного из PNAS board members: «Как и большинство развивающихся интеллектуальных направлений, проблема основ квантовой механики имеет свои разногласия. Главным из них является разногласие между большинством, которое считает, что работа покойного Джона Белла, посвященная тому, что иногда называют "квантовой нелокальностью", является одним из самых глубоких результатов физики, и меньшинством, составляющим по моим оценкам возможно 10% от всех специалистов, которое думает, что эта работа либо неверна, либо тривиальна. Я принадлежу к лагерю большинства; я думаю, что доктор Хесс относит себя κ меньшинству» ("Like most vibrant intellectual communities, the field of quantum foundations has its schisms. A major one is between a majority who feel that the work of the late John Bell on what is sometimes known as "quantum nonlocality" is one of the most profound results of physics, and a minority, I would estimate comprising perhaps 10% of the whole, which feels that this work is either wrong or somehow trivial. I belong to the majority camp; I suspect that Dr. Hess would identify himself as belonging to the minority").

Почему Эйнштейн считал неудовлетворительным решение проблемы квантового дуализма в квантовой механике, объясняет его известное высказывание: «Я хотел бы думать, что Луна существует, даже когда я на нее не смотрю», а также многочисленные публикации последних лет, авторы которых опровергают локальный [32-34] и даже макроскопический [35-37] реализм. Физикам Советской школы особенно сложно понять, зачем 107 авторов статьи [32] используют 100000 наблюдателей со всего мира, чтобы поставить под сомнение локальный реализм. Это связано с нашей историей. В конце 40-х годов ученые-марксисты готовили процесс над квантовой механикой как теорией «идеалистической» [20]. Процесс не состоялся благодаря атомной бомбе. Но последствия этого несостоявшегося процесса сказываются до сих пор. Советские ученые решили, что физика вообще не нуждается в философии и даже в понимании того, что такое реализм. Эта точка зрения, которая у нас до сих пор доминирует, выражена, например, в предисловии члена-корреспондента РАН С.М. Рытова к книге [20]: «Разумеется, и тогда, как и теперь, среди физиков было много ясно мыслящих людей, понимавших, что физика вообще не нуждается в философии, даже тогда, когда речь идет о вершинах физических обобщений. К их числу принадлежал академик М.А. Леонтович. Философия, как нечто чужеродное естественной науке, его не интересовала, и он попросту ее игнорировал. К ним принадлежал и недавно умерший академик А.Б. Мигдал, который четко и убедительно обосновал тезис: «точным наукам философия не нужна» (см. «Вопросы философии», 1990, № 1). Конечно, он сразу же пояснил, что имеет в виду не общее развитие личности ученого, а его работу в науке. В пользу тезиса А.Б. Мигдала свидетельствует хотя бы тот общеизвестный факт, что одно из самых фундаментальных достижений физики в первой трети нынешнего века (квантовая механика) принадлежит ученым, стоявшим в большинстве на позициях позитивизма». Убежденность в том, что можно ясно мыслить без философии, не позволяет понять смысл спора между критиками (Эйнштейном, Шредингером и др.) и защитниками квантовой механики (Гейзенбергом, Бором и др.), который является философским спором о противоречии квантовой механики с реализмом. Смысл этого спора, который продолжается до сих пор, состоит в решении вопроса: «Допустим ли отказ от реализма, если это создает иллюзию описания самых парадоксальных квантовых явлений?» Эйнштейн был уверен, что это недопустимо. Непонимание большинством недопустимости отказа от описания объективной реальности иногда раздражала его, что проявилось, в частности, в его письме 1938 года Соловину: «Понимание природы как объективной реальности считают устаревшим предрассудком, и квантовые теоретики из нужды делают добродетель. Люди более подвержены внушению, чем лошади, поэтому у них в каждый период своя мода, и большинство не знает источника этой тирании», см. [38, стр. 319].

Виталий Васильевич Аристов не принадлежал к людям, подверженным внушению. Он мыслил и поэтому разделял мнение меньшинства, считающего, что Эйнштейн был прав в своей критике квантовой механики. Разногласия Виталия Васильевича были с «Томом, Диком или Гарри», которые думают, что они понимают, что такое квант света. Он был солидарен с Нобелевским лауреатом Лэмбом, которого часто цитировал. Согласно точке зрения Лэмба, «фотона не существует. Только комедия ошибок и исторических случайностей привела к популярности этого понятия среди физиков и специалистов по onmuke» («there is no such thing as a photon. Only a comedy of errors and historical accidents led to its popularity among physicists and optical scientists» [39]). Виталий Аристов, подобно Эйнштейну, Беллу и др., считал необходимым замену квантовой механики реалистическим описанием квантовых явлений и предпринял попытку создания такого описания, прежде всего, в той области, которую он лучше всего знал, — взаимодействие излучения, прежде всего рентгеновского, с веществом. Он предпринял попытку по созданию альтернативной теории рассеяния рентгеновского излучения [3,40], в частности эффекта Комптона [41] и фотоэффекта [42] без дуализма и скачка Дирака. Он, как и Шредингер, считал, что в теории могут быть только реальные волны [43,44], а не волны вероятности.

Его усилия не встретили понимания, поскольку среди физиков Советской школы до сих пор сильно убеждение, что проблемы противоречия квантовой механики с реализмом или нет, или это философская проблема, которую они не должны знать. Виталий Васильевич был одним из немногих физиков Советской школы, который понимал важность этой проблемы и необходимость её решения. Но так как его озабоченность не нашла должного отклика, многие его работы остались неопубликованными. Статус члена-корреспондента Российской академии наук позволил опубликовать две статьи, не совпадающие с мнением большинства, в Докладах Академии наук [3.42]. Однако другие работы были отвергнуты в ДАН и других журналах. Благодаря поддержке в лице Главного редактора журнала «Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника» Г.Я. Красникова, было опубликовано две работы [43,44], и ещё две работы [40,41] будут опубликованы в ближайших выпусках этого журнала.

Трудности с публикацией работ связаны, очевидно, с тем, что большинство физиков думают, что они знают, что такое квант света и не хотят признавать, что они ошибаются. В.В. Аристов понимал абсурдность этого понятия и пытался объяснить в своих работах, в чем состоит эта абсурдность. Например, в начале статьи [3] он оценивает, какую часть кванта света может рассеять электрон, находящийся на расстоянии R от атома, испустившего квант света с энергией, равной, согласно формуле Планка hv, произведению частоты v излучения атома на константу Планка h. Если квант света рассматривать как волну, а иначе объект, имеющий определенную частоту и длину
волны, рассматривать нельзя, то доля энергии, которая может быть рассеяна электроном, находящимся от атома на расстоянии 1 см, ничтожно мала, учитывая малый размер электрона 10⁻¹³ см. Но в общепризнанной теории эффекта Комптона эта величина из ничтожной, порядка 10⁻²⁶, становится равной 1, как если бы квант света из волны, т. е. объекта не локализованного, превратился в частицу и локализовался именно в том месте, где находится электрон. Каждый «Том, Дик или Гарри» здесь скажет, что это квантовый дуализм, не понимая, в отличие от Эйнштейна, что квантовый дуализм это проблема, а не решение.

Трудности с публикацией работ В.В. Аристова возникли из-за того, что большинство физиков Советской школы до сих пор верят в то, что написано у Ландау [30] и, как и он, не понимают причину недовольства Эйнштейна квантовой механикой. В отличие от авторов многочисленных публикаций [32-37], опровергающих реализм, большинство физиков Советской школы не хотят слышать о противоречии квантовой механики с реализмом и верят в сказку о 'классическом' приборе, рассказанную в книге [30] и других учебниках. Это отличие свидетельствует о том, что в квантовой механике, как религии, имеются разные вероисповедания. Нежелание верующих одного исповедания слышать о том, что утверждают верующие другого вероисповедания иногда доходит до курьеза. У нас не хотят слышать не только о многочисленных публикациях, опровергающих реализм, и попытках ученых за рубежом создать квантовую теорию без наблюдателя, но даже о докладе Нобелевского лауреата Г. 'т Хоофта «О постулате свободы воли в квантовой механике» [45], представленном в 2011 году на Общем собрании РАН в связи с вручением ему высшей награды нашей академии. Г. 'т Хоофт хотел обратить внимание наших ученых на проблему свободы воли, которая возникла в связи с наличием наблюдателя в квантовой механике. Он справедливо связывает эту проблему с неравенствами Белла: «Противоречия с неравенствами Белла возникают, когда наблюдатель может выбирать между наборами взаимно не коммутирующих измеряемых величин» [45]. Но у нас об этом не хотят слышать, поскольку ни в книге [30], ни в других учебниках ничего не сказано о проблеме свободы воли в квантовой механике, и поэтому большинство уверено, что такой проблемы быть не может.

Виталий Васильевич Аристов принадлежал к тем, к сожалению, немногим физикам Советской школы, которые не отвергали, не разобравшись, проблем, о которых не могли говорить в «школе» и о которых ничего не написано в учебниках. Он, как и Белл, считал необходимым создание альтернативной теории квантовых явлений, так как понимал, что описание явлений в квантовой механике не может быть полным без включения в него сознания наблюдателя. В его статьях [41,44] есть ссылки на европейскую программу Fundamental Problems in Quantum Physics, в которой была поставлена задача создания квантовой теории без наблюдателя, а также на публикации, в которых были сделаны аналогичные попытки. Усилия В.В. Аристова были направлены на достижение той же цели. Необходимость создания квантовой теории реальных волн электронной плотности, а не волн вероятности, он обосновывал, в частности, тем, что скачок Дирака волн вероятности привел к появлению проблемы свободы воли в квантовой механике: «В стандартной интерпретации квантовой механики уравнение движения резонанса в стоячей сферической волне замещено на уравнение плоской волны вероятности, в которой импульс электрона определяет поверхность постоянной фазы. В таком понимании локализация при движении свободного электрона происходит в

253

результате скачка системы в собственное состояние той переменной, измерение которой проводилось (скачок Дирака). Необходимость присутствия квантового скачка для перехода от возможности наблюдения к действительности породила продолжающиеся до настоящего времени дискуссии о проблеме свободы воли в квантовой механике [45]» [44].

Понимание проблемы противоречия квантовой механики с реализмом привело к пониманию В.В. Аристовым сомнительности идеи квантовых вычислений. В публикациях за рубежом эту идею прямо связывают с отказом от реализма. Французский экспериментатор Ален Аспе, одним из первых получивший надежные свидетельства [23] нарушения неравенств Белла, утверждает, что очередное экспериментальное подтверждение тремя группами [46-48] нарушения неравенств Белла одновременно заставляет отказаться от локального реализма и открывает дверь новым квантовым информационным технологиям [34]. Но у нас об этом слышать не хотят вследствие другого вероисповедания. В.В. Аристов прилагал усилия, чтобы объяснить нашим ученым, что идея квантовых вычислений противоречит реализму. Наш Институт занялся проблемой возможности создания квантовых битов (основных элементов квантового компьютера) по инициативе академика Камиля Ахметовича Валиева в 2003 году, когда Виталий Васильевич был директором ИПТМ. Камиль Ахметович верил в реальность квантового компьютера и был энтузиастом его создания. При этом он относился к противоположной точке зрения не просто терпимо, а доброжелательно, что встречается нечасто и потому вызывает восхищение. Благодаря этому на Международных симпозиумах по квантовой информатике (International Symposiums Quantum Informatics), организованных под руководством К.А. Валиева, могли быть [49-55], содержание представлены доклады которых противоречит мнению большинства и ставит под сомнение идею квантового компьютера. Сомнительность этой идеи вследствие ее противоречия с реализмом также подробно объясняется в Дополнении ко второму изданию книги «Квантовый вызов» [27] «Противоречия с реализмом и идея квантовых вычислений».

Поводы и причины сомнений в реальности квантового компьютера излагаются в последней статье [56], опубликованной при жизни Виталия Васильевича. В этой статье «рассматриваются причины сомнений в реальности квантового компьютера, такие как противоречие идеи квантовых вычислений с реализмом, сомнения в возможности мистического действия на расстоянии и существовании множества параллельных вселенных. Идея квантовых вычислений появилась вследствие непонимания смысла спора между критиками (Эйнштейн и др.) и защитниками (Бор и др.) квантовой механики. Появление квантовой информатики свидетельствует скорее о кризисе физики, чем о технологическом прорыве». В статье отмечается, что идея квантового компьютера, создание которого финансируют как правительства ведущих стран, так и крупнейшие компании мира (Google, IBM, Intel и другие), возникла вследствие спора между критиками (Эйнштейн, Шредингер, де Бройль и другие) и защитниками (Гейзенберг, Бор, Дирак, Борн и другие) квантовой механики. Причем критики квантовой механики сыграли в появлении этой идеи большую роль, чем ее защитники. Спор шел о допустимости отказа от реализма для описания квантового дуализма и других парадоксальных квантовых эффектов. В статье делается вывод, что, несмотря на все достижения квантовой механики, правы были ее критики, а не защитники, так как отказ от реализма приводит к абсурду и противоречию разума с самим собой. Главной причиной сомнения в реальности квантового компьютера является отсутствие непротиворечивого реализму описания квантовых явлений. Виталий Васильевич предпринимал попытки для создания такого описания, но преждевременная смерть не позволила ему завершить начатое дело. Понимая важность проблемы противоречия квантовой механики с реализмом, он считал необходимым говорить о фундаментальных противоречиях квантовой механики не только ученым [57], но и студентам [58-60].

Виталий Васильевич мог поставить под сомнение даже второе начало термодинамики, что считается почти святотатством среди большинства ученых. Впервые эти сомнения были высказаны в 2002 году в докладе, представленном по его инициативе на первом International Symposium Quantum Informatics. Этот доклад был опубликован за рубежом [61]. В наших журналах статьи [62,63], содержание которых противоречит второму началу термодинамики, удалось опубликовать только после смерти Виталия Васильевича. Это не единственные его посмертные публикации. Они свидетельствуют о том, что Виталий Васильевич продолжал напряженно работать до последних дней своей жизни. Блаженный Августин доказывал бессмертие души тем, что наука существует в человеческой душе: *«наука существует всегда и то, в чем она существует, должно существовать всегда»*. В душе Виталия Васильевича Аристова наука существует. При жизни он отстаивал истину в науке и боролся с заблуждениями.

Литература

[1] А. Эйнштейн, «Об одной точке зрения, касающейся возникновения и превращения света», Собрание научных трудов, том 3. изд. «Наука» Москва 1966, стр. 92-105; А. Einstein, Uber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen

Gesichtspunkt. Ann. Phys. 17, 132-148 (1905).

[2] М. Джеммер, Эволюция понятий квантовой механики: Пер. с англ. Под ред. Л.И. Пономарева. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. Литературы 1985.

[3] В.В. Аристов, «Рассеяние электромагнитной волны на свободном электроне в полуклассическом режиме». Доклады АН **425**, 751–753 (2009)

[4] Р.Дж. Глаубер "Сто лет квантам света" УФН 176 1342 (2006)

[5] K.T. Compton, The electron; its intellectual and social significance. *Nature*, **139**, 229-210 (1937).

[6] Э. Шредингер, Наука и гуманизм. Физика в наше время. (изд. НИЦ РХД, Ижевск, 2001).

[7] Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М., Феймановские лекции по физике. т. 9, Квантовая механика. Москва «Мир» 1967; Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M. The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1963.

[8] И. Нейман, *Математические основы квантовой механики*, (М. «Наука», 1964); von Neumann J., *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1955; Mathematishe Grundlagen der Quantem-mechanik. Springer, Berlin, 1932.

[9] Альберт Эйнштейн, «Замечание о квантовой теории», *Собрание научных трудов*, том 3. изд. «Наука» Москва 1966, стр. 528-530; А. Einstein, Electrons et photons. Rapports et discussions du cinquieme Gonseil de physique-Bruxelles du 24 au 29 octobre 1927 sous les auspices de 1' Institut International de physique Solvay, p. 253—256. Paris, Gautier-Villars et Gie, editeurs 1928.

[10] Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. Москва «Наука» 1979

[11] В. Гейзенберг, Физика и философия. М.: Наука, 1989; Heisenberg W. Physics and Philosophy. George Allen and Unwin Edition, 1959.

[12] В.А. Фок, «Можно ли считать квантовомеханическое описание физической реальности полным?» *УФН* **16**, 436-440 (1936).

[13] А. Эйнштейн, Б. Подольский и Н. Розен, «Можно ли считать квантовомеханическое описание физической реальности полным?» $V\Phi H$ **16**, 440-446 (1936); Альберт Эйнштейн *Собрание научных трудов*, том 3. изд. «Наука» Москва 1966, стр. 604-611; Einstein A., Podolsky B. and Rosen N., "Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?" *Phys. Rev.* **47**, 777-780 (1935)

[14] Н. Бор, «Можно ли считать квантовомеханическое описание физической реальности полным?» *УФН* **16**, 446-457 (1936); Нильс Бор, *Избранные научные труды*, том 2. изд. «Наука» Москва 1971, стр. 180-191, Bohr N., Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? *Phys. Rev.* **48**, 696-702 (1935).

[15] В. Гейзенберг, «О наглядном содержании квантовотеоретической кинематики и механики», $V\Phi H$ **122** 651–671 (1977); W. Heisenberg, Uber den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, *Zs. Phys.* **43**, 172–198 (1927).

[16] Бор Нильс, «Причинность и дополнительность». Избранные научные труды, том 2. изд. «Наука» Москва 1971, стр. 204-212, Bohr N., "Kausalitat und Komplementaritat", *Erkenntniss* **8**, 293-303 (1937).

[17] Альберт Эйнштейн, «Автобиографические заметки», *Собрание научных трудов*, том 4. изд. «Наука» Москва 1967, стр.259-293 (290) Autobiographisch.es (Autobiographical Notes). В кн.: «Albert Einstein — Philoso- Philosopher -Scientist», ed. by P. A. Schilpp, Evanston (Illinois), 1945, 1-95

[18] J.S. Bell, Bertlmann's socks and the nature of reality. *Journal de Physique*, **42**, 41-61 (1981); p. 139 in [17].

[19] J. Bernstein, Quantum Profiles. Princeton, 1991

[20] А.С. Сонин "Физический идеализм". История одной идеологической кампании. М. Физматлит, 1994

[21] J.S. Bell, Against Measurement, Phys. World, 3, 33-40 (1990).

[22] J. Bell "On the Einstein-Podolsky-Rosen paradox", Physics 1, 195-200 (1964).

[23] A. Aspect, J. Dalibard and G. Roger, "Experimental test of Bell's inequalities using timevarying analyzers", *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1804-1807 (1982).

[24] John Bell, Speakable and unspeakable in quantum mechanics, Introductory remarks at Naples-Amalfi meeting, May 7, 1984, стр. 169 в книге [17]

[25] John Bell, Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics. Collected Papers on Quantum Philosophy. Cambridge University Press, Cambridge, 2004

[26] J.S. Bell, On the problem of hidden variables in quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.* **38**, 447-452 (1966).

[27] Дж. Гринштейн, А. Зайонц Квантовый вызов. Современные исследования оснований квантовой механики. Перевод с английского под редакцией и с дополнением В.В. Аристова и А.В. Никулова, Издательский Дом "ИНТЕЛЛЕКТ", Долгопрудный, Второе издание 2012

[28] J.S. Bell, The theory of local beables. TH-2053-CERN, 1975 July 28. Presented at the Sixth GIFT Seminar, Jaca, 2-7 June 1975, and reproduced in Epistemological Letters, March 1976; p. 52 in [17].

[29] N. Bohr The Quantum Postulate and the Recent Development of Atomic Theory. *Nature*, **121**, 580-590 (1928).

[30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшица, Квантовая механика. Нерелятивисткая теория. М. "Наука" 1989

[31] Karl Hess, "Einstein was right!" Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2015

[32] The BIG Bell Test Collaboration, Challenging local realism with human choices. *Nature* **557**, 212216 (2018).

[33] Howard Wiseman, Death by experiment for local realism. Nature 526, 649-650 (2015).

[34] Alain Aspect, Closing the Door on Einstein and Bohr's Quantum Debate. *Physics* **8**, 123 (2015)

[35] A.J. Leggett and Anupam Garg, Quantum mechanics versus macroscopic realism: Is the flux there when nobody looks? *Phys. Rev. Lett.* **54**, 857–860 (1985)

[36] J.E. Mooij, Quantum mechanics: No moon there. Nature Physics 6, 401-402 (2010).

[37] GC Knee, K. Kakuyanagi, MC Yeh, Y Matsuzaki, H Toida, H Yamaguchi, S Saito, AJ Leggett, WJ Munro, A strict experimental test of macroscopic realism in a superconducting flux qubit. Nature Comm. 7, 13253 (2016)

[38] Б.Г. Кузнецов, Эйнштейн. Изд. Наука, М: 1967

[39] W.E. Lamb, Anti-photon. Appl. Phys. B 60, 77-84 (1995).

[40] В.В. Аристов, ОСНОВЫ НЕОКЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОБОДНЫХ И СЛАБОСВЯЗАННЫХ ЭЛЕКТРОНАХ. Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. (2018)

[41] В.В. Аристов, НЕОКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА КОМПТОНА И НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО ИНТЕРПРЕТАЦИИ. Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. (2018)

[42] В.В. Аристов, «Фотоэффект с точки зрения полуклассической теории». Доклады АН, 425, 610-612 (2009).

[43] В.В. Аристов, «Квантовая электродинамика реальных волн электронной плотности» Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника 2(162), 5-18 (2016).

[44] В.В. Аристов, «Квантовая механика реальных волн электронной плотности» Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. **2(162)**, 19-28 (2016).

[45] Г. 'т Хоофт, О постулате свободы воли в квантовой механике. Вестник РАН, 81, 907-912 (2011).

[46] B. Hensen, at al., Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature* **526**, 682–686 (2015)

[47] M. Giustina, at al., Significant-Loophole-Free Test of Bell's Theorem with Entangled Photons. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 250401 (2015)

[48] L.K. Shalm, at al., Strong Loophole-Free Test of Local Realism. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 250402 (2015)

[49] V. V. Aristov and A. V. Nikulov, "Chain of superconducting loops as a possible quantum register", Proceedings SPIE Vol. 5833, "Quantum Informatics 2004"; Yuri I. Ozhigov; Ed. pp. 145-156 (2005)

[50] V.V.Aristov and A.V.Nikulov, "Could EPR correlation be in superconducting structures? Possibility of experimental verification", the talk at the International Symposium Quantum Informatics 2005 (QI-2005), October 5-7, 2005, the holiday hotel "Lipki", Zvenigorod, Moscow region, Russia.

[51] V.V. Aristov and A. V. Nikulov, "Quantum computation and hidden variables", Proceedings SPIE Vol. 7023, "Quantum Informatics 2007"; Yuri I. Ozhigov; Ed. (2008)

[52] V.V. Aristov, A.V. Nikulov, "Could the Schrodinger's Cat be used as Quantum Bit?", Proceedings of the International Conference "Micro- and nanoelectronics – 2009", extended Session "Quantum Informatics", October 5-9, 2009, "Lipki", Zvenigorod, Moscow region, Russia, p. q2-02

[53] V.V. Aristov, A.V. Nikulov, Why quantum computing can be real only in multiple universes. Proceedings of the International Conference "Micro- and nanoelectronics – 2012", October 1-5, 2012, Zvenigorod, Moscow region, Russia. q3-07

[54] V.V. Aristov and A.V. Nikulov, "Quantum computation and the problem of free will in quantum mechanics", The International Conference "Micro- and Nanoelectronics – 2014", Zvenigorod, Moscow Region, Russia, 6-10 October 2014, crp: q3-09

[55] V.V. Aristov and A.V. Nikulov, "The death of local realism and the idea of quantum computation", Proceedings of the International Conference "Micro- and Nanoelectronics – 2016", Zvenigorod, Moscow Region, Russia, 3-7 October 2016, q3-05 crp: 165

[56] В.В. Аристов, А.В. Никулов, О причинах сомнений в реальности квантового компьютера. Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника 2 (170), 56-71 (2018)

[57] В.В. Аристов, А.В. Никулов, Квантовая физика и квантовая электродинамика (настоящее, прошлое, будущее), Пленарный доклад на Международной конференции «Научно-технический прогресс и современная авиация» посвященный 75-летию академика А.М. Пашаева, Азербайджан, Баку, 12-14 февраля 2009 г.

[58] В.В. Аристов, А.В. Никулов, «О преподавании основ квантовой механики в связи с проблемой наноструктур как пограничной области между классическим и квантовым мирами», доклад на Первая международная конференция с элементами научной школы "Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы", РНЦ Курчатовский институт, Москва, 18-20 мая 2010, тезисы стр. 29.

[59] В.В. Аристов, А.В. Никулов, Об изучении основ квантовой механики в связи с проблемой создания квантового бита на основе твердотельных наноструктур. Труды международной научно-технической конференции Нанотехнология - 2010, Дивноморское, Россия, 19-24 сентября 2010 г. Часть 2, стр. 276—278.

[60] В.В. Аристов, А.В. Никулов, «О сомнениях в существовании объективной реальности и содержании курса квантовой механики», доклад на Второй международная конференция "Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы", Москва, 25-27 мая 2011

[61] V. V. Aristov and A.V. Nikulov, Quantum Power Source. Putting in Order of a Brownian

Motion without Maxwell's Demon. the Proceedings of SPIE, 2003, vol. 5128 «Quantum informatics», pp. 148–156.

[62] В.В. Аристов, А.В. Никулов, А.П. Перминов, Возможный способ увеличения рабочего напряжения термоэмиссионных преобразователей энергии. *Нано- и микросистемная техника* **20**, 497 - 504 (2018)

[63] В.В. Аристов, А.В. Никулов, О возможности использования энергии устойчивого тока для создания квантового источника мощности. Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника 3 (171), 5-16 (2018).