



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
İyun  
June 2005  
Июнь

səhifə  
page 415-417  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ В НАНОМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА

АБДУЛЛАЕВА С. Г., АЛЕКПЕРОВ С. Д.

*Институт физики Национальной Академии наук Азербайджана  
Баку, проспект Г. Джавида, 33,  
тел. 439 40 57, факс 439 59 61, e-mail: sevdahasan@mail.az*

Представлены результаты формирования наноструктур контактным и бесконтактным способом с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). В первом случае использовалось механическое скрайбирование молекул ДНК, во втором – электрохимическая бесконтактная модификация поверхности полианилина. Кроме того, произведена оценка пороговых значений напряженности поля и плотности тока, при которых может быть нарушена физическая стабильность иглы СЗМ.

С момента своего появления, сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) широко используется учеными самых разных специальностей, охватывающих практически все естественнонаучные дисциплины [1]. В первую очередь это обусловлено колоссально высоким пространственным разрешением, достигающим 0,01 нм в направлении по нормали к поверхности образца и 0,1-0,2 нм в плоскости образца. Причем такое разрешение реализуется не только в сверхвысоком вакууме, но и с практически любыми жидкими и газообразными средами между иглой микроскопа и поверхностью. Однако, кроме исследования поверхности, СЗМ открыл принципиально новый путь для формирования наноструктур. Методы модификации поверхности при воздействии зонда микроскопа, в результате которых происходят локальные изменения рельефа поверхности или находящихся на ней объектов условно можно разделить на три группы. Это – контактные методы, бесконтактные методы и прямая манипуляция отдельными кластерами и молекулами [2].

Возможность непосредственного механического воздействия на поверхность с помощью зонда СЗМ является, несмотря на внешнюю простоту, одним из эффективных методов нанолитографии. В данной работе исследовалась возможность прямого механического воздействия зонда микроскопа на отдельные объекты (молекулы ДНК). Дело в том, что при работе с биообъектами на воздухе при комнатной температуре, в частности с молекулами ДНК, может возникнуть такое нежелательное явление, как

сбивание молекул в крупные конгломераты. На рис. 1 показан подобный конгломерат из молекул ДНК, размером приблизительно 60нм×30нм×20нм, который

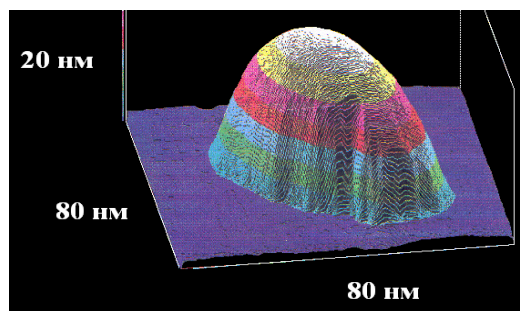


Рис. 1

самосформировался на подложке из НОРГ графита в течение определенного времени (выдержка между образованием конгломерата и началом эксперимента – 20 часов).

Здесь зонд микроскопа позволил решить задачу непосредственного механического воздействия на конгломерат ДНК, в результате чего от конгломерата был отделен фрагмент с размерами порядка 15нм×15нм×20нм (рис. 2). Т.е. в случае необходимости зонд СЗМ может сыграть роль своеобразного “наноскальпеля”, что дает достаточно широкий диапазон воздействий при работе с различными бионаноструктурами.

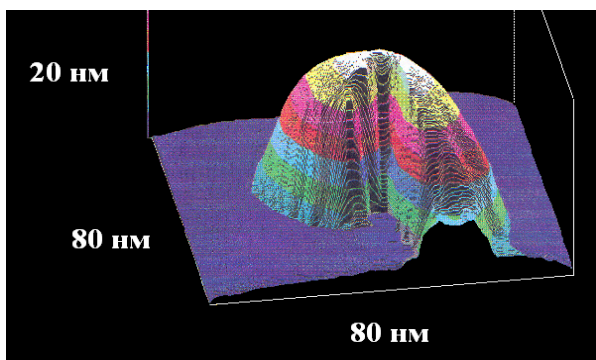
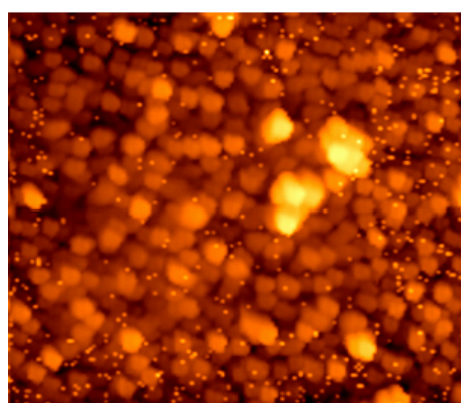


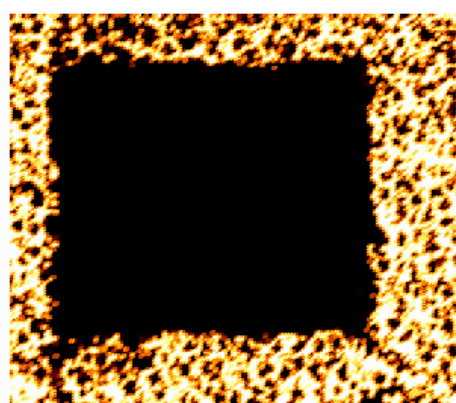
Рис. 2

Поскольку напряженность поля и плотность тока между иглой и образцом в СЗМ можно менять в достаточно широких пределах, то это позволяет стимулировать локальные поверхностные химические



MXX05TC1 X=9656 Å Topography  
Y=9656 Å  
Z=750 Å

Рис. 3



MXX05CN1 X=9656 Å Conductivity  
Y=9656 Å  
Z=9.9 nA

Рис. 4

участках поверхности потенциал на зонде при сканировании был меньше 2 вольт. Сравнение двух карт поверхности – топографии поверхности и карты электропроводности поверхности (рис. 4) показало, что во-первых, выбранный квадратный участок после сканирования с повышенным потенциалом на зонде > 2 вольт полностью утрачивал свою электропроводность, а во-вторых, никаких изменений морфологии поверхности при этом не наблюдалось. Данный эффект, по-видимому, может быть объяснен в рамках модели, предложенной авторами работы [3]. При формировании пленки полианилина в электрохимической ячейке происходит окислительная реакция, что в итоге дает проводящую пленку (это так называемая окисленная фаза полианилина). В процессе сканирования на воздухе поверхности полианилина с потенциалом на зонде > 2 вольт происходит процесс восстановления окисленного полианилина. Т.е. при повышении порогового потенциала на зонде, окисленная (проводящая) фаза полианилина может быть переведена в восстановительную (непроводящую) фазу. Таким образом, возможность изменения локальных электрофизических свойств поверхности с помощью СЗМ позволяет разработать бесконтактный метод формирования зондом СЗМ участков различной проводимости на поверхности

реакции и осуществлять контролируемую бесконтактную модификацию в нанометровом диапазоне. Одним из перспективных направлений СЗМ-модификации поверхности является метод электрохимической модификации при атмосферных условиях.

В данном эксперименте с помощью СЗМ исследовалась пленка полианилина, нанесенная электрохимическим способом на поверхность пиролитического графита (толщина пленки – 500 нм). Сначала была получена топография поверхности пленки полианилина (рис. 3). Затем на поверхности был выбран участок квадратной формы (размеры 664 нм×664 нм), при сканировании которого потенциал на зонде был больше 2 вольт (использовался электропроводящий вольфрамовый зонд). На других

полианилина с заранее заданными размерами и геометрией.

Т.к. напряженность электрического поля и плотность тока между иглой и образцом можно менять в достаточно широких пределах, то необходимо знать критические величины напряженности электрического поля и плотности тока эмиссии, при которых может быть нарушена физическая стабильность иглы СЗМ и станет реальной опасность ее теплового разрушения.

Для оценки величины критической напряженности поля предположим, что микроострие имеет полуэллипсоидальную симметричную форму и ориентировано перпендикулярно плоскости острия. В этом случае напряженность поля вблизи вершины микроострия  $E_n$  и напряженность однородного поля  $E$  связаны следующим соотношением:

$$\mu = E_n/E \quad (1)$$

где  $\mu$  – коэффициент усиления поля, который зависит от конфигурации и размеров микроострия. Для иглоподобных микроострий ( $\lambda = h/b \geq 10$ , где  $h$  – высота, а  $b$  – радиус основания микроострия) выражение для  $\mu$  имеет следующий вид [4]:

$$\mu = \lambda^2 / (\ln \lambda - 0,3) \quad (2)$$

Для отрыва микроострия необходимо, чтобы величина электростатических сил  $F_{эл.}$  была равна пределу прочности материала микроострия. Условие отрыва можно записать следующим образом [5]:

$$1/2\epsilon_0\mu^2(\lambda)E^2 \geq \sigma_{вр} \quad (3)$$

где  $\sigma_{вр}$  – временное сопротивление разрыву, а  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м. Отсюда критическая напряженность поля будет равна:

$$E_{кр.} \geq \sqrt{(2\sigma_{вр}/\epsilon_0\mu^2(\lambda))} \quad (4)$$

Тогда, с учетом  $\sigma_{вр} \approx 7 \times 10^8$  Н/м<sup>2</sup> (для вольфрама) и  $\mu \approx 50$  (при  $\lambda=10$ ), получим величину критической напряженности электрического поля  $E_{кр.} \geq 2,5 \times 10^8$  В/м, при которой микроострие иглоподобной формы за счет электростатических сил отрывается от поверхности острия.

Для оценки величины критической плотности тока надо получить выражение распределения температуры вблизи вершины острия иглы, что требует, во-первых, составления дифференциального уравнения, описывающего изменение температуры, и во-вторых, его решения с учетом граничных условий, соответствующих выбранной форме острия иглы. Практически такая задача является неразрешимой, поскольку здесь речь идет о нестационарном режиме. Если же принять допущение, что время изменения тока или напряжения много больше времени изменения температуры острия иглы, то процесс можно рассматривать в стационарном режиме.

В этом случае, для принятой геометрии острия иглы, решение в стационарном режиме для разности температур между вершиной и основанием острия иглы может быть дано в следующем виде [6]:

$$T_v - T_0 = (\rho/2\lambda\pi^2)(I_s/\alpha R)^2 + (kT_v I_s/\lambda\alpha R)\text{ctg}\pi P \quad (5)$$

где  $T_v$  и  $T_0$  – соответственно температуры вершины и основания острия иглы,  $I_s$  – ток эмиссии,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\alpha = \arcsin(\delta/R)$ ,  $R$  – радиус вершины острия иглы,  $\delta$  – радиус площади круга, с которого эмитируются электроны,  $P$  – зависящий от напряженности поля и температуры безразмерный параметр, определяемый как

$$P = (9,3 \times 10^5 \Phi^{1/2} T_v)/E \quad (6)$$

Здесь  $\Phi$  – работа выхода,  $E$  – напряженность электрического поля.

При  $R = 10$  нм,  $T_v - T_0 = 1$ ,  $E = 10^8$  В/м, величина тока эмиссии составит  $I_s \approx 6 \times 10^{-5}$  А. Тогда площадь круга, с которой эмитируют электроны  $s \approx \pi\delta^2 \approx 5$  нм<sup>2</sup> и величина критической плотности тока эмиссии, при которой нарушается физическая стабильность иглы СЗМ, будет равна  $j_s \approx 1,1 \times 10^{13}$  А/м<sup>2</sup>.

Первый член в уравнении (5) описывает нагрев за счет тока, текущего к вершине острия иглы и быстро растет при увеличении тока. Второй член уравнения (5) учитывает так называемый эффект Ноттингама: электроны, уходящие с поверхности при энергиях ниже уровня Ферми, отдают энергию кристаллической решетке, нагревая тем самым поверхность, тогда как электроны, уходящие с поверхности при энергиях, превышающих уровень Ферми, охлаждают ее. Следовательно, при отборе автоэлектронного тока температура поверхности острия приближается к значению, при котором энергия, уносимая электронами, находящимися выше уровня Ферми, точно компенсируется энергией, отдаваемой электронами, находящимися ниже уровня Ферми. Это так называемая критическая температура (или же температура инверсии) и определить ее можно из условия равенства нулю второго члена уравнения (5), т.е. когда  $\text{ctg}\pi P = 0$  (или  $P = 1/2$ ):

$$T_i \approx 5 \times 10^7 E \Phi^{1/2} \quad (7)$$

Температура инверсии мало зависит от материала иглы и для большинства металлов равна  $T_i \approx 1500$  К [7]. Очевидно, что эффект Ноттингама может оказывать благоприятное воздействие, т.е. в результате его стабилизирующего влияния через вершину острия иглы могут проходить большие токи в том случае, если температура инверсии существенно ниже температуры плавления материала иглы. Это требование удовлетворяется для тугоплавких металлов, чем, кстати, и обусловлен выбор вольфрама в качестве одного из основных материалов для иглы микроскопа.

[1]. Бахтизин Р.З., Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 11, с. 1  
 [2]. Лукашин А.В., Химическая технология, 2002, № 12, с. 43  
 [3]. Okamoto H., Kotaka T., Polymer, 1999, v.40, p. 407  
 [4]. Черняев В.Н., Технология производства интегральных микросхем, М., Радио и связь, 1987

[5]. Латамм Р., Вакуумная изоляция установок высокого напряжения, М., Энергоатомиздат, 1985  
 [6]. Swanson L.W., Crouser L.C., Phys. Rev., 1966, v. 151, № 1, p. 327  
 [7]. Вудраф Д., Делчаф Т., Современные методы исследования поверхности, М., Мир, 1990