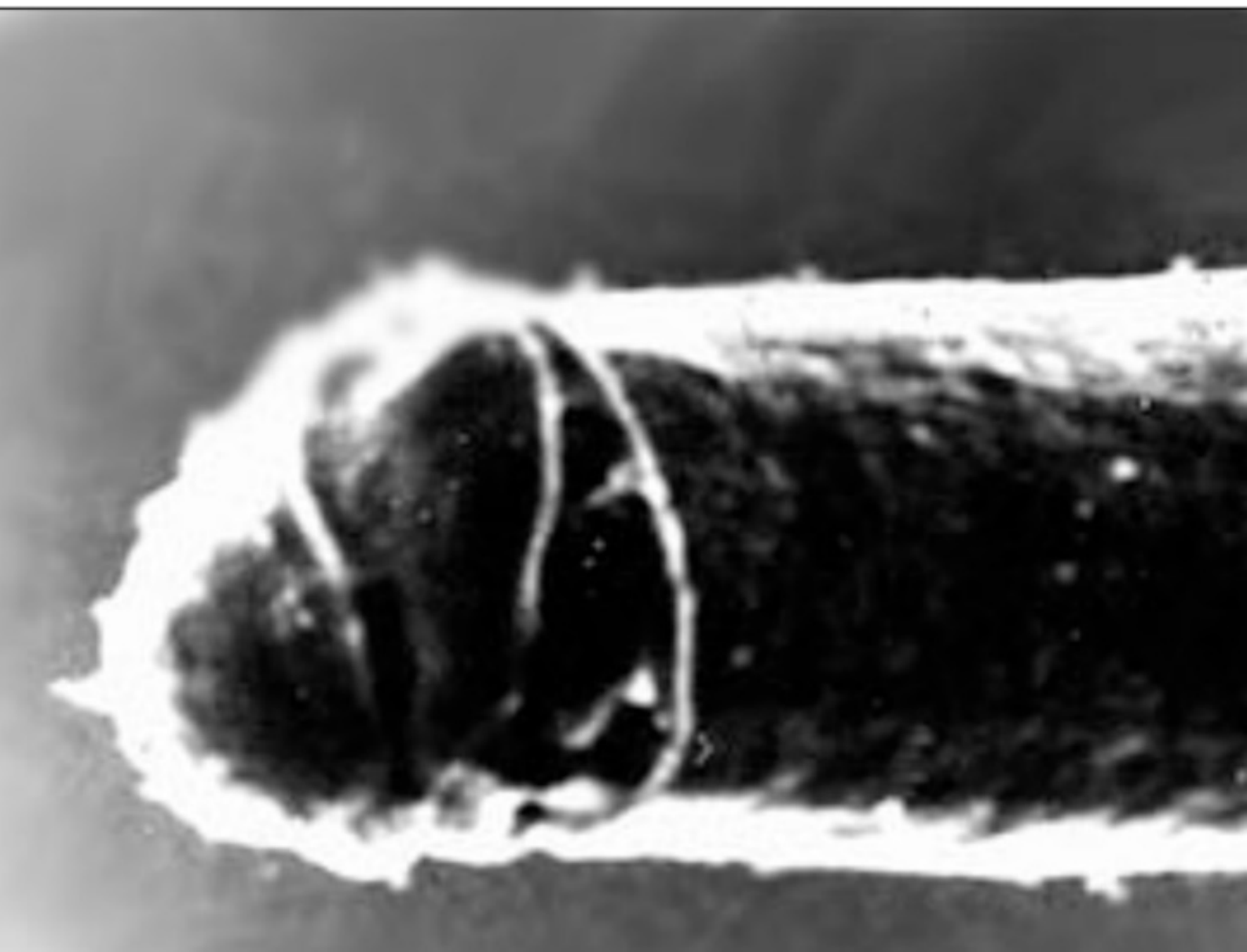


Сергей Зайцев

МИКРООСТРИЯ

Свойства, изготовление, применение



Сергей Зайцев

**Микроострия. Свойства,
изготовление, применение**

«Издательские решения»

Зайцев С.

Микроострия. Свойства, изготовление, применение /
С. Зайцев — «Издательские решения»,

ISBN 978-5-44-859953-8

Микроострия — один из важнейших инструментов в нанотехнологиях и вакуумной микроэлектронике. Вместе с тем, они находят эффективное применение в самых неожиданных областях науки и техники. Возможно, их использование поможет решить Ваши проблемы.

ISBN 978-5-44-859953-8

© Зайцев С.
© Издательские решения

Содержание

Аннотация	6
Введение	7
Свойства микроострий	8
Концентрирование электрических полей	8
Механические свойства	10
Конец ознакомительного фрагмента.	17

Микроострия

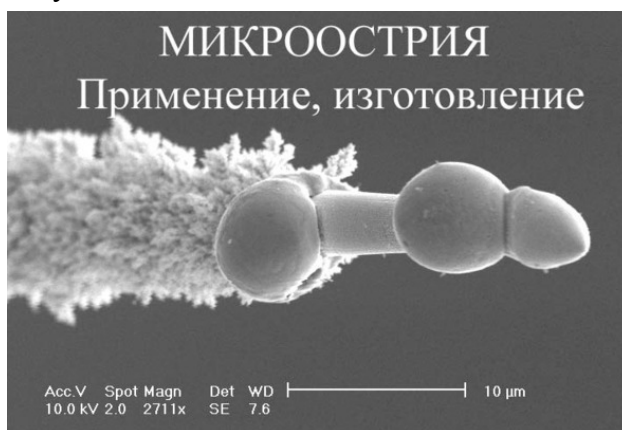
Свойства, изготовление, применение

Сергей Зайцев

© Сергей Зайцев, 2017

ISBN 978-5-4485-9953-8

Создано в интеллектуальной издательской системе Ridero



Аннотация

Изложена и систематизирована информация о микроостриях: их особых свойствах, методах изготовления и областях применения. Показана их высокая эффективность в научных исследованиях, нанотехнологиях, микроэлектронике. Отмечено, что область применения микроострий быстро расширяется, и, соответственно, возрастают требования к качеству их изготовления.

Для специалистов—экспериментаторов в области нанотехнологий, микроэлектроники, исследований тонкой структуры вещества.

Если у вас плохо идут дела, то стоит подумать: «А не применить ли мне микроострия?».

Summary

The information on microneedles is stated and systematized: their unique qualities, methods of manufacturing and scopes. Conclusion on their high efficiency in scientific researches, nanotechnology and microelectronics is derived. It is noted, that the scope of applications of microneedles is quickly expanding, and requirements to the quality of their manufacturing are increasing accordingly.

For experts-experimenters in the field of nanotechnology, microelectronics, thin structure of substance research.

Введение

Одной из главных тенденций современной техники является миниатюризация, которая в последнее десятилетие привела к качественному скачку – возникновению нанотехнологий. Благодаря этому техника в ближайшие годы должна выйти на новую, гораздо более высокую, ступень развития. Особое значение имеет данная тенденция в радиационной технике, так как способствует повышению радиационной стойкости (масштабный эффект здесь заключается в увеличении радиационной стойкости металлических материалов при уменьшении их размеров) и снижению интегральной активности деталей, подвергаемых облучению.

В настоящее время микроострия (обычно под микроостриями подразумевают острия с радиусом при вершине меньше 1 мкм) являются эффективными инструментами исследователей и основными элементами многих уникальных технических устройств. Благодаря своим особым свойствам они находят все более широкое применение в различных областях техники, биологии, медицине и научных исследованиях. Они являются наиболее простыми и широко используемыми инструментами для работы в «микро и нано-мире». При этом форма их не обязательно коническая, а может быть самой различной в зависимости от выполняемой ими функции. Следует отметить, что без высококачественных микроострий многие современные сложнейшие и дорогостоящие нанотехнологические и научные приборы работать не могут. Это атомные зонды, различного рода туннельные микроскопы, масс-спектрометры с полевой ионизацией, высокоразрешающие электронные и ионные микроскопы, все приборы с автоэлектронными источниками и т. д.

Чтобы удовлетворить все возрастающим требованиям к качеству микроострий необходимо постоянно совершенствовать методы их изготовления. Многочисленная информация о микроостриях, их свойствах, методах изготовления, внутренней структуре и использовании разбросана в самых различных литературных источниках. Ежегодно в ведущих научно-технических изданиях появляется не менее нескольких десятков статей, посвященных этому вопросу. Сфера их применения постоянно расширяется. В то же время решения, найденные в одной из областей их применения, часто могут быть с успехом использованы и в других. Поэтому представляется важным произвести анализ и обобщение вопросов, связанных с изготовлением и применением микроострий, как в научно-исследовательской, так и прикладной областях.

Свойства микроострий

Концентрирование электрических полей

Микроострия из электропроводных материалов обладают способностью концентрировать электрические поля. Подавая на них высокий электрический потенциал, удается получить напряженность электрического поля E до 10^{11} В/м (хотя и только в микрообъемах вблизи от вершины микроострия). При удалении от вершины E быстро падает, приблизительно следуя закономерности: (острие и экран аппроксимировались конфокальными параболоидами [1,2]) $E = U / [kLn(2R/r)]$, где r – удвоенное фокусное расстояние параболоида; U – приложенное электрическое напряжение; R – расстояние от вершины до экрана; k – коэффициент, зависящий от геометрии установки $\approx 5 \div 10$. Уменьшая радиус микроострия до $30 \div 50$ нм, или приближая его к противоположному электроду, можно получить $E \approx 10^9$ В/м уже при напряжении $U < 100$ В.

Высокое электрическое поле у поверхности приводит к проявлению ряда интересных физических эффектов. Одним из наиболее важных с практической точки зрения является автоэлектронная (холодная) эмиссия. Механизм явления состоит в туннельном проникновении электронов из металла в вакуум через потенциальный барьер, который снижается и сужается сильным электрическим полем у вершины микроострия до такой степени, что вероятность проникновения электронов через него достигает заметных величин. Плотность автоэлектронного тока j зависит от величины работы выхода электронов материала поверхности ϕ и напряженности электрического поля. Формула, полученная Фаулером и Нордгеймом [3], хорошо согласуется с экспериментом:

$$j = 1.54 \cdot 10^{-6} \{E^2 / [\phi t^2(y)]\} \exp \{-6.83 \cdot 10^7 \phi^{2/3} v(y) / F\},$$

где $y = 3.79 \cdot 10^{-4} (\sqrt{E}) / \phi$, функции $v(y)$ и $t(y)$ табулированы.

При достаточно высоком положительном потенциале на микроострие начинается ионизация атомов окружающего газа у его поверхности. Таким образом, оно становится эффективным точечным ионным источником. Так, ионизация атомов гелия начинается при напряженности поля у поверхности равной $4.5 \cdot 10^{10}$ В/м [4].

Третьим важнейшим эффектом, связанным с концентрированием электрического поля, является испарение атомов материала микроострия в достаточно сильном электрическом поле в виде ионов. Именно этот процесс и ограничивает возможности по увеличению напряженности поля у поверхности выше $\approx 10^{11}$ В/м, так как при интенсивном испарении атомов радиус при вершине увеличивается и, соответственно, напряженность снижается. Теория этого явления изложена в [5]. Имеются два подхода к его объяснению. Модель сил изображения рассматривает полевое испарение как удаление металлического иона заряда n через барьер, возникающий при суперпозиции потенциальной энергии $-neFx$, создаваемой приложенным полем F на расстоянии x от поверхности и потенциальной энергии изображения $(ne)^2/4x$. Для энергии активации Q_n полевого испарения поверхностного атома в виде n – кратного иона получается выражение: $Q_n = Q_0 - (ne)^{3/2} F^{1/2}$, (•)

где Q_0 – энергия, требуемая для удаления поверхностного атома в виде n – кратного иона на бесконечность в отсутствие поля.

Альтернативная модель «постионизации» (или обмена зарядом) рассматривает полевою десорбцию атома A с металла M как переход из состояния $A+M$ в состояние $A^{n+}+M^{n-}$.

Переход происходит на критическом расстоянии $x_{кр}$, где потенциальные энергии этих двух состояний равны. Для энергии активации получается более сложная формула, требующая знания значительного числа параметров иона:

На вершине микроострия возможно получить рекордно чистую и атомарно – гладкую поверхность. Эта «суперполировка» достигается за счет эффекта испарения материала в сильном электрическом поле. При наличии достаточного электрического поля идеально чистая поверхность может сохраняться неограниченно долго.

Механические свойства

Давно известно, что уменьшение размеров образца способствует повышению его прочности. Особенно возрос интерес к этому явлению в последнее время, в связи с развитием нанотехнологий. Наиболее заметным становится этот эффект при диаметрах меньше 1 мкм. В этом случае прочность повышается в десятки раз и приближается к теоретически предельным значениям. Так, если массивный вольфрам имеет прочность $\sigma = 200 \text{ кг/мм}^2$ то микроострия из него же с диаметром при вершине 0.1 мкм имеют прочность 2000 кг/мм^2 [6]. Прочность железа на разрыв 27 кг/мм^2 , а «усов» из него 1350 кг/мм^2 . Но рекорд принадлежит графиту – микрообразцы прочнее массивного материала в 2000 раз [7]. Причину этих явлений объясняет теория масштабного эффекта, в основе которой лежит предположение, что чем меньше объем образца, тем меньше вероятность нахождения в нем опасного дефекта [8]. Эта теория дает качественно верные предсказания. Складывается с экспериментом и кинетическая теория масштабного фактора в прочности материалов [9]. Однако ситуация при наличии дефектов (например, радиационного происхождения) значительно усложняется, и такие простые теории не дают удовлетворительных предсказаний.

До сих пор нет единого мнения относительно предельно возможных значений прочности. Теоретические оценки предельной прочности σ можно разбить на три группы:

1. Простые оценки, сделанные исходя только из модулей упругости без учета процессов пластической деформации. Наиболее разумной оценкой, на наш взгляд, является $\sigma = E^*/10$ [10], где E^* – модуль Юнга.

2. Оценки, учитывающие также энергетические параметры материала. Наиболее широкую известность приобрела формула Орована [11], которая получена в предположении, что зависимость напряжение-смещение при нормальном отрыве атомных плоскостей может аппроксимироваться первой половиной синусоиды с начальным углом наклона, равным модулю Юнга. Предполагается также, что работа разрушения равна эффективной поверхностной энергии γ . Исходя из этого получена формула $\sigma = \gamma (E^*/a)^{1/2}$, где a – расстояние между атомными плоскостями, перпендикулярными к оси растяжения. В модифицированном варианте этой идеи вместо γ вводится более легко определяемая энтальпия H ; $\sigma = 2E^*H/(\pi(1-\mu^2))^{1/2}$, где μ – коэффициент Пуассона.

3. Уточненные расчеты, основанные на подсчете атомных связей и знании межатомных потенциалов [12—15]. Эти расчеты, несомненно, дадут в дальнейшем наиболее надежные результаты, но ввиду отсутствия или малой надежности многих требуемых исходных параметров проведены пока только для очень ограниченного числа материалов. В случае микроострий разумно ограничиться оценкой прочности на основе модуля упругости на растяжение. Это связано с тем, что образцы настолько малы, что процессы пластической деформации или образования новых поверхностей не являются определяющими (поэтому энергетические параметры можно не учитывать). Можно предположить, что при данных условиях нагружения разрушение происходит одновременно по всему сечению образца. Кроме того, низкая точность предварительных оценок все равно не позволяет пока произвести достаточно убедительное сравнение результатов расчетов по разным методикам. Экспериментальное определение прочности образцов с размерами порядка $1 \div 0,1 \text{ мкм}$ представляет из себя непростую задачу. Поэтому экспериментальных данных в этой области очень мало. Так, например, в [16] для определения прочности углеродных нанотрубок в качестве нагружающего элемента использовался наконечник атомного силового микроскопа. В результате измерений была определена прочность жгута из нанотрубок $(4,5 \pm 0,7) \cdot 10^{10} \text{ Па}$, что примерно в 20 раз выше, чем для высокопрочных сталей. Несмотря на перспективную идею, трудоем-

кость таких экспериментов пока настолько высока, что без серьезной доработки эта методика вряд ли получит в ближайшее время широкое распространение. Причем, часто нет уверенности, что в данном случае достигается именно предельная прочность. Как правило, экспериментальные данные оказываются ниже расчетных. Можно предположить, что это связано с использованием образцов недостаточно малого размера, их перекосом в процессе нагружения, концентрацией напряжений и т. д.

Еще более сложной задачей, которая к настоящему времени не имеет удовлетворительного решения, является определение прочности образцов диаметром менее 0,1 мкм. Однако в связи с появлением таких потребностей предпринимаются попытки разработки соответствующих методик. Интересной представляется идея использования электростатического поля для разрушения образцов-микроострий. В проводниках, находящихся в электрическом поле, возникают механические напряжения. Они могут достигать предела прочности и быть причиной разрушения [17]. Неоднократно различные авторы пытались применить нагружение электрическим полем для оценки величины разрушающего механического напряжения микрообразцов [18,19]. В этих работах образцы имели форму микроострий с диаметрами при вершинах порядка 100 нм и располагались в вакууме на расстоянии нескольких сантиметров от плоского экрана перпендикулярно к нему. К образцу – микроострию прикладывали положительный электрический потенциал такой величины, что оно разрушалось «пондеромоторными» силами. Обычной практикой было оценивать величину механических напряжений на основе использования выражения для «отрицательного электростатического давления» $s = \epsilon_0 E^2 / 2$ [20], где E – напряженность электростатического поля в выбранной точке у поверхности проводника; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Механические напряжения в выбранном сечении образцов определялись путем суммирования сил, найденных с помощью вышеприведенной формулы на основе методики, описанной в [21]. Полученные результаты качественно соответствуют имеющимся представлениям и прогнозам относительно прочности металлов в диапазоне диаметров образцов 50 ÷ 100 нм.

Нами проведены эксперименты по разрушению в электростатическом поле микроострий с диаметром при вершине 50—100 нм из вольфрама, молибдена, нержавеющей стали. Образцы помещались в автоионный микроскоп и нагружались электрическим полем по линейному закону с различной скоростью ($10^2 \div 10^4$ В/с) при температурах (300 К ÷ 78 К). Во всех случаях образцы перед экспериментом выдерживали при напряжении 5 кВ до полного прекращения процессов испарения полем. Этим достигалось получение микроострий с одинаковыми исходными радиусами при вершине. С целью предотвращения электрического разряда в момент разрушения образца, последовательно с ним включалось сопротивление 10^{11} Ом. Момент разрушения регистрировался по характерному резкому изменению изображения.

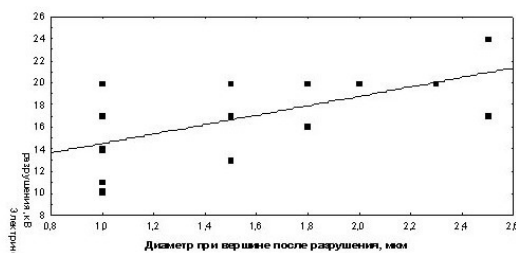


Рис.1. Зависимость между электрическим напряжением разрушения U и конечным диаметром d при вершине микроострия.

Предположение о том, что в данном случае резко снижается прочность под действием электрического поля (о возможности таких эффектов см. [22]) вряд ли может быть принято, так как трудно объяснить, почему этот эффект не сказывается непосредственно у вершины микроострия, где напряженность электрического поля выше, и так катастрофически проявляется на расстоянии в несколько микрон от него. Выявленное несоответствие позволило предположить, что для оценки величины механических напряжений вдали от вершины микроострия разумнее производить расчет путем суммирования сил взаимного расталкивания зарядов, скопившихся на поверхности проводящего конуса. Выберем сферические координаты с началом в вершине образца-конуса и полярной осью вдоль оси конического острия с углом раствора $2\theta \ll 1$ (θ —половина угла раствора конуса). Для этого случая в [20] найдено выражение для переменной части потенциала вблизи поверхности:

$$\varphi(r, \theta) = \text{Const} \cdot r^{-\frac{1}{2 \ln \theta_0}} \left[1 - \frac{\ln(\theta / 2)}{\ln(\theta_0 / 2)} \right]$$

Отсюда можно вычислить напряженность поля

$$E(r, \theta) = (1/r) \frac{d\varphi(r, \theta)}{d\theta} = \text{Const} \cdot r^{-\frac{1}{2 \ln \theta_0} + 1} \left[\frac{\ln(\theta_0 / \theta)}{2r \ln \theta_0} + \frac{1}{\theta} \right]$$

Нас интересует напряженность только на поверхности конического образца

$$E(r, \theta_0) = \text{Const} \frac{r}{\theta_0 \ln(\theta_0 / 2)} - \frac{1}{2 \ln \theta_0} + 1$$

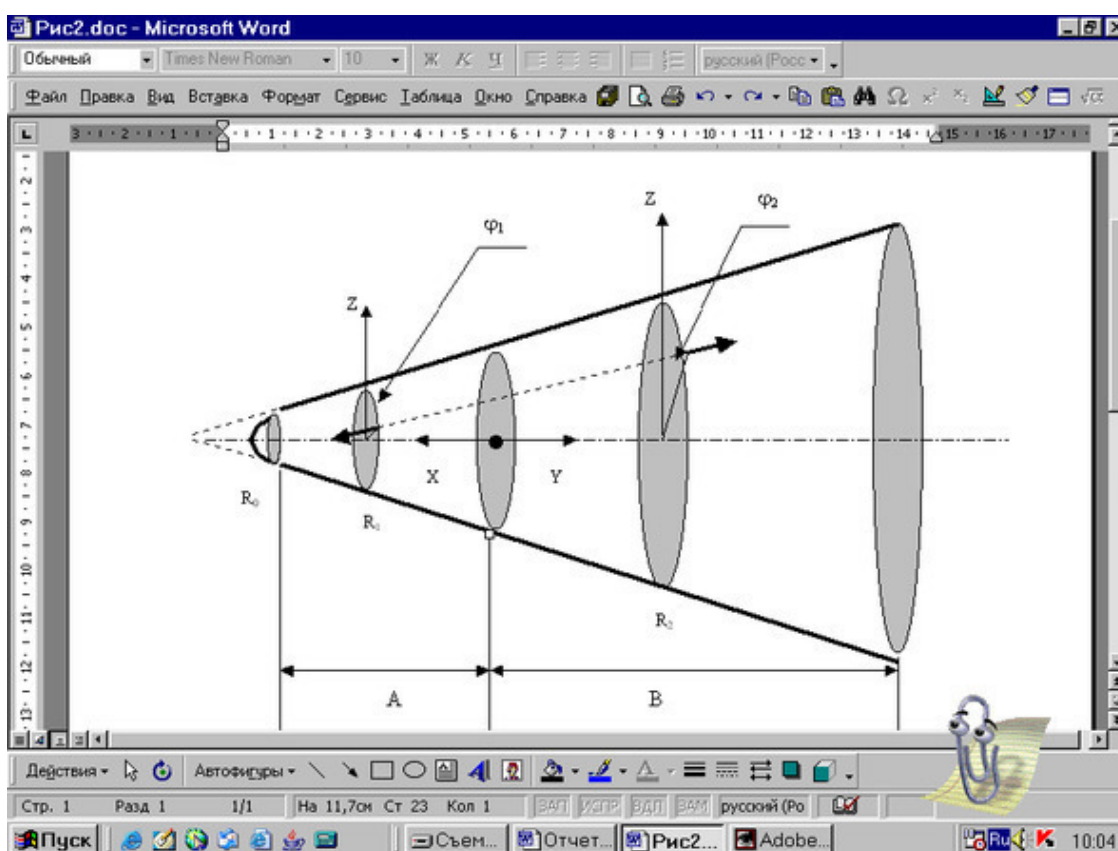


Рис.2 Расчетная схема

Расчетная схема представлена на рис.2. Сечение, в котором определяется растягивающее механическое напряжение, находится на расстоянии A от вершины микроострия. Оси X и Y направлены от него в разные стороны. Общая длина микроострия равна A+B. Плотность заряда χ на боковой поверхности микроострия

$$\chi = \epsilon_0 E(r, \theta_0).$$

Плотность заряда на закругленной вершине можно определить (следуя обычной практике в автоионной микроскопии) по формуле

$$\chi = \epsilon_0 U / (k R_0),$$

где коэффициент k принимает значения $5 \div 10$ (для нашей установки $k=5$). Просуммировав силы взаимного расталкивания зарядов $\chi_1 R_1 d\phi_1 dx$ и $\chi_2 R_2 d\phi_2 dy$, расположенных по раз-

ные стороны от выбранного сечения микроострия, можно оценить суммарную силу F действующую в данном сечении по формуле,

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{x=\lambda}^A \int_{y=\lambda}^B \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\varphi_2=0}^{2\pi} \frac{\chi_1 \chi_2 R_1 R_2 (x+y) d\varphi_1 d\varphi_2 dx dy}{\{(x+y)^2 + (R_1 \cos(\varphi_1) - R_2 \cos(\varphi_2))^2 + (R_1 \sin(\varphi_1) - R_2 \sin(\varphi_2))^2\}^{3/2}}$$

где: $R_1 = R_0 + (A-x) \operatorname{tg}\theta_0$; $R_2 = R_0 + (A+y) \operatorname{tg}\theta_0$; j_1, j_2 – углы, отсчитываемые от оси Z в плоскостях, перпендикулярных оси x .

В данном случае предел интегрирования λ не может быть нулем (в противном случае интеграл расходится). Можно предположить, что λ по порядку величины должен соответствовать расстоянию между ионными остовами, выступающими над поверхностью. Численный расчет по этой формуле (методом Монте-Карло) дает результаты, согласующиеся по порядку величины с экспериментом и очень слабо зависящие от величины λ (рис.3).

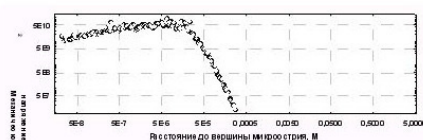


Рис.3. Зависимость механических напряжений в микроострии от расстояния до его вершины.

Видно, что вдали от вершины микроострия возникает локальный максимум механических напряжений. Этим можно объяснить тот факт, что образцы-микроострия, как правило, разрушаются по сечению, удаленному от вершины на сотни диаметров. При диаметре образцов менее некоторого критического значения (порядка 1 мкм) дислокационный механизм пластической деформации, по-видимому, не проявляется, так как для работы дислокационных источников с таким малым размером требуются нереально большие механические напряжения. Поэтому наличие в образцах-микроостриях высокой плотности дефектов практически не сказывается на их прочности. Действительно, если бы разброс, характерный для образцов микронных диаметров, сохранился и для диаметров на порядок меньших, то нам удавалось бы в автоионном микроскопе исследовать лишь один из десяти подготовленных образцов (так как в процессе наблюдения возникают напряжения не ниже 10^9 Н/м²). На деле же удается проводить полевое испарение более 90% образцов. Вместе с тем, движение единичных дислокаций вполне возможно и наблюдается в микроскопе. Еще одним доводом в пользу этого заключения являются результаты деформирования микроострий путем вдавливания их в плоскую твердую поверхность (рис.4).

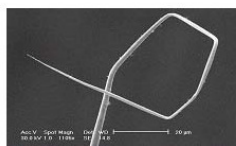


Рис.4. Молибденовое микроострие после вдавливания в стальную пластину.

В связи с этим возникает вопрос о том, какой характер имеет деформация разрушения в диапазоне диаметров менее 0,1 мкм. Типичное изображение в растровом электронном микроскопе образца после разрушения в сильном электрическом поле показано на рис.5.

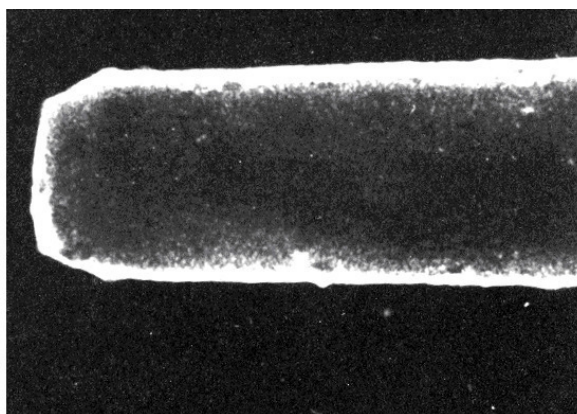


Рис.5 Микроострие после обрыва в сильном электрическом поле

На следующих рисунках (рис.6) приведены автоионные изображения вольфрамовых микроострий до разрушения и сразу после.

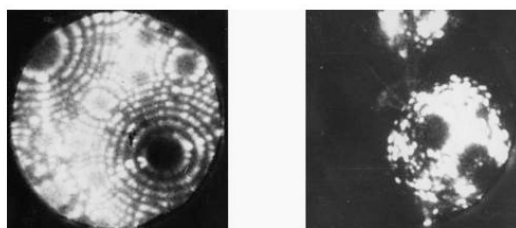


Рис.6

На поверхности разрушения возникают характерные круглые микробугорки. На рис.6 видно, что нижний бугорок имеет кристаллографическую ориентацию, совпадающую с исходным образцом. Их количество – от одного до пяти (чаще два). Это характерно для всех исследованных материалов. Причем, данные атомно-зондового анализа не подтверждают версию о том, что в момент разрушения оторвавшаяся часть образца испаряется в виде ионов или что происходит какой-либо электрический разряд. Можно предположить, что это особая «недислокационная» пластическая деформация, но микромеханизм ее протекания пока не ясен. Для всех исследованных материалов (исследовались образцы из тугоплавких металлов: W, Mo, сплава W-5%Re и сталей 1X18H10T, 316 (10X17H13M2) и ЭП838 (07X12Г14Н4ЮМ).) характер зависимости прочности от диаметра является сход-

ным. Выполняется общая закономерность, которая состоит в том, что прочность по мере уменьшения диаметра образца от 30 до 1 мкм практически не изменяется, а при диаметрах менее 1 мкм разброс результатов, получаемых по данной методике (в этой области диаметр образцов определяли в растровом и просвечивающем электронных микроскопах) резко возрастает. Однако при уменьшении диаметра менее 0,1 мкм разброс результатов уменьшается. В качестве примера на рис.7 приведена зависимость прочность-диаметр для вольфрама (для других исследованных материалов характер зависимостей аналогичный).

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.