

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)

А.Г. САНОЯН, И.Н. КОЗЛОВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника

САМАРА

Издательство Самарского университета

2017

УДК СГАУ: 539.1(075)

ББК 32.84 я7

С 186

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. И. П. Завершинский,
д-р техн. наук, С. Б. Конигин

Саноян, Ашот Геворкович

С 186 **Теоретические основы нанотехнологий:** учеб. пособие / *А.Г. Саноян.,
И.Н. Козлова* – Самара: Изд-во Самарского университета, 2017. – 194 с.

ISBN 978-5-7883-1168-5

В учебном пособии представлены теоретические основы нанотехнологий. Подробно рассмотрены проблематика и формальные модели нанотехнологий. Показана возможность использования вычислительных экспериментов как эффективного метода анализа технологических процессов.

Пособие составлено на основании материалов, используемых в учебной практике кафедры «Наноинженерия» Самарского университета, и может быть рекомендовано студентам, аспирантам и инженерам различной отраслевой направленности, специализирующихся в области разработки нанотехнологий и устройств наноинженерии.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и микроэлектроника.

УДК СГАУ: 539.1(075)

ББК 32.84 я7

ISBN 978-5-7883-1168-5

© Самарский университет, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных обозначений и сокращений	6
Предисловие.....	9
Введение.....	14
1. Физико-техническая специфика и проблематика нанотехнологий.....	24
1.1. Смысловое содержание понятия «технология» применительно к изделиям наноинженерии.....	24
1.1.1. Определение понятия антропогенной технологии.....	24
1.1.2. Какие макроскопические состояния «любит природа».....	25
1.1.3. Общие стохастические принципы анализа нанотехнологии.....	29
1.2. Термодинамика процесса упорядочения материальных сред.....	32
1.2.1. Свободная энергия термодинамической системы как компромисс между энтропией и внутренней энергией.....	32
1.2.2. Анализ атомной упорядоченности с позиции принципа термодинамического равновесия физических систем.....	33
1.2.3. Время релаксации системы к состоянию термодинамического равновесия.....	37
1.2.4. Формирование требований к допустимой концентрации атомных дефектов в изделиях наноинженерии.....	42
1.3. Общие принципы проведения идеализации реальных объектов и процессов нанотехнологии.....	47
1.3.1. Смысловое содержание понятия «идеализация» применительно к физическим системам.....	47
1.3.2. Идеализация потенциальных энергетических диаграмм атомно-молекулярных систем.....	50
1.3.3. Идеализация состояния системы – «адиабатическое приближение».....	53
1.3.4. Идеализация граничных и начальных условий в гетерофазных системах.....	56

1.3.5. Время релаксации индивидуальных физико-химических процессов.....	58
2. Формальные модели нанотехнологий.....	61
2.1. Классификация элементарных физико-химических процессов нанотехнологий.....	61
2.2. Формальное представление элементарных физико-химических процессов с позиции модели «рождение-гибель».....	68
2.2.1. Классификация физико-химических процессов.....	68
2.2.2. Общие принципы создания моделей физико-химических процессов.....	71
2.3. Формальное представление нанотехнологий с позиции «векторно-броуновской» модели.....	75
2.3.1. Основополагающие представления	75
2.3.2. Взаимосвязь с физическими моделями технологических процессов.....	80
2.3.3. Специфика применения векторно-броуновского подхода в технологических приложениях.....	85
2.4. Фактор необратимости реальных физико-химических процессов.....	88
2.5. Формальное представление нанотехнологий с позиции «стохастической» модели.....	93
2.5.1. Цели и задачи «стохастической» модели нанотехнологии.....	93
2.5.2. Определение понятия «микро- и нанотехнология» в стохастическом представлении.....	97
2.5.3. Показатели качества нанотехнологии на атомном уровне рассмотрения.....	101
2.5.4. Показатели качества технологии на микро- и макроскопическом уровне рассмотрения.....	104
2.5.5. Стохастические показатели качества реальных микро- и нанотехнологий.....	107
2.5.6. Информационный потенциал и дефицит микро- и нанотехнологий.....	110
2.5.7. Взаимосвязь информационного запаса качества технологии и ресурса изделия nanoинженерии.....	112

2.6. Формальные модели нанотехнологий, основанные на вычислительных экспериментах с атомным уровнем разрешения.....	115
2.6.1. Предпосылки использования вычислительных экспериментов в технологической практике создания наноразмерных структур.....	115
2.6.2. Классификация методов моделирования технологических процессов.....	118
3. Физические основы моделирования нанотехнологий методами вероятностных клеточных автоматов.....	123
3.1. Основные принципы работы вероятностных клеточных автоматов.....	123
3.2. Топологическая структура полигона моделирования...	124
3.3. Основные принципы временной дискретизации при моделировании процессов эволюции систем.....	127
3.4. Специфика моделирования процессов эволюции систем методами вероятностных клеточных автоматов.....	131
3.5. Общие принципы построения вычислительных алгоритмов вероятностных клеточных автоматов.....	135
3.6. Примеры моделирования нанотехнологий методами вероятностных клеточных автоматов.....	144
Заключение.....	156
Задачи и упражнения.....	161
Задачи и упражнения к разделу №1.....	161
Задачи и упражнения к разделу №2.....	169
Задачи и упражнения к разделу №3.....	175
Список использованной литературы.....	182
Приложение №1 Энергия активации элементарных физико-химических процессов.....	188
Приложение №2 Справочные данные общего характера.....	194
Приложение №3 Элементы статистической физики.....	196
Приложение №4 Элементы равновесной термодинамики.....	207

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

n	количество микрообъектов (атомы, молекулы, фотоны, ячейки)
q_i	модуль значения электрического заряда для носителя заряда $i^{\text{го}}$ типа.
$f_{MB}(W)$	функция распределения микрочастиц по энергиям (Максвелла-Больцмана)
k	постоянная Больцмана
D	коэффициент диффузии
N	полное количество микрообъектов (атомы, молекулы, фотоны, ячейки)
S	термодинамическая энтропия макроскопической системы
H	информационная энтропия макроскопической системы
I	количество информации (устраненной неопределенности состояния системы)
E	напряженность электрического поля
S_n	площадь сечения взаимодействия электрона с дыркой (сечение захвата)
W	полная энергия микрочастицы (системы)
W_k	кинетическая энергия микрочастицы (системы)
W_T	энергия теплового движения микрочастицы
W_0	ширина запрещенной зоны полупроводника
W_a	энергия активации элементарного физико-химического процесса
N_a	концентрация энергетически активных микрочастиц
ΔW	ширина запрещенной зоны собственного полупроводника
U	потенциальная энергия системы, внутренняя энергия системы
L	протяженность потенциальной ямы
V	пространственный (или фазовый) объем системы
Z	порядковый номер химического элемента

F	-	термодинамический потенциал –«свободная энергия» системы
$(0D)$	-	условное обозначение квантовой точки
$(1D)$	-	условное обозначение квантовой проволоки
$(2D)$	-	условное обозначение квантовой пленки
h	-	постоянная Планка
p	-	механический импульс микрочастицы
m	-	масса микрочастицы
n	-	квантовое число энергетического состояния, количество микрочастиц
c	-	скорость распространения света в вакууме
v	-	скорость движения микрочастицы
s	-	удельная термодинамическая энтропия системы
h_t	-	энтропия размещения единичного атома при наличии технологии
h_c	-	энтропия размещения единичного атома при случайной технологии
h_i	-	энтропия размещения единичного атома, обеспечивающая появление функционального качества изделия
α_c	-	избирательность при отсутствии технологии как таковой
α_t	-	избирательность при наличии технологии
α_i	-	избирательность, обеспечивающая появление функционального качества изделия
φ	-	электрический потенциал
ε	-	относительная диэлектрическая проницаемость вещества
ε_0	-	электрическая постоянная
ν	-	частота монохроматических колебаний
λ	-	длина волны монохроматического колебательного процесса
τ	-	время жизни (период релаксации метастабильного состояния)
ω	-	количество микросостояний системы, круговая частота

a	-	параметр решетки кристаллической структуры
L	-	расстояние полного пробега микрочастицы (процесса)
$L_{\text{вект}}$	-	расстояние векторного пробега микрочастицы (процесса)
$L_{\text{броун}}$	-	расстояние броуновского пробега микрочастицы (процесса)
Z	-	полное количество пробегов микрочастицы (процесса)
$Z_{\text{вект}}$	-	количество векторизованных пробегов микрочастицы (процесса)
$Z_{\text{броун}}$	-	количество броуновских пробегов микрочастицы (процесса)
η	-	степень векторизации движения (процесса)
ФХП	-	физико-химический процесс
ВКА	-	вероятностный клеточный автомат

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и специалистов различных научно-технических направлений, желающих углубить свои знания в этой сравнительно новой и быстроразвивающейся области знаний.

Пособие написано на основе материалов лекционных курсов, изучаемых в Самарском национальном исследовательском университете в рамках подготовки бакалавров и магистров различной отраслевой направленности, специализирующихся в области разработки нанотехнологий и создания технических устройств наноразмерного масштаба.

Предлагаемое учебное пособие по физико-техническим аспектам проблематики нанотехнологий можно рассматривать и в качестве дополнения к широкому кругу существующих изданий, используемых в настоящее время в учебной практике подготовки специалистов высшей школы по направлениям «Нанотехнология» и «Наноматериалы». Основной задачей пособия является формирование у студентов целостных физических представлений, лежащих в основе развития современных нанотехнологий.

Целесообразность издания в настоящее время данного учебного пособия обусловлена следующими обстоятельствами.

Во-первых, по опыту преподавания ряда дисциплин, относящихся к направлению наноинженерии, выяснилось, что новичку в этом наукоемком научно-техническом направлении достаточно трудно порекомендовать какой-либо один литературный источник, охватывающий полный спектр вопросов, связанных со спецификой теории и практики реализации нанотехнологий. Как правило, в каждом из этих источников с определенной полнотой рассмотрен ряд отдельных вопросов, но ни один из них не затрагивает достаточно широкий спектр аспектов с общих физических позиций (в особенности, если учесть высокую динамику развития научно-технических знаний в области наноинженерии). Таким же образом при формировании перечня рекомендованной дополнительной литературы возникает та же дилемма, и обычно студентам рекомендуют отдельные разделы различных литературных источников. При таком подходе, как правило, имеет место проявление негативного фактора учебно-методического плана, обусловленного различием научно-технических интересов

авторов и методик изложения материала, что существенно затрудняет процесс восприятия учебного материала.

Во-вторых, используемые в учебной практике материалы ориентированы, как правило, на студентов, имеющих хорошую академическую подготовку по ряду базовых разделов фундаментальных дисциплин (физика: равновесная и неравновесная термодинамика, статистическая и атомная физика, физическая кинетика; теоретическая химия: физическая химия, химическая термодинамика, кинетика химических процессов, теория элементарных химических процессов). Студенты технических вузов, в силу специфики основного образовательного процесса, как правило, не имеют требуемого уровня подготовки в объемах, необходимых и достаточных для успешного освоения упомянутых выше литературных источников. При этом находит свое проявление и тот неожиданный для обучающихся фактор, что чем меньше физический размер изделия, тем обширнее должен быть физический кругозор разработчиков изделия.

В-третьих, следует отметить тот очевидный негативный факт, что в сложившейся учебной практике наблюдается существенное расхождение между планируемым и фактическим объемом трудозатрат, отводимым на изучение учебного материала (в частности, фактический в значительной мере превосходит планируемый). Это расхождение трудозатрат обусловлено необходимостью использования разрозненных литературных источников специального характера, ориентированных, как правило, на уровень хорошо подготовленного специалиста в данной конкретной области научно-технического знания.

В-четвертых, в существующих литературных источниках (к ним, прежде всего, следует отнести специальные монографии по нанотехнологии) в недостаточной мере представлены учебно-методические аспекты, в частности, такой важный, с точки зрения постановки образовательного процесса, момент, как комплексы задач и упражнений, адаптированных к тезаурусу студентов старших курсов и аспирантов технических вузов.

Изложенные выше моменты нашли свое непосредственное отражение в настоящем учебно-методическом пособии как в части методических принципов представления учебных материалов, так и в построении общей структуры пособия.

Основным требованием к базовой подготовке студентов, необходимым для успешной работы с пособием, является наличие уверенных знаний по ряду разделов физики (квантовая механика, статистическая физика и физика твердого тела - в объемах, предусмотренных учебным планом технических вузов). В то же время следует отметить, что опыт преподавания дисциплин по рассматриваемому направлению свидетельствует о недостаточной подготовке слушателей (особенно непрофильных специальностей: специалисты машиностроительного направления, химики, биологи) по указанным выше разделам технической физики. В этой связи автор счел целесообразным и необходимым частично восполнить этот пробел в рамках учебного материала настоящего пособия.

Для успешного усвоения учебного материала и привития навыка к расчетной практике каждому разделу адресован комплекс задач и упражнений различной степени сложности. Тематика указанного комплекса сформирована таким образом, чтобы представлять интересы не только конкретной профессиональной группы учащихся и специалистов (нанoeлектроника), но и более широкого (оговоренного выше) контингента учащихся.

Описанное выше построение учебного пособия позволяет читателю использовать его как вводный курс по нанотехнологии в целом или обращаться к его отдельным разделам по конкретным вопросам. Таким образом, пособие может оказаться полезным физикам, химикам, биологам и инженерам, специализирующимся в области технологии создания наноразмерных структур и устройств, а также специалистам близких по профилю дисциплин, желающим получить начальную базовую подготовку по данному научно-техническому направлению.

Разумеется, что в рамках одного пособия невозможно перекрыть всю проблематику задач и дать исчерпывающий анализ достижений в направлении «нанотехнология». Стремительное развитие данного направления не оставляет возможности полноценно и однозначно отследить его состояние на данный момент времени. В то же время общие теоретические положения и подходы, обладающие определенной «инерцией» в историческом плане, могут составить устойчивый предмет рассмотрения в учебной практике. Именно этим принципом руководствовались авторы (учитывая содержательную базу ранее изданных пособий других авторов по

рассматриваемому научно-техническому направлению.) при отборе материалов для настоящего пособия.

В представленном пособии рассмотрены специфика и проблематика задач нанотехнологий, которые свидетельствуют об ограниченной возможности использования традиционных физико-технических методов анализа, когда речь идет о наноразмерных объектах и процессах. В этой связи в этой части пособия уделено большое внимание рассмотрению ряда оригинальных формальных моделей технологических процессов. Эти альтернативные (формальные) подходы могут оказаться эффективными с практической точки зрения.

Следует отметить, что переход на атомный уровень конструирования изделий (характерный для устройств нанотехнологий) стимулирует разработку адекватных подходов и методов анализа объектов и процессов. В предлагаемом пособии в качестве такого альтернативного подхода рассматриваются вычислительные эксперименты, основанные на методах вероятностных клеточных автоматов. Позитивным фактором этих методов является то обстоятельство, что они позволяют реализовать процесс моделирования объектов и процессов непосредственно на атомно-молекулярном уровне рассмотрения.

С целью унификации подходов при изучении различных элементарных физико-химических процессов их анализ основывается на достаточно универсальных моделях типа «рождение–гибель». Особое внимание уделено рассмотрению возможности использования этих теоретических материалов в производственной практике при реализации технологии атомной сборки и самосборки изделий наноразмерного масштаба.

Авторы надеются, что материалы пособия позволят читателю ознакомиться с рядом основополагающих физико-технических аспектов нанотехнологий с целью дальнейшего их использования в своей практической деятельности в направлении создания технических устройств наноразмерного масштаба.

В заключение следует еще раз акцентировать тот момент, что представленные материалы ни в коей мере не рассматривают в качестве обзора современного состояния нанотехнологий, а преследуют цели исключительно учебного характера, что нашло свое отражение как в методических аспектах подачи учебного материала, так и в отборе тематики содержательной части. При

отборе учебного материала основное внимание уделено ряду основополагающих физико-химических аспектов технологической направленности, которые в силу своего фундаментального характера сохраняют актуальность для всех типов технологий и в этой связи в незначительной степени подвержены фактору старения.

Авторы выражают благодарность Коньгину С.Б., Лачину М. А., Козлову Д.А. за оказанную помощь при подготовке ряда иллюстраций настоящего учебного пособия.

*«Многие вещи нам непонятны не потому,
что наши понятия слабы; но потому,
что сии вещи не входят в круг наших понятий».*
Козьма Прутков

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время трудно найти область знаний научно-технической и медико-биологической направленности, где бы не использовалось в том или ином теоретическом или практическом аспекте понятие «Нанотехнология».

С точки зрения современных научно-технических представлений [1]: *«Нанотехнологией» принято называть междисциплинарную область научно-технического знания, в которой изучаются общие закономерности протекания физико-химических процессов в пределах пространственных областей нанометрового масштаба (1 нм = 10^{-9} м) с целью создания новых наноразмерных структур (атомно-молекулярных комплексов и материалов на их основе, наноразмерных устройств), обладающих специфическими функциональными, физическими, химическими или биологическими свойствами.*

Именно междисциплинарный характер понятия «Нанотехнология» обуславливает такую широту его представительства в современной научно-исследовательской и производственно-технической практике. Однако эта же широта порой является первопричиной ряда разночтений терминологического характера относительно ключевых понятий нанотехнологий и наноструктур.

С формальной точки зрения к наноразмерному объекту может быть отнесена практически любая обыкновенная пылинка наноразмерного масштаба. Однако в современной научно-производственной практике к нанообъектам принято относить лишь те наноструктуры (объекты), которые удовлетворяют хотя бы одному из нижеперечисленных признаков:

- в объекте весьма сильно проявляются квантово-механические свойства (в силу его малых размеров хотя бы по одному геометрическому измерению);

- объект обладает новыми (в рамках устоявшихся традиционных представлений) функциональными возможностями, не свойственными для известных микро- и макроскопических объектов (например: квантовые вычислительные среды, устройства плазмоники и спинтроники, специфические наноразмерные робототехнические системы и т.д.);

- в объекте, в силу проявления размерных эффектов, имеет место существенное изменение значений традиционных физических параметров, характерных для случая макроскопических тел (например: температура плавления, электропроводность, механическая прочность и т.д.).

Впервые термин «нанотехнология» был введен в рассмотрение Н. Танигутчи (1974 г. [2]), который просто обозначил этим термином совокупность технологических методов, используемых для производства изделий наноразмерного масштаба (очевидно, по аналогии с термином «микротехнология», для которой характерным признаком является оперирование с минимальным объемом рабочих сред не менее 10^{-3} мкм³).

Во многих литературных источниках, и в первую очередь англоязычных, первое упоминание об этих революционных методах, которые впоследствии были названы «нанотехнологией», связывается с известным выступлением Р. Фейнмана «Там внизу много места» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom»), сделанного в 1959 году [3]. В этом докладе признается допустимой (с точки зрения квантово-механических представлений и ограничений) возможность механического перемещения одиночных атомов внешним оператором при помощи манипуляторов. Это утверждение противоречило укоренившемуся мнению о невозможности преодоления квантовых ограничений, вытекающих из широко известного принципа (соотношения) неопределенностей Гейзенберга [4].

В современных международных документах нормативного плана (технический комитет ISO/TK 229) под понятием «Нанотехнология» принято подразумевать следующее смысловое наполнение [5]:

- знание и управление процессами, как правило, в масштабе одного нанометра, но не исключаяющее масштаб менее 100 нм, в одном или более измерениях, когда ввод в действие размерного эффекта (явления) приводит к возможности новых применений;

- использование свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, которые отличаются от характеристик свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов, систем, реализующих эти свойства.

Производственно-технический аспект использования нанотехнологий содержит в своем составе создание широкого комплекса диагностических и технологических аппаратных средств, необходимых для манипуляции как отдельными атомами и молекулами, так и наноразмерными объектами [6-8]. При этом подразумевается, что вовсе не обязательно, чтобы объекты нанотехнологий обладали хотя бы одним линейным размером менее 100 нм. Это могут быть и макроскопические в целом объекты, атомарная структура которых контролируемым образом создается с масштабным разрешением на уровне отдельных атомов (к примеру, это может быть микро- или макроскопическая матрица на основе квантовых точек субатомного масштаба).

Следует отметить, что нанотехнологии коренным (принципиальным) образом отличаются от традиционных технологий, используемых в современной производственной практике. Это различие столь масштабно, что можно говорить о революционном технологическом прорыве. Суть этого прорыва состоит в том, что впервые в историческом плане человечество приблизилось к возможности атомной сборки технических устройств, как это имеет место в биологическом мире (если рассматривать живые организмы в качестве весьма сложных функциональных устройств).

С появлением нанотехнологий впервые в конструкторско-технологической практике можно поставить вопрос о производстве технических изделий:

- путем непосредственного (на атомно-молекулярном уровне) синтеза принципов и методов создания техногенных и биологических систем;
- с помощью технологических возможностей, свойственных до настоящего времени только для биологических принципов создания живых организмов;

- с помощью «деталей», в качестве которых рассматриваются одиночные атомы или локальные атомно-молекулярные комплексы, что позволяет достигнуть значений степени интеграции элементов конструкций в физическом объеме, близких к своему теоретическому пределу – 10^{22} элемент/см³ [9].

В рассмотренных выше перспективах реализации изделий наноразмерного масштаба в неявном виде фигурируют факторы неопределенности, отношение к которым содержит элемент неоднозначности:

- с одной стороны, возникает масса интересных и перспективных практических возможностей в части создания оригинальных функциональных устройств, основанных на абсолютно новых физических принципах действия;

- с другой стороны, уже в настоящее время просматривается возможность появления широкого комплекса весьма специфических проблем негативного характера, прежде всего, социального, этического и экологического (в чрезвычайно широкой трактовке) плана.

Конечной целью становления нанотехнологий является промышленное освоение технологии *атомной сборки изделий* (в настоящее время это уже реализовано для единичных случаев создания достаточно простых атомных структур в рамках научно-исследовательской практики [10]). Успешное выполнение этой задачи позволит представить широкую гамму оригинальных устройств (объектов) в различных областях человеческой деятельности:

1. Химическая индустрия:

- атомно-молекулярный дизайн как способ синтеза новых молекулярных соединений (ближняя перспектива);

- высокоэффективные наноразмерно-структурированные катализаторы селективного действия (дальняя перспектива).

2. Материаловедение:

- бездефектные (с точки зрения факторов структурного плана и образований примесного характера) конструкционные материалы (ближняя перспектива);

- нанокompозиты атомарного разрешения со специфическими механическими, электрическими и оптическими параметрами (дальняя перспектива).

3. Приборостроение:

- многоцелевые сканирующие зондовые устройства наноразмерного масштаба диагностического и технологического назначения (ближняя перспектива);
- сенсоры атомарного разрешения различной отраслевой направленности (дальняя перспектива);
- комплексы наноразмерных роботизированных систем медико-биологической и технической направленности (дальняя перспектива).

4. Электроника:

- повышение степени интеграции устройств на традиционной элементной базе планарных технологий до уровня 10^{14} элемент/см³ (ближняя перспектива);
- вычислительные комплексы на базе квантовых компьютеров (дальняя перспектива);
- наноразмерные оптические и оптоэлектронные системы и устройства информационных технологий (ближняя перспектива);
- роботизированные производственно-технологические комплексы наноразмерного масштаба (дальняя перспектива).

5. Медицина и фармакология:

- адресная доставка в организм лекарственных средств с помощью интеллектуальных наноразмерных капсул, содержащих фармакологические препараты (ближняя перспектива);
- наноразмерные роботизированные устройства для нормализации работы иммунной системы организмов с патологией (дальняя перспектива);
- роботизированные устройства (функциональные аналоги бактериофагов) для проведения наномасштабного селективного хирургического вмешательства (дальняя перспектива).

Приведенный далеко не полный перечень объектов (наноразмерных устройств и систем на их основе) свидетельствует в пользу чрезвычайного разнообразия сфер применения нанотехнологий в различных научных и практических областях человеческой деятельности.

Представляется очевидным, что оптимальной сферой применения нанотехнологий (в особенности технологии атомной сборки) являются те случаи, когда речь идет о создании изделий, «детали» которых:

- содержат ограниченное (счетное) и, как правило, достаточно малое, количество индивидуальных атомов (в пределе всего один атом) или молекулярных группировок;

- являются высоко упорядоченными объектами, с точки зрения обеспечения вполне определенного пространственного расположения индивидуальных атомов в пределах физического объема изделия.

Оба отмеченные выше момента ставят под сомнение эффективность использования традиционных методов и подходов (основанных на физике сплошных сред: равновесная и неравновесная термодинамика, статистическая физика, физическая кинетика и т.д.) для анализа нанотехнологий как таковых, и в особенности технологий атомной сборки изделий. Эти методы предполагают, что мощность множества рассматриваемых микрочастиц в ансамбле достаточно велика, в том смысле, что можно ввести в рассмотрение комплекс макроскопических переменных, однозначно характеризующих состояние ансамбля в целом [11].

Здесь также уместно отметить и то обстоятельство, что на наноразмерных масштабах привычные технологии обработки материалов, основанные на макроскопических принципах, зачастую принципиально неприемлемы, а физические явления, пренебрежительно слабые в привычных макроскопических средах, выступают на столь малых геометрических масштабах в качестве доминирующих факторов. Под последним моментом подразумевается высокая вероятность проявления весьма сильного влияния квантовых эффектов на физические параметры технологических сред и специфику механизмов взаимодействия отдельных атомов, молекул и комплексов на их основе [12].

В свете вышеизложенного в качестве теоретической основы при проведении анализа нанотехнологий следует, в первом приближении, рассматривать методы:

- исследования элементарных атомно-молекулярных взаимодействий, основанных на теоретической базе атомной физики и квантовой механики [13];

- компьютерного моделирования, адаптированного непосредственно к элементарным механизмам и процессам межатомного взаимодействия как с отдельными атомами, так и

индивидуальных атомов с моноатомными слоями поверхности конденсированных сред [14].

При таком подходе на первом этапе определяются исходные параметры элементарных физико-химических процессов (ФХП), составляющих основу нанотехнологии конкретного типа. На втором этапе, используя полученный в первом этапе банк исходных данных, проводится прямое компьютерное моделирование реальных технологий (как правило, на базе методов вероятностных клеточных автоматов). Следует отметить, что наибольшие трудности при таком методе анализа нанотехнологий приходится на первый этап, который, как правило, сопровождается необходимостью проведения нетривиального квантово-механического анализа индивидуальных атомно-молекулярных систем.

«Нанотехнологии» (и в особенности ее перспективные направления, такие как технологии атомной сборки и самосборки изделий) являются новой и малоизученной в теоретическом плане областью знаний, находящейся в настоящее время скорее на стадии академических, нежели прикладных исследований. Тем не менее, несмотря на то что ожидаемые практические результаты, предсказываемые в области наноиндустрии, пока еще не реализованы в промышленных масштабах, итоги уже проведенных научно-исследовательских работ позволяют отнести нанотехнологии к разряду наукоемких и перспективных технологий.

Весьма характерно то обстоятельство, что активный интерес к нанотехнологиям (в особенности к технологии атомной сборки и самосборки) проявляют специалисты различного научного и технического профиля: физики, инженеры различных специальностей, химики, биологи, медики. Эти специалисты просматривают возможность реализации своих профессиональных прорывных проектов, основанных на более высокой степени освоения научно-технических знаний в прикладной сфере. Фронт работ по этим направлениям настолько широк и порой столь специфичен (см. выше), что в настоящее время очень затруднительно, а подчас и невозможно провести однозначную классификацию частных направлений и методологических аспектов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по направлению «Нанотехнология».

Следует отметить, что с точки зрения экономической целесообразности реализация технологии атомной сборки в

широких промышленных масштабах представляется проблематичной с позиции как имеющихся, так и перспективных аппаратных средств. Действительно, трудно ожидать, что с помощью технологии атомной сборки можно достигнуть показателей производительности и рентабельности, сопоставимых с производственными показателями современной микросистемной техники (хотя развитие идет и в этом направлении и связано с использованием многокантиливерной (до 10^4 - 10^6) зондовой техники). В этой связи одной из важнейших проблем, стоящих перед нанотехнологией, является разработка прикладных (в том числе производственно-технического характера) аспектов, необходимых для обеспечения фактора самоорганизации (самосборки) наноразмерных изделий в производственном цикле технологии атомной сборки изделий.

Частично проблематика самоорганизации наноструктур может составлять предмет интереса супрамолекулярной химии [15], изучающей не отдельные молекулы, а специфику межмолекулярных комплексов, способных реализовать фактор упорядоченности атомно-молекулярных систем на мезоскопическом уровне. На этом пути обнадеживает то обстоятельство, что в природе действительно наблюдаются достаточно сложные функциональные атомно-молекулярные системы (нуклеотиды, белки, РНК, ДНК) и осуществляются подобные «технологические» процессы управляемого (на атомном уровне) синтеза атомно-молекулярных структур. Объекты супрамолекулярной химии — «супрамолекулярные ансамбли», строящиеся самопроизвольно из комплементарных структур посредством специфики сопряжения индивидуальных молекулярных фрагментов, составляющих основу живой материи (в том числе клеточных структур).

В более общей и конструктивной постановке вопроса следует говорить о необходимости использования в технологической практике синергетических (кооперативных) процессов, способных реализовать феномен атомно-молекулярной упорядоченности пространственных структур на мезо- или макроскопическом уровне. Этот подход представляется весьма перспективным, однако его практическое использование сдерживается в настоящее время недостаточной теоретической проработкой фундаментальных принципов самоорганизации сложных систем [16,17].

В настоящее время производственной отрасли, наиболее близко подошедшей к вопросу комплексного использования достижений нанотехнологий (в части обеспечения более высокого уровня интеграции элементной базы), является современная микроэлектроника. Это лидирующее положение обусловлено тем негативным обстоятельством, что традиционные технологические методы производства микропроцессорной техники подошли к своему естественному экономическому и технологическому пределу, когда размер устройства уменьшается (с развитием планарной технологии) незначительно, а экономические затраты возрастают экспоненциальным образом. В этом смысле использование нанотехнологий является следующим логическим шагом развития современных микротехнологий.

Из приведенного выше круга материалов можно сделать вывод о том, что научно-исследовательские и прикладные работы по направлению «Нанотехнология» имеют ярко выраженный междисциплинарный характер, предполагающий для своего успешного развития:

- использование комплексного подхода на этапах формирования постановки и реализации научно-практических работ;
- объединение усилий специалистов весьма широкого научно-технического профиля (физики, инженеры различных специальностей, химики, биологи, медики);
- привлечение всего комплекса достигнутых в настоящее время научных знаний в физической, химической и биологической практике.

Несомненно, что к процессу становления нанотехнологий в промышленных масштабах будут привлечены специалисты различных научно-технических направлений, с различным начальным уровнем физико-математической подготовки и основным профилем профессиональных интересов. Наблюдаемая тенденция широкомасштабного проникновения в смежные области научно-технических знаний ставит на повестку дня постановку вопроса о сближении теоретических подходов и методологических аспектов указанных специалистов. Трудность реализации подобного рода процессов сближения обусловлена тем немаловажным обстоятельством, что проблематика задач нанотехнологий

предполагает широкое использование ряда передовых рубежей знаний по физике твердого тела, физической химии, синергетики, теории информации, которые в недостаточной мере представлены в учебной практике подготовки специалистов высшей школы.

В этой связи следует особо отметить недостаточную теоретическую подготовку инженерных кадров и специалистов химического и медико-биологического профиля в части:

- использования традиционных методов анализа характерных параметров атомных (молекулярных) структур наноразмерного масштаба, основанных на квантово-механических моделях и представлениях;
- методов определения необходимой, с точки зрения достижения приемлемого функционального качества, меры упорядоченности физических сред, используемых при создании устройств наноразмерного масштаба;
- понимания теоретических представлений и моделей протекания базовых элементарных физико-химических процессов, составляющих основу нанотехнологий;
- общих принципов и методов анализа нанотехнологий и наноструктур, исходя из специфики, следуемой из пространственных ограничений размерного характера;
- понимания физической специфики разноплановых размерных эффектов, имеющих место в микро- и наноразмерных системах.

Настоящее учебное пособие призвано восполнить существующий в настоящее время пробел в учебно-методической литературе, посвященной рассмотренным выше областям инженерно-физического знания. Устранение этого пробела в образовательной практике подготовки специалистов высшей школы будет способствовать повышению эффективности проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в направлении промышленного освоения изделий наноразмерного масштаба.

1. ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА И ПРОБЛЕМАТИКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ

1.1. Смысловое содержание понятия «технология» применительно к изделиям нанотехнологии

1.1.1. Определение понятия антропогенной технологии

Антропогенная *технология* (от греч.: τέχνη – искусство, мастерство, умение; λόγος – мысль, причина; методика, способ производства) – это комплекс организационно-технических мероприятий, направленных на изготовление, обслуживание, ремонт и (или) эксплуатацию изделия с *номинальным качеством и оптимальными затратами* [1].

Здесь уместно привести ряд пояснений относительно используемой терминологии:

- под термином *изделие* следует понимать любой конечный продукт (изделие), полученный в результате использования технологии (материальный, интеллектуальный, моральный, политический и т.п.);
- под термином *номинальное качество* следует понимать прогнозируемый или заранее заданный уровень качества изделия, в частности оговоренный техническим заданием на изделие;
- под термином *оптимальные затраты* следует понимать минимально возможные затраты, не влекущие за собой ухудшение условий труда, санитарных и экологических норм, норм технической и пожарной безопасности, сверхнормативный износ орудий труда, а также финансовых, экономических, политических и прочих рисков.

Наиболее новые и прогрессивные технологии современности принято относить к разряду *высоких технологий* (англ. - *high technology, high-tech*). К ним, в первую очередь, относятся современные наукоемкие технологии в следующих отраслях человеческой деятельности: микро- и нанoeлектроника, вычислительная техника, информационно-измерительная техника, автоматизированные системы управления, прецизионное приборостроение, системы телеметрии и связи, робототехника, атомная энергетика, космическая техника и авиастроение, системы диагностики и мониторинга (материалов, процессов и устройств),

генная инженерия, молекулярные биотехнологии. Все перечисленные выше объекты объединяет одно весьма важное обстоятельство, а именно: для обеспечения функционального назначения (качества) этих изделий необходимо обеспечить достаточно *высокую степень упорядочения материальных сред* как в структурном плане (например, монокристаллы), так и в части элементного (атомно-молекулярного) состава.

Безусловным лидером в этом процессе непрерывного повышения степени атомно-молекулярной и структурной упорядоченности является микроэлектроника. В этой связи уместно отметить, что в современных средствах интегральной микроэлектроники считается допустимым наличие всего лишь одного (в среднем) атома примесного характера на 10^7 – 10^9 атомов, размещаемых (используя современные микротехнологии) в физическом объеме изделия для обеспечения необходимого функционального качества.

Термин *«антропогенная»* использован выше не случайно, а с целью отражения того очевидного факта, что в природе существует и альтернативная *«биологическая технология»*, направленная на создание *«биологических устройств»*, составляющих суть живого вещества (природы). Целесообразность отражения в рамках настоящего пособия этого принципиального момента обусловлено тем обстоятельством, что для ряда нанотехнологий имеет место существенная методологическая общность с упомянутыми биологическими технологиями, когда речь идет об использовании технологий атомной сборки и самосборки изделий. Более того, в ряде технических приложений ставится вопрос о создании устройств, основанных на синтезе технических и биологических объектов.

1.1.2. Какие макроскопические состояния «любит природа»

Исторический опыт развития технологий как таковых свидетельствует о том, что *«природа не любит»* результаты человеческой деятельности – искусственные объекты (изделия). Этот факт проявляется в том, что *«природа»*:

- во-первых, препятствует (сопротивляется) появлению технических изделий на этапе их производства (в противном случае выход годных изделий составлял бы всегда 100 %);

- во-вторых, способствует деградации изделий в процессе их эксплуатации (что проявляется в непрерывном ухудшении (а не улучшении!) функционального качества изделий во времени).

В этой связи интересно знать, какие физические факторы «любит природа», и использовать это знание в пользу облегчения технологических аспектов создания изделий. В самом общем виде эти факторы можно сформулировать следующим образом [2]:

- «природа любит», чтобы в физической системе имел место *минимум полной энергии* (полная энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии взаимодействия всех микрочастиц системы);

- «природа любит», чтобы в физической системе имел место *максимум энтропии* (энтропия – параметр, определяющий степень атомно-молекулярного беспорядка в системе).

Для дальнейшего изложения крайне важен второй фактор – максимум энтропии системы. Даже на интуитивном уровне восприятия ясно, что процесс создания любого изделия связан с необходимостью обеспечения *упорядоченного* (в той или иной мере) *расположения атомов* определенного типа в пределах физического объема изделия (например, преследуя цель создания металлических деталей, можно говорить об упорядоченной укладке атомов Fe (или Ni, Cu и т.п.)). Для определения количественной меры процесса упорядоченной укладки атомов рассмотрим конкретный пример.

Рассмотрим два одинаковых ящика (условно обозначенные индексами «А» и «Б»), которые содержат в своем составе 100 ячеек. Имеется также 100 абсолютно одинаковых (неразличимых) шаров, которые могут быть размещены случайным образом в ячейках ящиков «А» и «Б» (не более одного шара в индивидуальную ячейку ящика). Ящики размещены на вибрационной платформе, что обеспечивает случайные переходы шаров во времени из одного ящика в другой. В результате этих случайных переходов могут быть реализованы различные варианты заполнения шарами ящиков «А» и «Б».

Введем в рассмотрение следующие исходные понятия относительно специфики заполнения ящиков «А» и «Б» шарами:

- *макросоостоянием системы* будем считать сочетание определенных количеств шаров в ящиках «А» и «Б» *без детализации конкретных ячеек*, в которых находятся шары

(например: макросостояние системы «20 - 80» означает, что в ящике «А» содержится 20 шаров, а в ящике «Б» – 80 шаров);

- *микросостоянием системы* будем считать сочетание определенных количеств шаров в ящиках «А» и «Б», *но уже с учетом детализации* их расположения в конкретных ячейках ящиков, в которых находятся шары.

Представляется очевидным, что каждому макросостоянию системы может соответствовать некоторое конечное множество микросостояний, учитывающих специфику заполнения индивидуальных ячеек в ящиках «А» и «Б». Количество таких микросостояний ω в расчете на один ящик «А» или «Б» определяется выражением [3]

$$\omega_{(A)} = \omega_{(B)} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1.1)$$

где N – полное количество ячеек (как занятых, так и свободных) в одном ящике; n – количество шаров в ящике «А»; $(N-n)$ – количество шаров в ящике «Б».

В табл. 1.1 приведены данные, отображающие представительство различных макросостояний системы двух ящиков при случайном характере заполнения шарами индивидуальных ячеек ящиков «А» и «Б». На основании табличных данных можно сформулировать ряд выводов относительно представительства (наблюдаемости) различных макросостояний:

- ряд макросостояний, соответствующих малым значениям параметра n (в табл. 1.1 представлены случаи: $n = 0-10$), реализуются *чрезвычайно малым количеством микросостояний* (по сравнению с полным количеством возможных микросостояний системы, равным $8 \cdot 10^{58}$);

- вероятности случайного обнаружения этих макросостояний ($n = 0-10$) находятся в диапазоне значений $10^{-58}-10^{-32}$, что позволяет считать, что эта группа макросостояний *практически никогда не может быть реализована* с помощью абсолютно случайного механизма перемещения шаров между ящиками «А» и «Б»;

- группа макросостояний, соответствующих значениям параметра $n \sim 50$ (в таблице эта группа представлена совокупностью значений: $n = 47-50$), обеспечивается чрезвычайно большим (по

сравнению с макросостояниями с параметром $n = 0-10$) количеством микросостояний: $7,1 \cdot 10^{57} - 1,0 \cdot 10^{58}$;

Таблица 1.1. Вероятности реализации различных макросостояний

Тип макросостояния системы		ω_i - кол-во микросостояний на ящик [«А» или «Б»]	ω_i^2 - общее кол-во микросостояний	P_i - вероятность макросостояния системы
Ящик «А»	Ящик «Б»			
0	100	1	1	$\sim 10^{-59}$
1	99	100	10^4	$\sim 10^{-55}$
2	98	$4,9 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^7$	$\sim 10^{-52}$
3	97	$1,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{-49}$
4	96	$3,9 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$\sim 10^{-46}$
5	95	$7,5 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^{15}$	$\sim 10^{-44}$
6	94	$1,2 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$\sim 10^{-41}$
7	93	$1,6 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{20}$	$\sim 10^{-39}$
8	92	$1,9 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{22}$	$\sim 10^{-37}$
9	91	$1,9 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^{24}$	$\sim 10^{-35}$
10	90	$1,7 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{26}$	$\sim 10^{-33}$
-	-	-	-	-
47	53	$8,4 \cdot 10^{28}$	$7,1 \cdot 10^{57}$	$\sim 0,071$
48	52	$9,3 \cdot 10^{28}$	$8,6 \cdot 10^{57}$	$\sim 0,086$
49	51	$9,8 \cdot 10^{28}$	$9,6 \cdot 10^{57}$	$\sim 0,096$
50	50	$1,0 \cdot 10^{29}$	$1,0 \cdot 10^{58}$	$\sim 0,100$
Далее данные размещения шаров по ящикам зеркально повторяются.				
Суммарное количество микросостояний			$\sum \omega_i^2 \sim 10^{59}$	$\sum P_i = 1$

- группа макросостояний ($n = 47 - 50$) будет проявляться *практически всегда* с достаточно большой вероятностью ее обнаружения $P_{\langle\langle 47 - 53 \rangle\rangle - \langle\langle 53 - 47 \rangle\rangle} = \sim 1$ (в эту группу состояний следует отнести и ряд зеркальных макросостояний, которые должны быть расположены в табл. 1.1 ниже позиции «50 - 50»);

- макросостояние, соответствующее значению параметра $n = 50$, имеет *максимальную вероятность* своего проявления (при случайном механизме перехода шаров между ящиками «А» и «Б») и соответствует случаю максимально-хаотического расположения шаров в системе.

Согласно данным табл. 1.1 можно заключить, что «природа любит» лишь те макросостояния, в которых в *максимальной мере* находит свое проявление *беспорядочное расположение атомов* (шаров). Однако весь практический опыт человечества свидетельствует в пользу того обстоятельства, что едва ли *обеспечение функционального качества* изделия можно связать с наличием *максимально возможного атомного беспорядка* в физической системе. Скорее наоборот, создание любого изделия происходит вопреки «интересам природы» и идет по пути реализации *упорядоченного расположения атомов* (как по типу атома, так и по месту его расположения) в объеме изделия. Естественно, что этот путь связан с большими энергетическими затратами и необходимостью информационного (диагностического) обеспечения технологии.

1.1.3. Общие стохастические принципы анализа нанотехнологий

Количественную меру беспорядка, характерного для конкретного макросостояния физической системы, можно оценить с помощью параметра «*частная термодинамическая энтропия*», определяемого согласно выражению [4]

$$S = k \cdot \ln N, \quad (1.2)$$

где k – постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); N – количество микросостояний, обеспечивающих определенное макросостояние (или суммарное количество микросостояний $\sum \omega_i^2$ для случая определения полной термодинамической энтропии системы).

В табл. 1.2 приведен ряд статистических показателей различных макросостояний системы, полученный с помощью выражения (1.2) и данных табл. 1.1.

Согласно данным табл. 1.2 и выражению (1.2) следует, что макросостоянию типа «0-100» (или его зеркальному аналогу «100-0») соответствует значение термодинамической энтропии $S = 0$ Дж/К, которое характерно для *абсолютно упорядоченного состояния физических сред* (именно эти два случая можно отождествить с представлением – «изделие»).

Т а б л и ц а 1.2. Относительная частота проявления и термодинамическая энтропия макросостояния

Тип «макросостояния» системы		$\frac{\omega_i^2}{\omega_{(50-50)}^2}$	$S_i \cdot 10^{23}$ Дж/К
Ящик «А»	Ящик «Б»		
0	100	$\sim 10^{-58}$	0
1	99	$\sim 10^{-54}$	12,7
2	98	$\sim 10^{-51}$	23,4
3	97	$\sim 10^{-48}$	33,1
4	96	$\sim 10^{-45}$	41,8
5	95	$\sim 10^{-43}$	50,0
50	50	1	184,1

Специфика устройств наноинженерии состоит в том, что для них свойственны (по прогностическим оценкам) следующие характерные количественные показатели:

- количество микрочастиц, образующих индивидуальные «детали» изделия (включая вспомогательные атомно-молекулярные фрагменты), равно: $10 - 10^8$ атомов;
- количество микрочастиц, ответственных за обеспечение функционального качества изделия: $1 - 10^6$ (в современных устройствах интегральной электроники: $10^8 - 10^{12}$ атомов);
- степень упорядоченности рабочих сред (с целью обеспечения функционального назначения изделия): не более одного случайного атома на $10^6 - 10^{10}$ атомов (для справки: количество макросостояний, характерное для ДНК человека, $\sim 10^{10^{23}}$, а вероятность ошибочного расположения нуклеотида (мутации) в пределах молекулярной цепи двойной спирали ДНК $\sim 10^{-10}$ [5,6]).

С практической точки зрения представленную выше систему ящиков «А» и «Б» можно, с некоторой долей условности, рассматривать в качестве наноразмерной диодной структуры, содержащей всего 100 атомов легирующей примеси. Для этого примем, что пустая ячейка соответствует атому легирующей примеси $n - \text{типа}$, а заполненная – атому $p - \text{типа}$. В этом случае макросостояние «0 - 100» соответствует ситуации 100 % реализации функционального качества диодной структуры. Интересно отметить, что случайная реализация этого макросостояния имеет вероятность

своего проявления $\sim 10^{-59}$ (см. табл. 1.1.). Ввиду малого количества атомов в системе (всего 200 атомов) даже малые отклонения от макросостояния типа «0-100» могут весьма чувствительным образом сказаться на функциональном качестве рассматриваемой диодной структуры. Именно ввиду этого обстоятельства на нанотехнологии накладываются достаточно жесткие требования относительно возможности реализации *практически безошибочной укладки индивидуальных атомов*. С этой точки зрения можно считать, что использование нанотехнологий должно уменьшить термодинамическую энтропию рабочих сред от исходного значения $S = 187,3$ Дж/К (см. табл. 1.2: позиция «Суммарное количество микросостояний») до значения $S = 0$ Дж/К.

Развернутое изложение вопроса об использовании энтропийных критериев и методов анализа в конструкторско-технологической практике создания устройств наноинженерии представлено в источниках [7,8]. Поскольку для устройств наноинженерии характерно относительно малое (счетное) количество используемых атомов и весьма высокие требования к технологии их создания (т.е. реализации процесса *практически безошибочной расстановки индивидуальных атомов*), то целесообразно перейти к использованию нового определения понятия «технология», основанного на вероятностных представлениях [7]. В этом случае технологию создания изделия следует рассматривать как последовательность случайных событий, в качестве которых выступают размещения единичных атомов в пределах физического объема изделия. Представляется очевидным, что подобный взгляд на интерпретацию понятия «технология» наиболее приемлем и эффективен с практической точки зрения именно для наноразмерных изделий, характеризующихся достаточно короткой последовательностью «случайных» размещений единичных атомов.

Сравнительный анализ данных первой и пятой позиций табл. 1.3 свидетельствует о близости показателей качества современных антропогенных и биологических технологий. Именно на этом факте основано представление о революционном характере (прорыве) нанотехнологий, которые впервые в историческом плане допускают конструктивную постановку вопроса об освоении принципиально нового уровня технологии - технологии *атомной сборки и самосборки* изделий.

1.2. Термодинамика процесса упорядочения материальных сред

1.2.1. Свободная энергия термодинамической системы как компромисс между энтропией и внутренней энергией

В разделе 1.1. (см. пример – «система двух шаров») показано, что наиболее вероятное (естественное) состояние физической системы соответствует максимуму статистической энтропии, т.е. *абсолютно неупорядоченному расположению элементов*. В этой связи возникает вопрос, почему же в природе зачастую наблюдаются высоко упорядоченные атомно-кристаллические структуры в виде минералов естественного происхождения. Факт появления этих структур при естественных механизмах эволюции физических систем (т.е. без необходимости использования специальных технологических приемов) в корне противоречит универсальному природному принципу - установлению *максимальной энтропии* в процессе стремления термодинамической системы к своему равновесному состоянию.

Ввиду важности этого вопроса (парадокса) для конструкторско-технологической практики создания микро- и наноразмерных устройств рассмотрим подробнее процесс образования кристаллических структур с позиции традиционных представлений и методов анализа равновесной термодинамики.

В общем случае при рассмотрении процесса эволюции термодинамической системы к своему равновесному состоянию, необходимо учитывать оба (оговоренных в разделе 1) принципа экстремума: «*минимум внутренней энергии системы*» и «*максимум энтропии системы*». Отметим, что эти принципы преследуют противоположные цели и поэтому противоречат друг другу:

- принцип «*минимума внутренней энергии системы*» способствует протеканию процесса пространственно-упорядоченной расстановки индивидуальных атомов, результатом которого является образование в веществе кристаллической структуры;

- принцип «*максимума энтропии системы*» способствует протеканию процесса разупорядочения кристаллической структуры в веществе, результатом которого является образование в кристаллической структуре дефектов атомного масштаба и в конечном итоге полное разрушение кристаллической структуры (например, переход в аморфную фазу вещества).

Одновременное удовлетворение указанных физических принципов (хотя бы в частичном объеме) предполагает выполнение некоего компромиссного условия, учитывающего взаимосвязь этих физических принципов в термодинамических системах. Это компромиссное условие может быть сформировано на основе использования термодинамического потенциала «свободная энергия системы» [10]:

$$F = U - T \cdot S, \quad (1.3)$$

где F – свободная энергия термодинамической системы; U – внутренняя энергия системы (сумма кинетической и потенциальной энергии взаимодействия всех микрочастиц); T – температура в градусах Кельвина; S – энтропия системы.

Для дальнейшего рассмотрения ключевым моментом является тот факт, что в состоянии *термодинамического равновесия свободная энергия системы F имеет минимальное значение*. В общем случае термодинамический потенциал F может являться функцией различных переменных. Однако в свете рассматриваемого вопроса представляет интерес не полное смысловое наполнение термодинамического потенциала F , а только та его часть, которая непосредственно связана с концентрацией дефектов атомного масштаба (вакансии, атомы внедрения, инородные атомы). Для выделения только этой составляющей термодинамического потенциала F выражение (1.3) целесообразно представить в виде

$$F(n) = U(n) - T \cdot S(n), \quad (1.4)$$

где n – концентрация дефектов атомного масштаба в кристаллической структуре.

Далее, не умаляя общности рассмотрения, а в целях упрощения анализа, будет принято, что в кристаллической структуре наблюдаются атомные дефекты только одного типа (например, вакансии).

1.2.2. Анализ атомной упорядоченности с позиции принципа термодинамического равновесия физических систем

Движущей силой процесса кристаллизации (т.е. упорядоченного размещения атомов) является то обстоятельство, что упорядочение пространственного расположения индивидуальных атомов в

некотором объеме вещества приводит к уменьшению внутренней энергии этого объема вещества (в соответствии с *принципом минимальной энергии системы*).

Возникновение единичного атомного дефекта в кристаллической структуре приводит к появлению *избыточной энергии* в структуре - u , получившей название «*энергия дефектообразования*». При концентрации указанных атомных дефектов, равной n , *суммарная избыточная энергия* единицы объема кристаллической структуры составит:

$$\Delta U = n \cdot u. \quad (1.5)$$

Отметим, что выражение (1.5) справедливо только для случая достаточно малых концентраций n , при которых можно считать, что $u = \text{const}$ (это становится возможным в условиях отсутствия фактора взаимодействия между соседними атомными дефектами, что обеспечивается значительным расстоянием между дефектами).

Возникновение в кристаллической структуре атомных дефектов приводит к появлению в ней дополнительной энтропии ΔS . Эту энтропию следует трактовать как *дополнительную неопределенность* состояния атомной системы, обусловленную *отсутствием знания о местоположении* атомных дефектов в кристаллической структуре. При такой трактовке наблюдается полная аналогия с рассмотренным выше примером «системы двух ящиков», если считать, что параметр n характеризует конкретное «макросостояние» атомной системы, а ω – количество «микросостояний» (см. выражение 1.1), обеспечивающих факт проявления данного «макросостояния» системы.

С учетом выражений (1.1) и (1.2) зависимость дополнительной энтропии ΔS от концентрации атомных дефектов (атомная вакансия) n имеет вид

$$\Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{N!}{n! \cdot (N - n)!} \right), \quad (1.6)$$

где N – концентрация узлов кристаллической решетки (т.е. мест возможного размещения индивидуальных атомов и атомных вакансий).

На основании выражений (1.4) – (1.6) можно определить зависимость дополнительной свободной энергии ΔF от концентрации атомных дефектов в кристаллической структуре в виде

$$\Delta F(n) = \Delta U(n) - T \cdot \Delta S(n) = n \cdot u - k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right). \quad (1.7)$$

В состоянии термодинамического равновесия системы функция $\Delta F(n)$ достигает своего минимального значения (экстремум функции). Отсюда следует, что равновесную концентрацию атомных дефектов можно определить на основании выражения

$$\frac{d[\Delta F(n)]}{dn} = u - k \cdot T \cdot \frac{d \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right)}{dn} = 0. \quad (1.8)$$

Для дифференцирования фрагмента выражения (1.7), содержащего логарифм, воспользуемся приближением [11]

$$\ln(X!) = \sum_{X=1}^N \ln X = \int_1^N \ln X \cdot dX$$

и, следовательно:

$$\frac{d \ln(X!)}{dX} \approx \ln X. \quad (1.9)$$

Используя приближение (1.9), выражение (1.8) сводится к алгебраическому уравнению:

$$u + k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) = 0. \quad (1.10)$$

В реальных кристаллических структурах, как правило, выполняется условие: $N \gg n$. Для этого случая, согласно выражению (1.10), равновесная концентрация атомных дефектов в кристаллической структуре определяется выражением

$$n(u, T) = N \cdot e^{-\frac{u}{k \cdot T}}. \quad (1.11)$$

В табл. 1.3 представлена зависимость концентрации дефектов кристаллической структуры от энергии дефектообразования u и температуры вещества в процессе кристаллизации T .

Т а б л и ц а 1.3. Относительная концентрация атомных дефектов n/N как функция параметров u и T

u , эВ	Температура процесса кристаллизации T , К				
	150	300	600	900	1200
0,4	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,018
0,6	$\sim 10^{-22}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
0,8	$\sim 10^{-29}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
1,0	$\sim 10^{-36}$	$\sim 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
1,2	$\sim 10^{-42}$	$\sim 10^{-21}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
1,4	$\sim 10^{-48}$	$\sim 10^{-24}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$
1,6	$\sim 10^{-56}$	$\sim 10^{-28}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
1,8	$\sim 10^{-64}$	$\sim 10^{-32}$	$\sim 10^{-16}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
2,0	$\sim 10^{-68}$	$\sim 10^{-34}$	$\sim 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$

Параметр n/N можно рассматривать в качестве *вероятности случайного обнаружения* атомного дефекта в кристаллической структуре, появление которого происходит в упорядоченной атомной структуре вполне «естественным» образом (т.е. без специального вмешательства фактора человеческой деятельности). Поскольку подавляющее большинство традиционных технологических процессов (кристаллизация, рекристаллизация, отжиг, окисление, плавление и т.д.) имеют высокотемпературный характер (600–1200 К), то значение параметра n/N (при $u = 1$ эВ – характерное значение энергии активации для элементарных ФХП) составляет по порядку величины 10^{-9} – 10^{-5} (см. табл. 1.3). Негативные следствия практического характера, вытекающие из этого обстоятельства, будут рассмотрены ниже.

Из данных табл. 1.3 следует, что при снижении температурных нагрузок технологических процессов до уровня 300 К можно ожидать существенное уменьшение (крайне негативного для производственной практики) параметра – n/N (на восемь порядков, при значении $u = 1$ эВ). Принципиальная возможность реализации этого благоприятного момента связывается с освоением в промышленных масштабах технологий атомной сборки изделий, поскольку эти технологии могут быть совмещены с криогенными температурными режимами проведения технологических процессов.

1.2.3. Время релаксации системы к состоянию термодинамического равновесия

В предыдущем разделе показано, что высокотемпературные режимы (600 – 1200 К) технологических процессов неизбежно приводят к появлению в упорядоченных структурах достаточно высоких концентраций атомных дефектов. Температурные режимы эксплуатации изделий, как правило, существенно слабее (для электронных устройств не более 400 К) упомянутых технологических режимов. В этой связи можно ожидать, что предварительная выдержка упорядоченных структур при температурах эксплуатации позволит упорядоченной системе перейти в новое равновесное состояние, имеющее существенно меньшую равновесную концентрацию атомных дефектов. Проведем оценку длительности подобной выдержки (релаксации) с целью определения возможности практического использования этого обстоятельства в производственной практике.

Не умаляя общности рассмотрения, будем считать, что в качестве микродефектов кристаллической структуры выступают атомные вакансии. В этом случае соседние с вакансией атомы, совершая переходы, могут последовательно ее занимать, в результате чего атомная вакансия выйдет на поверхность кристалла (т.е. исчезнет). Приняв подобный «прыжковый» механизм перемещения вакансии, можно считать, что элементарный акт перемещения микрочастиц имеет атомарный масштаб. Динамику движения микрочастицы (атом или молекула) можно представить в виде последовательности прыжков из *одного положения равновесия в другое*, пространственное расположение которых совпадает с расположением минимумов на функции потенциальной энергии кристаллической структуры. При этом считается, что микрочастица может совершить очередной прыжок только лишь в том случае, если ее кинетическая энергия в форме колебательного движения превосходит некоторое пороговое значение W_a , получившее название *энергии активации элементарного перехода*.

Схематическое отображение потенциальной функции кристаллической структуры и механизма пространственного перемещения микрочастицы представлены на рис. 1.1.

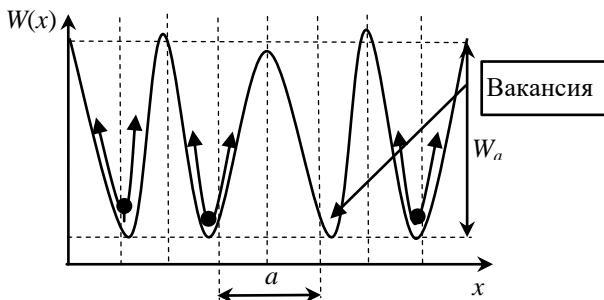


Рис. 1.1. Потенциальная диаграмма упорядоченной структуры с атомным дефектом (вакансией)

Для дальнейшего рассмотрения модели энергетической диаграммы, представленной на рис. 1.1, уместно привести следующие комментарии:

- черным кружком, находящимся на дне потенциальной ямы, условно обозначена микрочастица, находящаяся (некоторое время) в положении энергетического равновесия;

- стрелками, исходящими от черного кружка вправо и влево, условно отображено колебательное движение микрочастицы, обусловленное тепловой энергией микрочастицы (считается, что упорядоченная атомная структура находится в состоянии теплового равновесия);

- W_a (энергия активации) – энергия, необходимая для обеспечения процесса перехода (по механизму термической активации) микрочастицы из одного положения равновесия в другое (соседнее) положение равновесия (равновесные состояния соответствуют минимальным значениям потенциальной энергии микрочастиц);

- a (параметр решетки) – расстояние между соседними атомами кристаллической структуры, в которой инициируется векторизованное движение микрочастицы по пространственному направлению, соответствующему геометрической координате $\{x\}$ (рассматривается одномерное приближение);

- частичное отклонение местоположения минимумов функции потенциальной диаграммы по оси x от регулярного расположения (отображены с помощью вертикальных пунктирных линий, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном параметру решетки

а) обусловлено проявлением влияния тепловых колебательных движений атомов упорядоченной структуры;

- частичное расхождение положения максимумов функции потенциальной диаграммы от регулярного построения обусловлено зависимостью величины максимумов потенциальной энергии атомов от их взаимного пространственного расположения (это обстоятельство отобрано с помощью верхней горизонтальной пунктирной линии).

Характерной особенностью представленной на рис. 1.1 потенциальной диаграммы является то обстоятельство, что она симметрична по отношению к возможности реализации прыжка носителя заряда как вправо, так и влево относительно начального местоположения носителя заряда. Из этого следует, что *вероятности* реализации прыжка вправо и влево равны, что исключает возможность проявления движения микрочастиц в векторизованной форме.

Для определения вероятности реализации индивидуального прыжка можно воспользоваться статистикой Максвелла-Больцмана (речь идет о микрочастицах, обладающих целочисленным значением спина). В этом случае, считая индивидуальные атомные прыжки статистически независимыми событиями, вероятность удачных прыжков по рассматриваемому механизму движения по вакансиям определяют выражением [12]

$$P = \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right), \quad (1.12)$$

где P – вероятность прыжка микрочастицы вправо или влево относительно начального равновесного состояния; k – постоянная Больцмана; T – температура системы в градусах Кельвина.

Согласно принятому механизму пространственного перемещения микрочастицы можно считать, что микрочастица ежесекундно совершает ν_0 попыток перехода в соседнее (свободное!) равновесное состояние. В этом случае частота ν удачных попыток преодоления потенциального барьера W_a составит:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right). \quad (1.13)$$

Для справки: собственная частота колебаний ν_0 составляет по порядку величин [13]:

- для атомных систем: $\sim 10^{11} - 10^{12}$ Гц;
- для молекулярных систем: $\sim 10^6 - 10^9$ Гц.

В табл. 1.4 представлены характерные значения параметров P и ν для упорядоченных структур атомного и молекулярного характера.

Т а б л и ц а 1.4. Зависимость параметров P и ν от энергии активации W_a индивидуального прыжка ($T = 300$ К)

Тип микрочастицы		Энергия активации прыжка W_a , эВ				
		0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Атом ($\nu_0 = 10^{12}$ Гц)	ν , с ⁻¹	10^5	10^1	10^{-2}	10^{-5}	10^{-9}
	P	10^{-7}	10^{-11}	10^{-14}	10^{-17}	10^{-21}
Молекула ($\nu_0 = 10^9$ Гц)	ν , с ⁻¹	10^2	10^{-2}	10^{-5}	10^{-8}	10^{-12}

Малые значения параметров P и ν для элементарных процессов перехода (при $W_a \geq 1$ эВ) могут привести к заблуждению, что эти упорядоченные структуры являются очень устойчивыми по отношению к процессам миграции микрочастиц по механизму диффузионного перемещения. Однако здесь следует учесть также и то обстоятельство, что реальные изделия содержат в своем составе достаточно большое количество микрочастиц (например, элемент конструкции компонентной базы устройств микроэлектроники, обладающий объемом 1 мкм³, содержит $\sim 10^{11}$ индивидуальных атомов).

С помощью выражения (1.13) можно представить среднюю продолжительность пребывания микрочастицы в равновесном состоянии (т.е. между очередными прыжками) τ , в следующем виде:

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \nu_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{W_a}{k \cdot T}\right). \quad (1.14)$$

В табл. 1.5 представлены характерные значения параметра τ при различных значениях энергии активации индивидуальных переходов микрочастицы W_a .

Т а б л и ц а 1.5. Зависимость времени релаксации τ (с) от энергии активации W_a индивидуального прыжка ($T = 300$ К)

Тип микрочастицы	Энергия активации прыжка W_a , эВ				
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Атом ($\nu_0=10^{12}$ Гц)	10^{-5}	10^{-1}	10^2	10^5	10^9
Молекула ($\nu_0=10^9$ Гц)	10^{-2}	10^2	10^5	10^8	10^{12}

Как отмечалось выше, исчезновение вакансии связано с ее выходом на поверхность упорядоченной структуры (кристалла). Ввиду случайного характера направления движения при элементарном акте перехода микрочастицы из одного положения равновесия в другое, среднее расстояние, проходимое микрочастицей за промежуток времени t , определяется выражением [14]

$$\overline{x^2} = \frac{\Delta^2}{\tau} \cdot t, \quad (1.15)$$

где Δ – пространственная протяженность элементарного шага перехода микрочастицы ($\sim 10^{-10}$ м); τ – средняя продолжительность пребывания микрочастицы в равновесном состоянии, определяемая согласно выражению (1.14).

Из выражения (1.15) следует, что продолжительность процесса выхода вакансии на поверхность упорядоченной структуры τ_r будет равна

$$\tau_r = \tau \cdot N_r^2, \quad (1.16)$$

где $N_r^2 = \frac{\overline{x^2}}{\Delta^2}$ – количество моноатомных слоев вещества, которое нужно преодолеть микрочастице для выхода на поверхность упорядоченной структуры.

В первом приближении параметр τ_r можно рассматривать в качестве *времени релаксации* к новому состоянию равновесия термодинамической системы, соответствующему более низкому значению температуры.

В более корректной постановке следует дополнительно учитывать тот факт, что одновременно с процессами выхода вакансий на поверхность (т.е. их *гибелью*) протекают процессы их генерации (*рождения*) непосредственно в толще материала, обусловленные переходом микрочастиц из узлов регулярной решетки в междоузлия структуры. Процесс рождения новых вакансий имеет рассмотренный выше активационный механизм и становится возможным только в том случае, если энергия микрочастиц превышает энергию активации процесса перехода из узла кристаллической структуры в междоузлие.

1.2.4. Формирование требований к допустимой концентрации атомных дефектов в изделиях наноинженерии

Весь практический опыт человечества свидетельствует в пользу того обстоятельства, что реализация заданного функционального назначения изделия всегда связана с необходимостью обеспечения определенного атомно-молекулярного порядка в материальных средах, используемых для создания изделия. Вопросы взаимосвязи функционального качества изделия с параметрами порядка в используемых материальных средах и допустимой меры атомного беспорядка в упомянутых средах (при создании изделий) всецело находится в сфере профессиональной компетенции *конструктора конкретного изделия*.

Когда речь идет о традиционных изделиях макроскопического масштаба, то представляется неуместным (и неудобным) вести разговор об упорядоченности материальных сред на уровне атомно-молекулярного рассмотрения. Действительно, в этом случае принято использовать такое представление об упорядоченности сред, как «допуск» на размер элемента конструкции (детали). Например, при токарной или фрезерной обработке конструкционных материалов указанный допуск может составлять величину ± 0.1 мм. При этом запись типа ± 0.1 мм фактически означает, что в производственной практике считается допустимым отклонение от указанного в чертеже геометрического размера не более чем на 10^6 атомных слоев обрабатываемого материала. Аналогичные рассуждения можно привести и для требований к строгости соблюдения элементного (химического) состава и фазового состояния конструкционных материалов, используемых при создании изделий макроскопического масштаба.

Ситуация изменяется радикальным образом, когда геометрический размер самого изделия составляет по порядку величины $\sim 10^3$ мм (полевой или биполярный транзистор в устройствах микроэлектроники). В этом случае размер некоторых «деталей» такого устройства может составлять 10^4 – 10^5 мм, что соответствует количеству, упомянутых выше атомных слоев: $\sim 10^2$ – 10^3 . Кроме того, функциональное качество такого рода устройства становится крайне чувствительным относительно строгости требований к элементному составу и фазовому состоянию конструкционных материалов.

Едва ли следует детально развивать эти соображения в отношении *перспективных изделий нанотехнологии*, в которых характеристические размеры просматриваются в геометрических пределах: 10^7 – 10^6 мм. Если с некоторой долей условности представить эти изделия в форме куба с размером грани 10^7 – 10^6 мм, то получится, что за функциональное качество этих изделий «отвечает» всего ~ 1 – 10^3 атомов. Столь малое количество атомов, отводимое для реализации изделия, предполагает использование специфических технологий, обеспечивающих *практически достоверное размещение единичных атомов* (с точки зрения типа атома и его местоположения) в пределах физического объема изделия.

Эта негативная (с точки зрения производственных интересов) ситуация усугубляется еще и тем обстоятельством, что в перспективе речь идет о создании монокристаллических твердотельных матриц, содержащих в своем составе 10^9 – 10^{12} автономных структурных элементов, каждый из которых имеет наноразмерный масштаб. При этом сами матрицы элементов уже не являются наноразмерными устройствами, поэтому следует говорить о производстве в промышленных объемах изделий мезо- и макроскопического размера с атомарным уровнем упорядоченности материальных сред. В последнем случае нанотехнологии должны обеспечивать возможность достижения атомного уровня упорядоченности материальных сред на площадях поверхности порядка 10^1 – 10^2 мм² (при использовании планарного принципа реализации твердотельных функциональных систем).

На уровне интуитивных представлений становится очевидным, что с увеличением количества предельно допустимых атомных дефектов в изделии происходит уменьшение технологических

трудностей, связанных с процессом создания изделия. Ниже рассматривается вероятность выхода годных изделий (в области интересов наноинженерии) в зависимости от предельно допустимого количества атомных дефектов (предельно допустимое количество атомных дефектов устанавливается конструктором на этапе проектирования каждого конкретного типа изделия).

С точки зрения технологической проблематики создания изделий наноинженерии под термином «атомный дефект» следует понимать *ошибку в процедуре расстановки индивидуальных атомов определенного типа в заданных точках пространства*, расположенных в пределах физического объема изделия. Совокупность этих ошибок может привести к полной потере (или частичному снижению) искомого функционального качества изделия.

В целях упрощения анализа примем *формальную модель технологического процесса создания изделия*, представленную на рис. 1.2. Назначение технологии состоит в том, что она избирательным образом отбирает из «рабочей среды» атомы *определенного типа* и расставляет их в *заданных точках пространства* в пределах физического объема изделия.

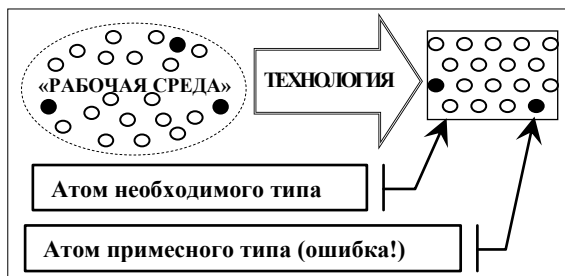


Рис.1.2. Формальная модель технологии производства изделия

В случае отсутствия технологии как таковой заполнение физического объема атомами происходит абсолютно случайным образом, что исключает возможность достижения функционального назначения изделия. При наличии технологии процесс создания изделия имеет тем более детерминированный характер, чем выше вероятность p расстановки атомов необходимого типа в заданных точках пространства (подробнее этот материал представлен в [15]).

Очевидно, что при выполнении условия $p = 1$ технология создания изделия имеет полностью детерминированный характер, при котором расстановка индивидуальных атомов в пределах физического объема изделия производится безошибочным образом.

Рассмотрим процедуру расстановки индивидуальных атомов как случайное событие с вероятностями исходов:

- p – установлен атом необходимого типа;
- $q = 1 - p$ – установлен атом ненужного типа (ошибка технологии!).

В этом случае результат технологического процесса при создании изделия можно представить в виде *случайной последовательности* совокупности N (количество атомов в изделии) *независимых случайных событий*, связанных с расстановкой индивидуальных атомов в пределах физического объема изделия. Вероятность появления последовательности событий, в которой из N индивидуальных размещений, m размещений – ошибочные, а $(N - m)$ – правильные, определяется *частной теоремой о повторении опытов* [16]:

$$P_{m,N} = C_N^m \cdot p^{N-m} \cdot q^m, \quad (1.17)$$

где $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ – число способов, какими можно из N опытов выбрать m исходов, в которых произошла ошибка в расстановке атомов.

В табл. 1.6 представлены значения параметра $P_{m,N}$ для ряда характерных случаев реализации изделий наноразмерного масштаба ($N = 10; 50; 150$) при различных вероятностях установки атомов необходимого типа ($p = 0,9; 0,999, 0,99999$).

На основании данных табл. 1.6 можно сформировать ряд общих выводов относительно зависимости выхода годных изделий (при различном уровне требований к степени упорядоченности наноразмерных структур, определяемых параметром m) от сложности структур (параметр N) и избирательности технологии изготовления изделия (параметр p):

- Для наноразмерных изделий с количеством атомов $N \sim 150$:

- вероятность выхода годных изделий при значении избирательности $p = 0,99999$ может достигать $P_{m,N} = 0,999$, реализуя практически безошибочный режим ($m = 0$) расстановки атомов в пределах физического объема изделия;

- значение параметра p , равное 0,999, уже не обеспечивает подобного режима безошибочной расстановки атомов (при $m = 1$ вероятность выхода составляет 0,129).

Т а б л и ц а 1.6. Зависимость вероятности реализации различных последовательностей $P_{m,N}$ от параметров N , m и p

N	P	m – количество ошибочно размещенных атомов						
		0	1	2	3	4	5	10
150	$0,9^{(5)}$	0,999	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-17}	10^{-35}
	$0,9^{(3)}$	0,861	0,129	$9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}	10^{-7}	10^{-16}
	$0,9^{(1)}$	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-2}$
50	$0,9^{(5)}$	$0,9^{(6)}$	10^{-4}	10^{-7}	10^{-11}	10^{-15}	10^{-19}	10^{-40}
	$0,9^{(3)}$	0,951	0,048	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-20}
	$0,9^{(1)}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,028	0,075	0,146	0,181	0,183	0,015
10	$0,9^{(5)}$	$0,9^{(9)}$	10^{-4}	10^{-9}	10^{-13}	10^{-18}	10^{-23}	10^{-50}
	$0,9^{(3)}$	0,990	0,009	10^{-5}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-13}	10^{-18}
	$0,9^{(1)}$	0,349	0,387	0,190	0,058	0,012	0,002	10^{-10}

Примечание: запись вида $0,9^{(5)}$ означает число 0,99999.

• Уменьшение количества атомов в наноразмерной структуре до уровня $N \sim 50$, обеспечивает приемлемый (с практической точки зрения) выход годных изделий ($m = 0$) $P_{m,N} = 0,951$ при значении избирательности $p = 0,999$.

• Дальнейшее уменьшение количества атомов в наноразмерной структуре до уровня $N \sim 10$ позволяет обеспечить при $p = 0,9$ достаточно высокий выход изделий $P_{m,N} = 0,349; 0,387; 0,190$ соответственно при значениях параметра $m = 0; 1; 2$.

Представленные выше выводы относительно возможностей реализации *единичных изделий* наноразмерного масштаба выглядят достаточно оптимистичными с точки зрения производственных

интересов. Однако здесь следует принять во внимание тот негативный факт, что при производстве устройств вычислительной техники (а именно в этой области электронной техники проявлен наибольший интерес к изделиям наноинженерии) речь идет о создании в пределах единого физического объема матриц рассмотренных единичных устройств с количеством элементов порядка $10^8 - 10^{12}$ на квадратный сантиметр (при планарном типе исполнения интегральных схем). В этом случае достижение приемлемого выхода годных интегральных схем может потребовать использование технологий, обладающих значением параметра $p \sim 0.99999999$ (в настоящее время в микроэлектронике используются технологии с параметрами $p \sim 0,9999999$).

Использование частной теоремы о повторении опытов правомерно для случая, когда *вероятности размещения индивидуальных атомов одинаковы*. Очевидно, что в реальной технологической практике вероятности размещения различных индивидуальных атомов разнятся между собой и будут зависеть от конфигурации атомного окружения вблизи от размещаемого атома. Этот случай может быть рассмотрен в рамках общей теоремы о повторении опытов [16]. Однако этот материал не привносит новую физическую сущность, требует более глубокой математической подготовки, и в этой связи его едва ли целесообразно рассматривать в рамках настоящего раздела.

1.3. Общие принципы проведения идеализации реальных объектов и процессов нанотехнологий

1.3.1. Смысловое содержание понятия «идеализация» применительно к физическим системам

Этот раздел носит несколько вспомогательный характер и включен в настоящее учебное пособие по следующему ряду причин:

- во-первых, процедура идеализации постановки задачи при проведении анализа физических объектов и физико-химических процессов повсеместно и эффективно используется в современной конструкторско-технологической практике создания технических устройств (в том числе микро- и наноразмерного масштабов);
- во-вторых, этот круг материалов в недостаточной мере представлен в существующих учебно-методических источниках, что

затрудняет их использование в учебной практике подготовки специалистов высшей школы;

- в-третьих, при внимательном прочтении представленных выше материалов можно заметить, что даже в них использован (как правило, в неявном виде) ряд идеализаций (например: «абсолютно неразличимые», «равновероятность различных микросостояний» и т.п.), облегчающий процесс проведения анализа.

Понятие «идеализация» применительно к точным наукам (математика, физика, химия, биология – дисциплины, с некоторой долей условности, расположены в порядке понижения степени использования формальной аксиоматики) можно трактовать в двух смыслах, достаточно широко используемых в научно-технической практике.

Смысл одного из них состоит в доведении некоторых признаков объекта до своего «предельного» масштаба (при этом в ряде случаев не сообразуясь с реалиями), например, до бесконечного изменения либо в части увеличения, либо в части уменьшения масштаба признака. Таким образом, идеализированное представление объекта (признака) – это доведенное до мыслимого «предела» численное значение рассматриваемого признака. К примеру, при теоретическом анализе реальных объектов (процессов) часто и плодотворно используются сугубо умственные конструкции типа:

- *материальная точка* (например, точечный электрический заряд), т.е. объект, по определению не обладающий понятием геометрического размера (имеет место его бесконечное уменьшение, фактически до нулевой протяженности);

- *адиабатический физический процесс* (термодинамика), предполагающий полную изоляцию рассматриваемой системы в части ее теплообмена с внешним термостатом (имеет место бесконечное уменьшение теплопроводности границы раздела рабочих сред в системе «объект - термостат»);

- *адиабатический подход* (атомная физика) при проведении анализа эволюции атомных систем, предполагающий превышение массы атомного ядра в бесконечное количество раз относительно массы электронов, входящих в состав рассматриваемого атома (поэтому движение электронов рассматривается в системе «покоящихся» атомов).

Другой смысл, вкладываемый в термин «идеализация», когда речь идет о физических объектах и процессах, имеет более широкий аспект представлений, предполагающих, что идеализация – это обобщение, упрощение, а в ряде случаев огрубление теоретических представлений о реальном физическом объекте или процессе, нашедшем свое непосредственное отражение в рамках физико-математической модели объекта. Упомянутое огрубление (обобщение, упрощение) преследует цель выделения из всей совокупности факторов (параметров объекта или процесса) тех из них, которые играют доминирующую роль при рассмотрении данного объекта (процесса) с учетом специфики постановки задачи, и при этом умышленно игнорируется влияние всех факторов, играющих второстепенную роль (с точки зрения специфики рассматриваемой задачи).

К примеру, при анализе электрических цепей постоянного тока (доминируют законы Кирхгофа) принято игнорировать фактор температурной зависимости резистивных элементов, полагая при этом, что элементы находятся в штатном режиме эксплуатации (с точки зрения предельно допустимой мощности рассеивания тепловой энергии). Однако, если данный резистивный элемент рассматривается в качестве датчика температуры, то в качестве доминирующих факторов уже выступают известные закономерности и параметры тепловой природы (температурный коэффициент сопротивления, процессы теплопередачи, теплоемкость и т.д.).

Следует отметить, что термин «идеализация» используется в научно-технической практике очень давно как в явном (см. представленные выше примеры), так и неявном виде. В пользу этого утверждения следует отнести и то очевидное обстоятельство, что даже различные физические «картины мира» (к их числу следует отнести: классическую или квантовую механику, теорию относительности, атомную физику, геометрическую оптику и т.д.) по своей сути тоже являются определенного рода идеализациями, рассматриваемыми в более широком масштабном представительстве. Аналогичное утверждение можно сделать в той или иной мере и в отношении ряда других областей научного знания: химии, биологии, лингвистики, теории информации и т.д. При этом разные физические теории («картины мира»), отображая один и тот же объект, прибегают к различным типам идеализации, оттеняя те или иные доминирующие факторы. Поэтому для каждой

физической теории существенное (доминирующее) выглядит поразному. Отсюда следует принцип необходимости идеализаций для выявления существенного в чистом виде, кратко называемый *«принципом идеализаций»*.

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что необходимость идеализации физических объектов состоит в том, что законы теории призваны отображать существенные моменты для исследуемых объектов (процессов). А выявление этих моментов представляется возможным только лишь при использовании определенных идеализаций, которые и позволяют при проведении теоретического анализа *отвлечься от массы несущественных факторов* и в результате - выделить физическую суть объекта (явления) в чистом виде.

Ниже представлен ряд конкретных примеров проведения идеализации физических объектов и процессов, раскрывающих общие принципы процедуры огрубления (обобщения, упрощения) и представляющих определенный интерес с точки зрения тематической направленности настоящего учебного пособия.

1.3.2. Идеализация потенциальных энергетических диаграмм атомно-молекулярных систем

При анализе характеристик материальных сред и технологических процессов широкое распространение имеет энергетический метод, основанный на анализе энергетического баланса системы в процессе ее эволюции. Эта распространенность обусловлена универсальным характером понятия «энергия», уместного при рассмотрении практически всех физических объектов и процессов. Предметом анализа при использовании энергетического подхода является гамильтониан физической системы, который для случая консервативных систем представляет собой полную энергию системы (как функцию координат и импульсов микрочастиц), равную в классическом приближении сумме кинетической и потенциальной энергий.

При этом, как правило, специфика конкретного атомно-молекулярного образования (системы) отображается с помощью потенциальной диаграммы взаимодействия атомов, образующих рассматриваемую систему.

В физико-технической практике анализа микроскопических (атомных и молекулярных) и макроскопических систем

(конденсированные среды) очень часто в качестве базовой атомной потенциальной функции $U(r)$ используется выражение вида [17]

$$U(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (1.18)$$

где r – межцентровое расстояние микрочастиц; n и m – постоянные величины, численное значение которых определяется конкретным механизмом взаимодействия микрочастиц (выполняется условие: $n > m$); ε и σ – постоянные, определяемые экспериментальным путем для каждого типа взаимодействующих микрочастиц (в частности, для случая атомно-молекулярных взаимодействий широко используется потенциал Леннарда-Джонса [18], для которого: $n = 12$; $m = 6$).

Первое слагаемое в выражении (1.18) характеризует проявление сил взаимного отталкивания между микрочастицами (например, в системе «электрон – атомное ядро»), второе – сил взаимного притяжения. На рис. 1.3 представлены примеры графического отображения процедуры проведения идеализации (варианты Б) и (В)) атомной потенциальной функции $U(x, y, z,)$, удовлетворяющей выражению (1.18) и представленной на рис. 1.3,А.

Факт появления отрицательных значений энергии не должен вызывать особого недоразумения, поскольку в расчетной практике представляют интерес не абсолютные значения энергий (уровни квантования энергии), а их разностные формы, определяющие энергетические параметры конкретных элементарных физико-химических процессов.

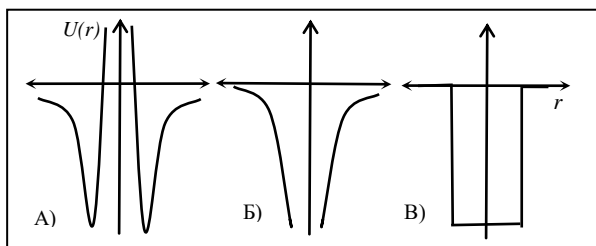


Рис. 1.3. Варианты представления потенциальной функции $U(x, y, z,)$.

(А – реальная функция по выражению (1.1);
 Б – идеализация № 1; В – идеализация № 2)

Идеализация типа (В) весьма сильно отличается от исходного варианта потенциальной диаграммы (А), но тем не менее она позволяет сравнительно просто и эффективно решать весьма широкий круг физико-технических задач и, в частности, находить энергетический спектр разрешенных квантовых состояний электронов, находящихся в потенциальном ящике (атоме).

Представленную на рисунке идеализацию атомной потенциальной энергетической диаграммы (В), характерную для случая единичного атома, можно с успехом распространить и на достаточно широкий круг конденсированных (макроскопических) сред кристаллического типа.

В частности, для пространственно упорядоченных макроскопических сред (монокристаллы) эта энергетическая диаграмма приобретает весьма характерный вид, приведенный на рис. 1.4 (приведено одномерное представление, без учета фактора нарушений в регулярности расположения атомов кристаллической структуры, обусловленных тепловыми колебаниями атомов и присутствием в структуре атомов инородного типа).

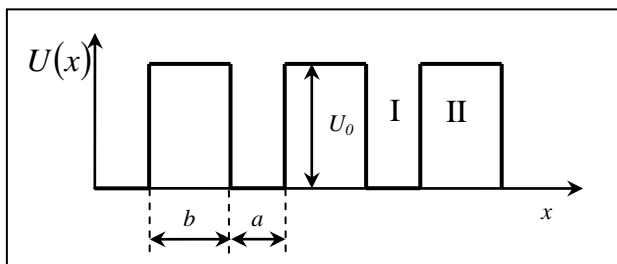


Рис. 1.4. Фрагмент потенциальной диаграммы кристаллической структуры в рамках модели Кронига-Пенни [2]

Идеализация физической модели представления упорядоченной атомной структуры (рис. 1.4) позволяет определить энергетический спектр разрешенных квантовых состояний электронов, находящихся в пределах всей кристаллической структуры. Именно решение этой конкретной задачи являлось целевой установкой идеализации приведенного типа.

Представляется очевидным, что распространение идеализации, представленной на рис. 1.4, на случай аморфных тел может

оказаться не столь правомерной и эффективной в практическом плане. Действительно, в этом случае геометрические параметры a и b испытывают весьма значительные вариации (а вместе с ними и глубины потенциальных ям индивидуальных атомов), и с учетом этих обстоятельств едва ли эту модель (идеализацию) можно признать упрощающей процесс анализа энергетических состояний электронов, находящихся в пределах рассматриваемой системы.

Из приведенных выше примеров следует, что к вопросу выбора оптимального типа идеализации физических объектов необходимо относиться весьма взвешенно и с известной долей осторожности. Пренебрегая теми или иными физическими аспектами необходимо предварительно оценить (хотя бы в самом общем виде) уровень возможных погрешностей, возникающих при проведении идеализации. Последнее обстоятельство составляет едва ли не главную трудность при идеализации реальных объектов и процессов.

При проведении идеализации преследуется цель достижения практической привлекательности конечных результатов процесса идеализации, т.е. появления возможности использования в дальнейшем достаточно строгих математических методов анализа рассматриваемой системы. При этом надо постоянно помнить, что идеализация реальных объектов должна проводиться без нанесения значительного ущерба общим концепциям рассматриваемого свойства (признака) физического объекта (процесса).

1.3.3. Идеализация состояния системы «адиабатическое приближение»

При рассмотрении весьма широкого круга физико-химических задач, составляющих теоретическую базу технологической практики, и в том числе нанотехнологий, приходится учитывать процессы взаимодействия разнообразных микрочастиц. Указанные микрочастицы, как правило, обладают различными индивидуальными физическими параметрами, такими как: масса, электрический заряд, конфигурация электронных состояний (для сложных микрочастиц), факторы стерического плана и т.д. Трудность решения подобного рода многочастичных задач просматривается уже на этапе формирования энергетических моделей взаимодействия микрочастиц.

Адиабатическое приближение – метод решения (идеализации) сложных физических задач, заключающийся в том, что некоторая величина (из полного набора параметров) предполагается неизменной в ходе протекания физического процесса. Термин «адиабатический», строго говоря, означает, что этой величиной является энергия системы в целом, однако его (в силу сложившейся традиции) также применяют и к процессам с другими сохраняющимися параметрами.

В широком классе задач атомно-молекулярной физики адиабатическое приближение представляет собой разделение атомной системы на совокупность типов частиц, например тяжелых и легких микрочастиц (молекулы, атомные ядра и электроны). В этом случае вследствие резкого различия значения их масс (а следовательно, и скоростей теплового движения) можно считать, что движение электронов происходит в поле неподвижных ядер (идеализация), тогда как на сравнительно медленное движение ядер влияет лишь среднее пространственное распределение электронов (принято, что система микрочастиц в целом находится в условиях термодинамического равновесия).

Адиабатическое приближение широко используется и в квантово-механических задачах, в которых можно выделить быструю и медленную подсистемы. Исходная задача решается в два этапа:

- сначала рассматривается движение быстрой подсистемы при фиксированных координатах медленной подсистемы (медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие *мгновенно* подстроиться к любому изменению координат ядер);
- затем учитывается движение медленной подсистемы с учетом полевого вклада быстрой подсистемы (приближение *Борна-Оппенгеймера* [19]).

В этом приближении считается, что ядра являются фиксированными в пространстве объектами и рассматривается только движение электронов. С позиции квантовой механики последнее эквивалентно принятию допущения (идеализация), что полная волновая функция системы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной волновых функций:

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, R) \cdot \Psi_{nuc}(R), \quad (1.19)$$

где r и R – соответственно радиус-вектор нахождения электрона в пределах атома и радиус-вектор нахождения атомного ядра в геометрическом пространстве.

Приближение Борна-Оппенгеймера является эффективным инструментом при анализе задач квантовой химии. Согласно этому приближению полная энергия системы (в частности индивидуальной молекулы) представляет собой сумму энергии электронов, вычисленной при фиксированной пространственной конфигурации атомных ядер, и колебательно-вращательной энергии индивидуальных ядер [19]:

$$E = \sum_1^n E_{el} + \sum_1^m E_{nuc}, \quad (1.20)$$

где суммирование по индексам n и m производится соответственно по всем электронам и атомным ядрам, входящих в состав системы.

Приведенная выше методология идеализации энергетического представления атомной системы приемлема лишь в том случае, если электронная волновая функция Ψ_{el} является достаточно медленно меняющейся функцией ядерных координат R . Это обстоятельство было впервые отмечено М. Борном и Р. Оппенгеймером.

Для случая устойчивых многоатомных молекул существует достаточно простой для практических нужд критерий применимости рассматриваемой идеализации (приближения), формулируемый в виде

$$\left[(h \cdot \nu) / (E_n^{el} - E_{n+1}^{el}) \right] \ll 1, \quad (1.21)$$

где ν – наибольшая из частот малых колебаний ядер вблизи точки равновесия; E_n^{el} и E_{n+1}^{el} – соответственно энергии двух соседних электронных состояний.

Критерий вида (1.21) хорошо выполняется для многих неорганических молекул, вследствие чего наблюдается удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными результатами при проведении анализа стационарных энергетических состояний атомно-молекулярных систем.

1.3.4. Идеализация граничных и начальных условий в гетерофазных системах

В традиционном (макроскопическом) понимании рабочие технологические среды представляются в виде сплошных (непрерывных) сред. Такое представление уже само по себе является определенной идеализацией, поскольку реальные материальные объекты являют собой континуум (совокупность) ограниченного количества дискретных микрочастиц атомного масштаба. Привлекательность физического представления «*сплошная среда*» обусловлена тем обстоятельством, что в этом случае представляется возможным использование понятия дифференциала по геометрической координате $\{dx, dy, dz\}$ (в силу «появившегося» фактора непрерывности и однородности физического пространства). Практическая целесообразность использования идеализации этого типа состоит в том, что с ее помощью появляется возможность практического применения эффективного математического аппарата (дифференциальные уравнения) для определения кинетических закономерностей технологических процессов.

Использование дифференциальных уравнений (обыкновенного или в частных производных) приводит к появлению еще одного типа идеализаций, связанного с необходимостью выбора оптимальных граничных и начальных условий (с точки зрения упрощения процедуры нахождения решения, с одной стороны и сохранения физической адекватности постановки задачи, с другой стороны).

Обычно дифференциальное уравнение имеет не одно решение, а целое их семейство. Начальные и граничные условия позволяют выбрать из него одно решение, соответствующее реальному физическому процессу или объекту. В теории обыкновенных дифференциальных уравнений доказана теорема существования и единственности решения задачи с начальным условием (задача Коши [20]). Для уравнений в частных производных получены некоторые теоремы существования и единственности решений для определенных классов краевых задач. Начальные и граничные условия являются естественным дополнением к основному дифференциальному уравнению и определяют его решение соответственно в начальный *момент времени* или на *границе раздела* рассматриваемой области физического пространства с внешней средой.

В общем случае задачи математической физики описывают реальные физические процессы, а потому их постановка должна удовлетворять следующим естественным требованиям:

- решение должно существовать в каком-либо классе функций;
- решение должно быть единственным в каком-либо классе функций;
- решение должно непрерывным образом зависеть от ряда данных (начальных и граничных условий, свободного члена, коэффициентов и т.д.).

Следует особо подчеркнуть, что все реальные технические системы и физико-химические процессы (и в том числе технологические процессы), а уж тем более устройства и процессы наноразмерного масштаба реализуются в области ограниченного физического пространства, имеющей вполне определенные геометрические размеры. Для привязки физико-математических моделей этих устройств к конкретной физической (инженерной) проблематике и к упомянутой выше области пространства необходимо, как правило, задать нетривиальные (с точки зрения традиционных макроскопических подходов) начальные и граничные условия модели. Процедура выбора начальных и граничных условий может потребовать от разработчика определенных элементов творческой фантазии в части учета специфики размерных ограничений субатомного масштаба.

Задание граничных условий (т.е. условий на границах раздела расчетной области с внешней средой) является обязательным условием для всех типов краевых задач (как стационарных, так и нестационарных). Фактически граничные условия определяют связь (привязку) физических процессов в расчетной области геометрического пространства с физическими параметрами окружающей среды (термостата).

Физические параметры поверхностей твердых тел, контактирующих с подвижными средами (например, при диффузионном поверхностном или объемном транспорте атомов) задаются изначально с известной долей условности. Эта степень условности и составляет предмет идеализации. Например, границы раздела сред считаются абсолютно отражающими или

проницаемыми для процессов переноса материальных сред (например, диффузионного характера).

Таким образом, при постановке краевых задач (весьма характерных для наноразмерных структур) возникает широкое поле деятельности в направлении выбора оптимальных начальных и граничных условий. Сам характер этой деятельности напрямую связан с процессом введения в рассмотрение достаточно широкого круга различного рода идеализаций как для самих процессов, так и для физико-технических параметров рассматриваемых наноразмерных структур.

Здесь уместно отметить еще один важный аспект относительно существенно возрастающей роли граничных условий при переходе к процессам и структурам наноразмерного масштаба. Суть этого аспекта состоит в том, что в этих объектах имеет место весьма неблагоприятное (с точки зрения возможности влияния поверхностных эффектов на объемные макроскопические свойства материалов и технологических сред) соотношение N_S / N_V , где N_S и N_V – соответственно количество атомов, расположенных на поверхности и в объеме рассматриваемой материальной среды наноразмерного масштаба. В этой связи использование понятия «объемное свойство материальной среды» становится проблематичным, а физические свойства пространственных областей, непосредственно примыкающих к самой границе раздела, начинают приобретать доминирующую роль.

1.3.5. Время релаксации индивидуальных физико-химических процессов

Для широкого класса индивидуальных ФХП скорость изменения макроскопического параметра системы, представляющего практический интерес (как правило, это парциальные концентрации атомно-молекулярных ансамблей), линейно зависит от мгновенного (текущего) значения этого же параметра в рассматриваемый момент времени [21]:

$$dA(t)/dt = -\alpha \cdot t, \quad (1.22)$$

где A – рассматриваемый динамический параметр системы; α – постоянный коэффициент (далее, не умаляя общности рассмотрения, будем считать, что он является существенно положительной величиной).

Знак минус в выражении (1.22) отражает тот очевидный факт, что параметр A испытывает тенденцию к *монотонному уменьшению* своего значения с течением времени (кстати говоря, именно это характерное обстоятельство приводит к появлению в научно-технической практике постоянной e). Интегрирование выражения (1.22) приводит к появлению кинетической зависимости параметра A в виде

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\alpha t}, \quad (1.23)$$

где A_0 – начальное значение рассматриваемого динамического параметра A при $t = 0$.

Предположим, что в системе одновременно протекают *два процесса* по механизму (1.22) и они, каким-то образом оказывают взаимовлияние друг на друга. В этом случае использование выражений вида (1.23) (т.е. без учета фактора взаимовлияния индивидуальных процессов) для установления динамики процесса эволюции системы, представляется, в общем случае, некорректным.

Однако анализ процесса эволюции системы может быть значительно упрощен, если времена релаксации индивидуальных процессов $\tau = 1/\alpha$ существенно образом отличаются друг от друга (*время релаксации* – промежуток времени, по истечении которого значение параметра изменяется в e раз).

Нетрудно видеть, что зависимость отношения параметров индивидуальных процессов системы (представленных в относительном виде) может быть определена в виде

$$\frac{(A_1(t)/A_{01})}{(A_2(t)/A_{02})} = \exp[t \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)] = \exp\left[t \cdot \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 \cdot \tau_2}\right], \quad (1.24)$$

где $A_1(t)$ и $A_2(t)$ – совокупность динамических параметров рассматриваемой системы.

Для определенности положим, что в системе выполняется условие $\alpha_2 > \alpha_1$ (что эквивалентно: $\tau_2 < \tau_1$). В этом случае:

$$\frac{(A_1(t)/A_{01})}{(A_2(t)/A_{02})} > 1, \text{ при: } t \cdot (\alpha_2 - \alpha_1) > 1. \quad (1.25)$$

Отметим, что экспоненциальная функция (1.24) является весьма «сильной», с той точки зрения, что даже незначительное изменение значения параметра α (при выполнении условия: $t \cdot \alpha > 1$) приводит к существенному изменению скорости изменения параметра $A(t)$. Именно на этом факте основана суть последующей идеализации при рассмотрении совместного протекания упомянутых выше индивидуальных процессов.

При анализе кинетики процесса дополнительно потребуем выполнение условия

$$\frac{(A_1(t)/A_{01})}{(A_2(t)/A_{02})} > n, \quad (1.26)$$

где параметр n – наперед заданное число (больше единицы), выбор значения которого производится исходя из практических соображений, относящихся к допустимой погрешности при проведении анализа.

В этом случае на основании выражений (1.24) и (1.26) можно определить максимально допустимую продолжительность τ_{1-2} совместного протекания двух процессов, при которой можно принять, что $A_1(t) = \text{const}$:

$$\tau_{1-2} = \frac{\ln n}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \cdot \ln n. \quad (1.27)$$

Из выражения (1.27) следует, что при продолжительностях процесса эволюции системы $\tau \leq \tau_{1-2}$ можно принять, что на изменение состояния системы в целом оказывает доминирующее влияние только технологический параметр $A_2(t)$. Это обстоятельство (используемое в качестве идеализации) позволяет существенно облегчить процедуру анализа процесса эволюции состояния сложной (многокомпонентной) системы [22].

2. ФОРМАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

2.1. Классификация элементарных физико-химических процессов нанотехнологий

В предыдущем разделе отмечалось, что конечной целью использования технологий как таковых является необходимость обеспечения определенной степени атомно-молекулярного упорядочения физических сред с целью реализации заданного функционального назначения изделия. Действительно, в отсутствие технологии может иметь место *хаотический (броуновский) характер* протекания различных физико-химических процессов в направлении возрастания энтропии физических систем, что едва ли позволяет надеяться на спонтанное возникновение функционального качества изделия (подробнее см. раздел 1.1.3). Поэтому *основной задачей технологии является привнесение фактора векторизации в кинетику протекания элементарных физико-химических процессов, связанных с производством изделий.*

Для реализации указанного фактора векторизации элементарных атомных процессов на практике используются:

- создание искусственной неравновесности технологических сред (стационарные или нестационарные градиенты химического потенциала) в пространстве и во времени, в виде заданных граничных и начальных условий протекания элементарных ФХП;
- комплексы *внешних управляющих воздействий* на технологические среды в виде различных возмущений полевого характера (как правило, это градиенты: электрического потенциала; давления; температуры; интенсивности: света, электронного луча, плазмы и т.д.);
- информационное сопровождение технологических процессов в режиме реального времени на базе аппаратных средств метрологического обеспечения.

В сугубо целевом отношении технологический фактор *векторизации элементарных физико-химических процессов* проявляется в части организации (обеспечения):

- 1) транспорта рабочих (технологических) сред:

- по механизмам термически активированного перемещения индивидуальных атомов (адсорбционно-десорбционное равновесие на границе раздела фаз, поверхностная и объемная диффузия атомов и структурных дефектов);

- по механизмам полевой (электрической, акустической, оптической) активации элементарных актов перемещения индивидуальных атомов;

- по гидро- или газодинамическим принципам механики сплошных сред (этот тип транспорта рабочих сред представляет ограниченный интерес с точки зрения практических задач нанотехнологий и потому в дальнейшем не рассматривается);

2) избирательного (необходимого) характера протекания индивидуальных процессов атомно-молекулярных взаимодействий в технологических средах путем:

- использования локальных (в пространственно-временном отношении) возмущающих факторов: термического, фото- и радиационно-химического, электрического, акустического и оптического характера;

- создания специфических (с точки зрения повышения вероятности реализации определенных ФХП) граничных условий на поверхностях раздела различных материальных сред.

Из всего разнообразия ФХП, нашедших достаточно широкое распространение в современной практике нанотехнологий для реализации упомянутых выше целевых установок, можно выделить следующий круг элементарных процессов (см. табл. 2.1).

Из представленных в табл. 2.1 данных следует, что круг элементарных ФХП, используемых в технологической практике при создании элементов конструкций и устройств наноразмерного масштаба, чрезвычайно широк. Естественно, что весомой вклад указанных элементарных процессов может варьироваться в весьма широких пределах для конкретных типов нанотехнологий. Тем не менее, учитывая высокий уровень требований, предъявляемых к обеспечению фактора упорядоченности наноразмерных структур, все эти элементарные процессы заслуживают пристального внимания при выборе оптимальных режимов проведения нанотехнологий.

Т а б л и ц а 2.1. Элементарные физико-химические процессы, используемые в микро- и нанотехнологиях

Этап	Элементарный физико-химический процесс	Примечания (*)	№ п/п
Энергетическая активация (генерация) микрочастиц	Ионизация микрочастицы	Электронным ударом	1
		Ионным ударом	2
		Термический фактор	3
		Фотонный фактор	4
		Электрическим полем	5
	Перевод микрочастицы в возмущенное (нестационарное) энергетическое состояние	См. пункты № 1-5	6
		Время релаксации системы	7
		Процессы передачи энергии	8
		Акустическим полем	9
	Генерация свободного радикала	Каталитический фактор	10
		См. пункты № 1-5	11
		Статистика «рождение-гибель»	12
	Диссоциация молекулярных комплексов	См. пункты № 1-5	13
		Влияние внутреннего поля	14
		Акустическим полем	15
		Химический фактор	16
	Образование точечного структурного дефекта	См. пункты № 1-5	17
		Атомная вакансия	18
		Атом в междоузлии	19
	Образование линейного структурного дефекта (дислокация)	Термический фактор	20
		Генерация зародыша структурного дефекта	21
		Влияние механического (внешнего) фактора	22
		Энергия дефектообразования	23

Продолжение табл. 2.1

Этап	Элементарный ФХП	Примечания (*)	№ п/п
	Образование структурного дефекта поверхностного типа	Генерация зародыша поверхностного дефекта	24
		Энергия дефектообразования	25
		Фактор взаимодействия дефектов	26
Атомный (молекулярный) транспорт микрочастиц	Адсорбция микрочастицы на атомарно чистую поверхность	Из газовой и жидкой фазы	27
		Физическая адсорбция	28
		Хемосорбция	29
		На структурном дефекте	30
	Адсорбция микрочастицы на гетерогенную поверхность	Из газовой или жидкой фазы	31
		Влияние межфазной границы	32
		Физическая адсорбция	33
		Хемосорбция	34
	Адсорбция микрочастицы на границах атомного кластера	Из газовой или жидкой фазы	35
		Влияние межфазной границы	36
		Физическая адсорбция	37
		Хемосорбция	38
	Десорбция микрочастицы с поверхности твердого тела	См. пункты № 1-5	39
		Фактор статистического равновесия	40
		Химическая	41
	Поверхностная диффузия микрочастицы	Термический фактор	42
		Фотонный фактор	43
		Ионным ударом	44
		Электронным ударом	45
	Объемная диффузия микрочастицы	По вакансиям	46
По междоузлиям		47	
По дислокации		48	
Термический фактор		49	

Этап	Элементарный физико-химический процесс	Примечания (*)	№ п/п
Атомный (молекулярный) транспорт микрочастиц	Ионная (высокоэнергетическая) имплантация атомов примесного типа	Радиационный фактор	50
		Термическая (отжиг дефектов)	51
		Диффузия по дислокации	52
		Диффузия по вакансиям	53
		Диффузия по границам зерен (кристаллитов)	54
	Структурирование регулярных высокомолекулярных кластеров	Фотонная стимуляция	55
		Термическая диффузия по пространственной сетке	56
		Влияние параметров дальнего порядка	57
		Образование глобул макромолекул	58
	Векторизованный тип транспорта индивидуальных атомов	Полевая адсорбция (десорбция) атома на кантеливере	59
		Специфика атомных потенциальных диаграмм	60
		Образование атомного кластера	61
	Процессы элементарных атомно-молекулярных превращений	Химический процесс (соединения, разложения)	Термический фактор
Ионная связь			63
Ковалентная связь			64
Водородная связь			65
Стерический фактор			66
Возбужденное состояние			67
Фотохимический процесс			Фотонный фактор
		См. пункты №70 - 72, 74	69
		Передача возбуждения	70
		Квантовый выход	71

Этап	Элементарный физико-химический процесс	Примечания (*)	№ п/п
Процессы элементарных атомно-молекулярных превращений	Радиационно-химический процесс (травление, очистка поверхности)	Корпускулярно-волновой фактор возбуждения	72
		Структурные дефекты точечного и линейного типа	73
		Акты каскадной передачи энергии возбуждения	74
		Мультиплетные состояния атома	75
	Электрохимический процесс (травление, окисление поверхности, нанесение покрытий)	Акты передачи заряда	76
		Микро- и макроскопическое электрические поля	77
		Электродные потенциалы	78
		Диффузионный электрический заряд	79
	Радиационно-химический процесс (имплантация)	См. пункты № 82 - 85	81
		Химия высоких энергий (>10эВ)	82
		Вторичные радиационные процессы	83
	Атомная сборка (самосборка) наноструктур	Полевое взаимодействие атома с кантиливером	84
		Полевое взаимодействие атома с подложкой	85
		Химическое взаимодействие реперных атомов с подложкой	86
		Термический фактор десорбции и поверхностной миграции реперных атомов	87
		Термический фактор адсорбции и десорбции атомов рабочей среды	88
		Термический фактор поверхностной миграции атомов рабочей среды	89

Примечание: символом (*) обозначены способы, параметры и физические факторы, ответственные в определенной мере за качественные показатели технологии с позиций кинетики протекания элементарных ФХП.

Данные (далеко не полные) табл. 2.1 позволяют составить хоть некоторое представление о чрезвычайном разнообразии физико-химических факторов, которые необходимо учитывать для корректного рассмотрения реальных нанотехнологий.

Рассмотрим, в первом приближении, методологию использования представленных в табл. 2.1 элементарных ФХП на примере формирования физической модели для конкретного типа технологического процесса, используемого при создании микро- и наноразмерных структур. В табл. 2.2 представлены материалы, отражающие физическую модель технологии создания «тонкопленочного диэлектрического покрытия на поверхности твердого тела методом термического окисления приповерхностного слоя материала подложки (полупроводника или металла)».

Т а б л и ц а 2.2. Элементарные физико-химические процессы, используемые в технологии термического окисления поверхности твердых тел

Этап	Элементарный физико-химический процесс	№ позиции в таблице №2.1
Транспорт микрочастиц	Адсорбция (десорбция) из газовой фазы молекул кислорода на реальную поверхность подложки	3; 27; 28; 29; 30; 39; 41
	Перевод молекул кислорода в возбужденное энергетическое состояние	3; 8
	Поверхностная диффузия молекул кислорода по поверхности подложки	18; 20; 42
	Диссоциация молекулы кислорода в атомарное состояние	62; 64
	Объемная диффузия атомов кислорода в материале подложки	46; 47; 48; 49

Окончание табл. 2.2

Этап	Элементарный физико-химический процесс	№ позиции в таблице №2.1
	Генерация <i>точечных и линейных структурных дефектов</i> в подложке	3; 18; 19; 20; 21; 22; 23
Оксидирование	Перевод атомов кислорода в <i>возбужденное энергетическое состояние</i>	3; 8
	<i>Окисление атомов</i> материала подложки (по термоактивационному механизму)	3; 62; 64; 66
	<i>Диссоциация оксидов</i> атомов материала подложки (по термоактивационному механизму)	3; 62; 64; 66

Согласно данным табл. 2.2 можно сделать заключение, что разработка физико-химической модели технологических процессов, обеспечивающих высокую степень упорядоченности материальных сред в изделии, является далеко не тривиальной задачей.

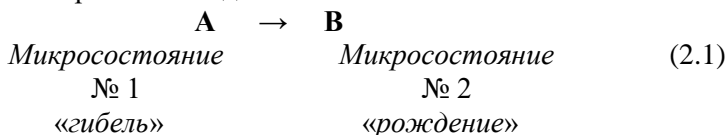
2.2. Формальное представление элементарных физико-химических процессов с позиции модели «рождение-гибель»

2.2.1. Классификация физико-химических процессов

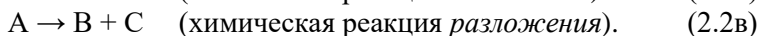
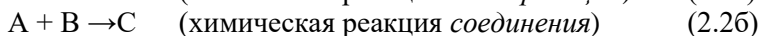
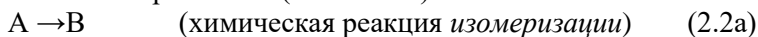
Выше отмечалось, что современные микротехнологии, используемые в электронной промышленности, позволяют провести расстановку атомов (*по интегральным показателям*) в пропорции «один атом неконтролируемой примеси на 10^7 - 10^9 атомов необходимого типа». С переходом к нанотехнологиям речь уже идет об обеспечении не интегральных показателей упорядоченности в процессе укладки атомов, а о расстановке в пределах физического объема изделия индивидуальных атомов *вполне определенного типа*. В этой связи можно ожидать, что теоретические методы анализа нанотехнологий должны в значительной мере базироваться на представлениях, свойственных *индивидуальным элементарным атомным процессам* (в отличие от термодинамических методов анализа, использующих макроскопические параметры физики сплошных сред).

В свете вышеизложенного возникает вопрос о выборе удобной (с точки зрения практических интересов) и достаточно универсальной форме представления моделей элементарных физико-химических процессов нанотехнологий, основанных на атомно-молекулярных моделях. Требование к универсальности указанных моделей предполагает, что они должны иметь феноменологический характер. Принимая во внимание требование универсальности, элементарные ФХП, используемые в нанотехнологиях, целесообразно рассматривать с позиции обобщенной модели типа «рождение - гибель». Такой подход содержит элемент определенной идеализации (в ряде случаев значительной) рассматриваемых систем и процессов, но он позволяет перевести процесс анализа в плоскость конструктивных подходов.

В общем случае модель типа «рождение - гибель» может быть условно отображена в виде соотношения:



Общеизвестным примером феноменологической модели типа «рождение - гибель» является стехиометрическое уравнение химического процесса, нашедшее широкое распространение в практике анализа физико-химических задач. Ряд этих уравнений представлен в выражениях (2.2а – 2.2в):



В табл. 2.3. приведены примеры формального представления (в рамках модели «рождение - гибель») ряда элементарных ФХП, нашедшего широкое распространение при проведении анализа современных нанотехнологий.

Формальное представление элементарных ФХП (см. табл. 2.3) существенно облегчает разработку *физико-математической модели* технологии, на основании которой (путем теоретического анализа *кинетических характеристик процессов*) представляется возможным установление оптимальных параметров проведения технологических процессов.

Т а б л и ц а 2.3. Примеры формального представления элементарных физико-химических процессов

№ п/п	Модельное представление	Элементарный физико-химический процесс
1	$A + \Pi_{\text{ТВ. Т}} \rightarrow A \Pi_{\text{ТВ. Т}}$	<i>Адсорбция атома типа (A) на поверхности твердого тела</i>
2	$A \Pi_{\text{ТВ. Т}} \rightarrow A + \Pi_{\text{ТВ. Т}}$	<i>Десорбция атома типа (A) с поверхности твердого тела в газовую (жидкую) фазу</i>
3	$A + h\nu \rightarrow A^*$	<i>Переход атома типа (A) в возбужденное энергетическое состояние (A*) путем взаимодействия с фотоном, электроном или фононом</i>
4	$A + e \rightarrow A^*$	
5	$A + Q \rightarrow A^*$	
6	$A + h \cdot \nu \rightarrow A^+ + e$	<i>Переход атома типа (A) в ионизированное состояние (A+) путем взаимодействия с высокоэнергетическим фотоном или фононом (термический фактор)</i>
7	$A + e \rightarrow A^+$	
8	$A + Q \rightarrow A^+$	
9	$A^* \rightarrow A + h\nu$	<i>Переход возбужденного атома (A*) в нормальное состояние с испусканием фотона (флуоресценция, фосфоресценция)</i>
10	$A^* \rightarrow A + B^*$	<i>Передача возбужденного состояния от атома (A*) к атому (B*), или его дезактивация на поверхности твердого тела</i>
11	$AB \rightarrow A^+ + B^-$	<i>Электролитическая диссоциация нейтрального атомного комплекса (AB)</i>
12	$A^+ + e \rightarrow A$	<i>Нейтрализация атома (A) на поверхности раздела фаз ионизированного состояния атома (A+)</i>
13	$A + K \rightarrow (AK)_{\text{Комп}}$ $(AK)_{\text{Комп}} \rightarrow B + K$	<i>Химическое превращение реагента (A) по механизму каталитического (K) взаимодействия</i>

№ п/п	Модельное представление	Элементарный физико-химический процесс
14	$A_1 + Q \rightarrow (A)_{\text{Акт. ком}}$ $(A)_{\text{Акт. ком}} \rightarrow A_2$	<i>Диффузионный (поверхностный или объемный) переход атома из положения равновесия №1 в положение №2</i>
15	$A_{\text{Тв. т.}} + Q \rightarrow A_{\text{Пар}}$	<i>Термическое испарение атомов ($A_{\text{Тв. т.}}$) с поверхности твердого тела ($A_{\text{Пар}}$)</i>
16	$A_{\text{Тв. т.}} + B^+ + e \rightarrow$ $\rightarrow (AB)_{\text{Акт. ком}}$ $(AB)_{\text{Акт. ком}} \rightarrow$ $(AB)_{\text{Газ}}$	<i>Плазмохимическое травление поверхности твердых тел ($A_{\text{Тв. т.}}$) с образованием активированного комплекса ($(AB)_{\text{Акт. ком}}$) и легколетучей газовой компоненты ($(AB)_{\text{Газ}}$)</i>
17	$A + A \rightarrow (A-A)$ $(AA) + A \rightarrow (A-A-A)$	<i>Образование атомных димеров ($(A-A)$) и тримеров ($(A-A-A)$) (и т.д.) при кристаллизации кластеров наноструктур</i>
18	$[(A)_{n-1} - A^*] + A \rightarrow$ $\rightarrow [(A)_n - A^*]$	<i>Синтез макромолекул по механизму свободно радикальной (цепной) полимеризации</i>
19	$A + Q \rightarrow (A)_{\text{Акт. ком}}$ $(A)_{\text{Акт. ком}} \rightarrow B$	<i>Образование атомной вакансии (B) по механизму термической активации атома (A) кристаллической структуры</i>
20	$A + h\nu \rightarrow (A)_{\text{Акт. ком}}$ $(A)_{\text{Акт. ком}} \rightarrow B$	<i>Образование атомной вакансии (B) по механизму фотонной активации атома (A) кристаллической структуры</i>
21	$A + C^+ \rightarrow (A)_{\text{Акт. ком}}$ $(A)_{\text{Акт. ком}} \rightarrow B$	<i>Образование атомной вакансии (B) по механизму ионно-плазменной активации атома (A) кристаллической структуры</i>

2.2.2. Общие принципы создания моделей физико-химических процессов

Рассмотрим общие вопросы методологии разработки физико-математической модели технологического процесса на примере формирования комплекса элементарных стадий процесса

химического окисления атомов углерода (протекающего по механизму термической активации):



Несмотря на кажущуюся «простоту» этого химического процесса, отображаемого в виде выражения (2.3), его анализ в производственно-технической практике может быть сопряжен с определенными трудностями. В табл. 2.4 представлены возможные элементарные стадии этого процесса в традиционном «химическом» представлении (стехиометрическое уравнение) и в рассмотренном выше символьном отображении.

Для случая микро- и макротехнологий представленное символьное отображение имеет «интегральный» характер, ибо его принято рассматривать не для одной микрочастицы (как это представлено в таблице), а для *большого ансамбля микрочастиц* (более 10^6 микрочастиц) в целом, составляющего материальную компоненту технологического процесса.

В этом случае анализ процесса эволюции состояния ансамбля микрочастиц можно рассматривать с помощью моделей физики сплошных сред методами химической и неравновесной термодинамики и статистической физики. При этом, как правило, в практике анализа макроскопических материальных сред удовлетворительная точность анализа (с точки зрения материалов, представленных выше в примере процесса окисления поверхности твердого тела) может быть достигнута при учете всего лишь первых четырех процессов (стадии № 1-4 в табл. 2.4).

Ситуация радикальным образом может измениться при переходе к наноразмерным изделиям и нанотехнологиям. В этом случае, ввиду весьма ограниченного (счетного, в пределе равного единице) количества используемых в изделиях микрочастиц, зачастую речь действительно идет об использовании символьных представлений применительно *буквально для каждой конкретной микрочастицы*. Этот момент, в силу, оговоренных выше высоких требований к параметрам упорядоченности наноструктур, требует более внимательного отношения *ко всем индивидуальным представителям совокупности элементарных физико-химических процессов*, составляющей основу технологического процесса (символьное отображение которых представлено стадиями № 1-14 в табл. 2.4).

Т а б л и ц а 2.4. Физико-химическая модель процесса окисления

Стадия	Стехиометрическое уравнение	Символьное представление (модель «рождение-гибель»)	Примечание
1	$O_2 \rightarrow O + O$	$A + W_{a1} \rightarrow B + B$	W_{a1} – ЭА; диссоциация молекулы кислорода
2	$O + O \rightarrow O_2$	$B + B \rightarrow A + Q_2$	Q_2 – ВЭ; реакция восстановления
3	$C + O \rightarrow CO$	$C + B \rightarrow D + Q_3$	Q_3 – ВЭ; реакция соединения
4	$CO \rightarrow C+O$	$D + W_{a4} \rightarrow C + B$	W_{a4} – ЭА; реакция разложения
5	$CO + O \rightarrow CO_2$	$D + B \rightarrow E + Q_5$	Q_5 – ВЭ; реакция соединения.
6	$CO_2 \rightarrow CO + O$	$E + W_{a6} \rightarrow D + B$	W_{a6} – ЭА; реакция разложения
7	$O + П \rightarrow ОП$	$B + F \rightarrow G + Q_7$	Q_7 – ВЭ; хемосорбция на поверхности тела
8	$O_2 + П \rightarrow O_2П$	$B + F \rightarrow H + Q_8$	Q_8 – ВЭ; хемосорбция на поверхности тела
9	$C + П \rightarrow СП$	$C + F \rightarrow I + Q_9$	Q_9 – ВЭ; хемосорбция на поверхности тела
10	$CO + П \rightarrow (CO)П$	$D + F \rightarrow J + Q_{10}$	Q_{10} – ВЭ; хемосорбция на поверхности тела
11	$ОП \rightarrow O + П$	$G + W_{a11} \rightarrow B + F$	W_{a11} – ЭА; десорбция с поверхности тела
12	$O_2П \rightarrow O_2 + П$	$H + W_{a12} \rightarrow A + F$	W_{a12} – ЭА; десорбция с поверхности тела
13	$СП \rightarrow C + П$	$I + W_{a13} \rightarrow C + F$	W_{a13} – ЭА; десорбция с поверхности тела
14	$(CO)П \rightarrow CO + П$	$J + W_{a14} \rightarrow D + F$	W_{a14} – ЭА; десорбция с поверхности тела

Примечания: использованы обозначения и символьные представления: $A \rightarrow O_2$; $B \rightarrow O$; $C \rightarrow C$; $D \rightarrow CO$; $E \rightarrow CO_2$; $F \rightarrow П$ (поверхность раздела фаз); $G \rightarrow ОП$; $H \rightarrow O_2П$; $I \rightarrow СП$; $J \rightarrow (CO)П$; ЭА – энергия активации; ВЭ – выделяемая энергия (термического характера).

Подобное расширение круга учитываемых элементарных процессов обусловлено тем обстоятельством, что эти побочные процессы могут оказать весьма сильное воздействие на функциональное качество изделия. В рассмотренном примере к их числу следует отнести процессы (согласно нумерации табл. 2.4):

- № 5 — 6 (несмотря на относительно *малую вероятность* проявления этих процессов, обладающих энергией активации Q более одного электрон-вольта);

- № 7 — 14 (ввиду проявления *размерных эффектов*, обусловленных неблагоприятным отношением числа поверхностных атомов к числу атомов, расположенных в объеме изделия).

Малое количество микрочастиц, составляющих материальную основу изделия, предполагает использование альтернативных подходов при определении состояния наноразмерных структур и проведении анализа ФХП, используемых в нанотехнологиях. Невозможность использования для этих целей аппарата физики сплошных сред приводит к ситуации, когда рассмотрение этого круга вопросов переводится в плоскость использования вычислительных экспериментов непосредственно с объектами атомно-молекулярного масштаба. В настоящее время в практике анализа современных нанотехнологий нашли достаточно широкое распространение следующие два метода вычислительных экспериментов с объектами атомного масштаба:

- метод молекулярной динамики (МД), использующий в своей основе классические и квантовые модели взаимодействия микрочастиц [1-3];

- метод вероятностных клеточных автоматов (ВКА) [4-8], использующий в своей основе вероятностные представления при оценке возможности протекания различных элементарных физико-химических процессов.

Оба указанных метода компьютерного моделирования (вычислительных экспериментов) в большей (ВКА) или меньшей (МД) степени используют для своей реализации рассмотренное выше модельное представление элементарных ФХП.

2.3. Формальное представление нанотехнологий с позиции «векторно-броуновской» модели

2.3.1. основополагающие представления

Выражение вида (2.2), характеризующее механизм протекания частных ФХП типа «рождение-гибель», можно существенно обобщить применительно как к конкретному технологическому процессу, так и к технологии как таковой в целом. Такое обобщение позволит:

- достигнуть более глубокого понимания целевых установок технологии как объекта человеческой деятельности;
- повысить уровень формализации объектов и процессов с целью достижения большей методологической общности для различных технологических процессов;
- использовать новые перспективные подходы при проведении анализа нанотехнологий, основанные на представлениях о «векторно-броуновском» характере протекания физических (технологических) процессов [9].

Движение (или трансформация состояния) микрочастиц в реальном геометрическом пространстве, имеющее место в результате проведения технологических процессов, представляет собой последовательность ряда *дискретных пробегов* (этапов), удовлетворяющую некоторой закономерности при реализации элементарных актов движения микрочастицы. Если эти дискретные пробеги или закономерность их сочетания имеют *случайный характер* (т.е. элементарные акты движения независимы друг от друга), то движение микрочастицы в целом является *броуновским*, представляя собой обычный диффузионный процесс переноса вещества. Напротив, если каждый дискретный пробег имеет *детерминированный характер*, т.е. в точности направлен к определенной целевой точке, то такой тип движения имеет *полностью векторизованный характер*. Из этого следует, что *суть технологии состоит в обеспечении векторизованной формы движения микрочастиц*.

В реальной технологической практике, как правило, имеет место смешанный «векторно-броуновский» тип движения микрочастиц, который обеспечивается определенным сочетанием броуновской и векторизованной компонент движения. Этот смешанный «векторно-броуновский» тип движения микрочастиц будет иметь место в том

случае, когда из общего числа пробегов N длиной λ и продолжительностью τ :

- некоторая часть η индивидуальных пробегов будет иметь векторизованный характер и тем самым приближать микрочастицу к целевой области ($0 < \eta < 1$);

- оставшаяся часть $(1-\eta)$ пробегов будет иметь абсолютно случайный характер и обуславливает броуновское рассеяние объекта, т.е. расширяет область неопределенности его состояния.

Таким образом, можно заключить:

- что при полностью *векторизованном* типе движения микрочастицы показатель $\eta = 1$, что соответствует случаю *детерминированной технологии* (выход годных изделий: $P = 100\%$);

- при полностью *броуновском* типе движения микрочастицы показатель $\eta = 0$, что соответствует случаю *абсолютно случайной технологии* (выход годных изделий: $P = 0\%$);

- при смешанном *векторно-броуновском* типе движения микрочастицы показатель $0 < \eta < 1$, что соответствует случаю *реальной технологической практики*: $0\% < P < 100\%$.

С точки зрения рассмотренных выше векторно-броуновских представлений, процесс совершенствования технологии представляет собой не что иное, как неуклонное устремление показателя η к своему максимальному значению - единице. Весь опыт производственной деятельности свидетельствует о том, что это совершенствование технологии всегда требует определенных затрат *обобщенной работы векторизации* физико-химических процессов, используемых в технологической практике. Представляется очевидным, что достигаемая в результате использования технологий степень *упорядоченности материальных сред* в изделии (смысловое содержание этого представления рассмотрено выше) соответствует величине приложенного *«потенциала векторизации»*.

Схематическое отображение возможных взаимосвязей между рассмотренными типами элементарных пробегов микрочастицы представлено в выражении (2.3):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{векторизованный} \\ \text{пробег} \cdots \text{частицы} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{броуновский} \\ \text{пробег} \cdots \text{частицы} \end{array} \right\}. \quad (2.4)$$

Для того чтобы преобразовать процесс движения микрочастицы от броуновского типа в векторизованный тип (направление стрелки влево в выражении (2.4)), необходимо затратить определенную энергию ε - *энергия векторизации процесса*.

Если рассматривать это преобразование с позиции векторных диаграмм, то параметр ε выступает в качестве энергии поворота элементарного пробега микрочастицы от орта \vec{k} , соответствующего *броуновской форме движения* (с максимальной энтропией), до орта \vec{j} , характеризующего *векторизованную* (детерминированную) *форму движения* микрочастицы. В этом представлении средний квадрат полного пробега микрочастицы L^2 за конечный интервал времени t равен сумме средних квадратов векторной и броуновской форм движения:

$$L^2 = L_{вект}^2 + L_{броун}^2. \quad (2.5)$$

Используемые в выражении (2.5) параметры $L_{вект}^2$ и $L_{броун}^2$ могут быть представлены в виде [9]

$$L_{вект}^2 = \lambda^2 \cdot \eta^2 \cdot Z^2; \quad (2.6)$$

$$L_{броун}^2 = \lambda^2 \cdot Z \cdot (1 - \eta) \cdot \left[1 - \frac{1}{2 \cdot Z \cdot (1 - \eta)} \cdot (1 - e^{-2 \cdot Z \cdot (1 - \eta)}) \right], \quad (2.7)$$

где Z - общее количество индивидуальных пробегов; λ - «*протяженность*» индивидуального пробега.

Относительно выражения (2.7) целесообразно привести некоторые пояснения:

1) параметр «*протяженность*» заключен в скобки по той причине, что в данном случае речь может идти не только о перемещении микрочастицы в реальном геометрическом пространстве, но и - эволюции состояния объекта рассмотрения в воображаемом *фазовом пространстве*, в представлении фазовых координат микро- и макроскопических параметров технологических процессов;

2) это выражение (аналог «уравнения Орнштейна» [10]) представляет особый интерес при описании броуновского движения для случая малых значений параметра Z ;

3) при больших значениях параметра Z это уравнение приобретает более лаконичный (традиционный) вид (аналог «уравнения Эйнштейна-Смолуховского» [11]):

$$L_{броун}^2 = \lambda^2 \cdot Z \cdot (1 - \eta) = 4 \cdot D \cdot t, \quad (2.8)$$

где D – коэффициент диффузии в изотропной среде;

4) параметр «протяженности» индивидуального пробега – λ , в соответствии с пунктом №1 настоящих пояснений, может иметь не только геометрическую интерпретацию, но и – формальную (с произвольной физической размерностью), соответствующую конкретике рассматриваемого технологического процесса;

5) параметр общего количества индивидуальных пробегов – Z может также (см. пункт №4) формально относиться ко всей совокупности элементарных (физико-химических) этапов рассматриваемого технологического процесса, трактуемых с позиции общих представлений о существовании фазовых координат состояния системы (изделия и (или) технологии его создания).

На рис. 2.1 представлено графическое отображение векторно-броуновского процесса в координатном представлении ортов \vec{k} и \vec{j} , которое в наглядной форме демонстрирует проявление эффекта векторизации в процессе эволюции системы при возрастании параметра η .

Когда число пробегов Z достаточно велико (т.е. выполняется условие $Z \cdot (1 - \eta) \gg 1$), то согласно выражениям (2.5) – (2.7) для полного пробега микрочастицы имеем:

$$L = Z \cdot \eta \cdot \lambda \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{Z \cdot \eta} \cdot \frac{1 - \eta}{\eta}}. \quad (2.9)$$

В первом приближении, используя разложение подкоренного выражения в формуле (2.9) в степенной ряд и ограничиваясь линейным членом разложения, имеем:

$$L = Z \cdot \eta \cdot \lambda \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - \eta}{\eta} \cdot \lambda. \quad (2.10)$$

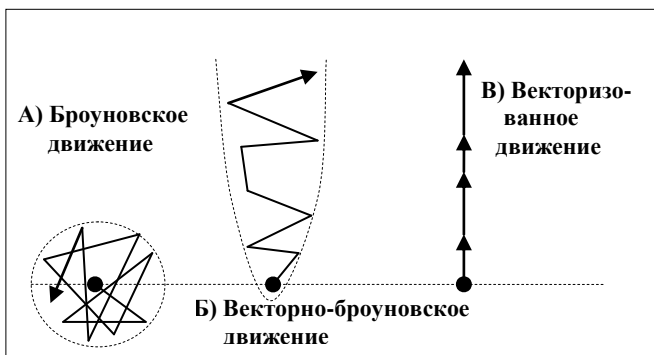


Рис. 2.1. Растягивание «броуновского клубка» событий векторизующим полем [9]

Наличие в выражении (2.10) символов \pm подчеркивает то знаковое обстоятельство, что броуновское движение является симметричным относительно пространственного направления фазовой координаты процесса.

При интерпретации физического смысла выражения (2.10) следует иметь в виду следующее обстоятельство:

- первое слагаемое характеризует величину *векторизованного смещения* микрочастицы (в общем случае - системы) по наперед заданному направлению целевой функции технологического процесса создания изделия (детерминированная компонента технологии);
- второе слагаемое характеризует «размытость» (неопределенность) состояния динамического объекта по векторной оси ввиду наличия фактора частичной векторизации ($\eta < 1$) индивидуальных пробегов технологического процесса (*случайная компонента технологии*).

Исходя из общих кинетических представлений следует, что между векторизованной и броуновской формами движения микрочастицы должно существовать некоторое равновесие, определяемое величиной приложенного (посредством использования технологии) *векторизующего поля* Ψ [12]. Автором работы [9] выдвинута гипотеза, что в качестве *количественной меры векторизованной и броуновской форм движения* микрочастицы

могут быть выбраны соответственно параметры (константы) $K_{вект}$ и $K_{броун}$, определяемые в следующем виде:

$$K_{вект} = \frac{\eta}{1-\eta} = \exp\left(\frac{\Psi - \varepsilon}{\varepsilon_0}\right), \quad (2.11)$$

$$K_{броун} = \frac{1-\eta}{\eta} = \exp\left(\frac{\varepsilon - \Psi}{\varepsilon_0}\right), \quad (2.12)$$

где ε_0 – модуль процесса движения микрочастицы (состояния системы), аналогичный по своему смысловому содержанию *средней тепловой энергии* микрочастиц ($k \cdot T$), используемой в функции распределения микрочастиц по энергиям для невырожденной статистики Максвелла-Больцмана; Ψ – *векторизующий потенциал* технологии создания изделия; ε – энергетический эффект векторизации процесса.

2.3.2. Взаимосвязь с физическими моделями технологических процессов

Для наглядного представления смыслового содержания параметров $K_{вект}$ и $K_{броун}$ обратимся к аналогичным моделям теории физической надежности [13] и, в частности, используемых в кинетической теории прочности конструкционных материалов [14]. На рис. 2.2 приведено схематическое отображение процесса изменения энергетического состояния системы с учетом влияния на нее возмущающего фактора полевой природы (согласно механизму термической активации процесса эволюции системы).

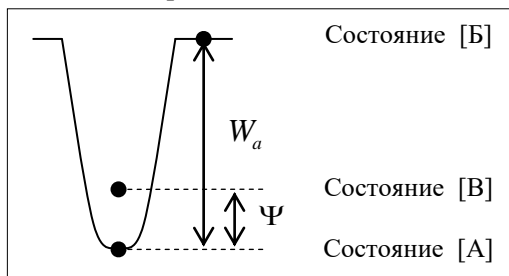


Рис. 2.2. Влияния возмущающего фактора полевой природы на активизацию процесса эволюции состояния атомной системы

Рассмотрим, исходя из энергетических представлений, процесс перехода атомной системы из начального состояния [А] в конечное состояние [Б].

Из рассмотрения рис. 2.2 следует, что этому переходу *препятствует* энергетический барьер W_a – *энергия активации процесса* перехода (собственно говоря, это обстоятельство и объясняет факт относительной устойчивости конструкционных материалов и изделий в целом в процессе их эксплуатации). Находясь в состоянии [А] (т.е. теплового равновесия с системой – «термростатом») атом совершает *колебательное движение* с собственной частотой ν_0 и тепловой энергией, равной в среднем $W_T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$. Каждое колебательное движение атома можно рассматривать в качестве очередной попытки изменить свое состояние, т.е. перейти в состояние [Б]. Очевидно, что эта попытка может быть удачной только лишь в том случае, если в момент ее совершения атом имеет энергию больше чем W_a . Последнее условие является необходимым, но не достаточным. В частности, для случая химических процессов следует учитывать дополнительно и стерический фактор взаимодействия микрочастиц, отражающий влияние пространственной конфигурации микрочастиц.

Согласно статистике Максвелла-Больцмана, справедливой для невырожденного ансамбля микрочастиц, вероятность события, что энергия микрочастицы W в произвольный момент времени будет удовлетворять условию $W > W_a$, равна [15]:

$$p(W_a) = \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right). \quad (2.13)$$

Из выражения (2.13) следует, что в условиях *отсутствия внешнего воздействия полевого характера* частота появления удачных попыток преодолеть потенциальный барьер W_a составит:

$$\nu = \nu_0 \cdot p(W_a) = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right). \quad (2.14)$$

Внешнее воздействие полевого характера, выступая в качестве *векторизирующего фактора* процесса перехода, сдвигает положение равновесия на энергетической диаграмме системы вверх (см. рис.

2.2: состояние системы [B]), что фактически соответствует уменьшению энергии активации перехода до значения $(W_a - \Psi)$. В этом случае согласно (2.13) частота удачных переходов через потенциальный барьер составит:

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a - \Psi}{k \cdot T}\right). \quad (2.15)$$

Сравнивая между собой выражения (2.11) и (2.15), можно заметить определенную аналогию между используемыми в этих выражениях параметрами. Эта аналогия может быть установлена в виде соотношений (с учетом специфики представленного частного случая полевого воздействия на систему): $\varepsilon \equiv W_a$; $\varepsilon_0 \equiv k \cdot T$. Использование такой аналогии представляется уместным, поскольку в том и другом случаях речь идет об установлении возможной меры элементарных переходов (пробегов) системы из одного состояния в другое.

При значениях параметра $\eta \approx 1$, что имеет место для рассматриваемого в настоящем пособии случая высокоупорядоченных материальных сред, характерных для изделий микро- и наноэлектроники, выражения (2.8) и (2.10) трансформируются к виду

$$L_{броун}^2 = \lambda^2 \cdot Z \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon - \Psi}{\varepsilon_0}\right); \quad (2.16)$$

$$L = \lambda \cdot \left[Z \pm \frac{1}{2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon - \Psi}{\varepsilon_0}\right) \right]. \quad (2.17)$$

Из выражений (2.16) и (2.17) следует, что по мере увеличения векторизующего потенциала Ψ имеет место:

- сокращение объема области неопределенности ($L_{броун}^2$) в фазовом объеме пространства состояния системы по экспоненциальному закону;
- увеличение фактора векторизации процесса эволюции системы (в пределе $L \rightarrow \lambda \cdot Z$), что соответствует целевому назначению технологии при создании изделий;
- принципиальная неустранимость области неопределенности состояния системы, т.е. невозможность реализации состояния

$L_{броун}^2 = 0$, учитывая ограничения практического характера (для этого необходимо обеспечить выполнение условия: $\Psi = \infty$).

На основании выражений (2.16) и (2.17), принимая условие $Z \gg 1$, для относительной доли броуновской составляющей имеем:

$$\frac{L_{броун}}{L} = \left(Z^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon - \Psi}{\varepsilon_0}\right) \right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

Представляя векторизующие параметры в относительных единицах $\varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_0$ и $\Psi' = \Psi/\varepsilon_0$, из выражения (2.18) имеем:

$$\frac{L_{броун}}{L} = \left(Z^{-1} \cdot \exp(\varepsilon' - \Psi') \right)^{1/2}. \quad (2.19)$$

Интересно отметить, что при выполнении условия $\varepsilon' = \Psi'$ относительная доля броуновской составляющей может быть использована в качестве *характеристической меры неопределенности* состояния системы как функции только от параметра Z , т.е. вне зависимости от конкретики рассматриваемого физико-химического (технологического) процесса:

$$\frac{L_{броун}}{L} = Z^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.20)$$

Из выражения (2.20) следует, что *относительная доля эффекта броунизации процесса является убывающей функцией от общего количества пробегов*. С точки зрения технологической проблематики это утверждение означает, что с *ростом физического объема изделия трудности, связанные с подавлением проявлений хаотизации технологии, существенно уменьшаются*. Из этого следует, что обеспечить приемлемую вероятность выхода годных для случая макроскопических изделий значительно легче, чем для случая изделий наноразмерного масштаба. Соотнося количество атомов в изделии с количеством необходимых векторизованных пробегов, обеспечивающих «правильную» расстановку индивидуальных атомов в пределах физического объема изделия, имеем:

$$\left(\frac{L_{броун}}{L} \right)_{нано} / \left(\frac{L_{броун}}{L} \right)_{микро} \approx \left(\frac{Z_{макро}}{Z_{нано}} \right)^{1/2}. \quad (2.21)$$

В свете вышеизложенного определим зависимость $\Psi(Z)$ при выполнении условия $L_{броун}/L = const$. Для этого рассмотрим две системы (изделия):

- базовую систему с параметрами Z_0 и Ψ'_0 , относительно которой проводится рассмотрение ($Z_0 \gg 1$);
- произвольную систему с параметрами Z и Ψ' для определенности, удовлетворяющую условию: $Z > Z_0$.

Используя условие $L_{броун}/L = const$ и выражение (2.19) для искомой зависимости, имеем:

$$\Delta\Psi' = \Psi' - \Psi'_0 = \ln\left(\frac{Z_0}{Z}\right). \quad (2.22)$$

При выводе выражения (2.22) принято допущение, что для рассматриваемых систем выполняется условие: $\varepsilon' \approx \varepsilon'_0$. Правомерность использования этого допущения основана на том обстоятельстве, что принято считать, что энергия активации протекания элементарного ФХП не зависит от размера системы. В тех случаях, когда граница раздела фаз может оказать существенное влияние на активационные параметры процессов, использование этого допущения представляется не правомерным. В особенности это относится к микро- и наноразмерным структурам, в которых отношение площади поверхности к объему может достигать весьма больших значений.

Обращает на себя внимание разительное сходство выражения (2.22) с выражением для изменения энтропии термодинамической системы типа «идеальный газ» [16]:

$$\Delta S = N \cdot k \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right), \quad (2.23)$$

где V – объем состояния системы (аналог объема фазового пространства при векторно-броуновском движении).

Это сходство не является случайным, поскольку в обоих случаях рассматриваются методы оценки степени упорядоченности физических объектов. В обоих этих случаях речь идет об ограничении геометрического или фазового пространства состояния объекта, реализуемого посредством использования

технологического фактора при создании объектов (изделий), что уменьшает энтропию системы.

2.3.3. Специфика применения векторно-броуновского подхода в технологических приложениях

Ключевым вопросом при практическом использовании рассматриваемого векторно-броуновского подхода является проблематика определения характеристических показателей векторизации процессов. Здесь уместно отметить, что *под понятием «индивидуальный пробег» следует понимать не только элементарные процессы механического движения (перемещения) объекта, но и более формальные конструкции, никоим образом не связанные с механическими представлениями.* К понятию «индивидуальный пробег» с равным правом можно отнести весьма широкий круг физико-технических процессов или исключительно формальных представлений, определяющих процессы изменения состояния рассматриваемого объекта. В частности, к ним могут быть отнесены [9]:

- элементарные акты ФХП, составляющих основу технологических процессов;
- отдельные автономные этапы комплекса технологических процессов, используемого при создании изделия;
- организационно-технические мероприятия, направленные на устранение неопределенности состояния объекта;
- процессы синтеза высокомолекулярных (в том числе на биологической основе) функциональных элементов, основанного на принципах атомно-молекулярной самоорганизации;
- процессы атомной сборки и самосборки высокоупорядоченных структур наноразмерного масштаба;
- элементарные процессы передачи возбужденного состояния в нейронных цепях, ответственных за реализацию психической деятельности головного мозга;
- объекты формального типа, для которых различным дискретным состояниям объекта можно поставить в соответствие некоторое конечное множество позиций (в простейшем случае, следуя бинарной логике, это будет набор состояний: «А» или «Б»; «да» или «нет»; «1» или «0»).

Представленные примеры свидетельствуют в пользу того обстоятельства, что, благодаря универсальности используемых

исходных параметров и методологической платформы, область применения векторно-броуновского подхода может быть распространена на довольно широкий круг специальных инженерно-технических задач и ряд актуальных проблем междисциплинарного характера. Эта универсальность достигается посредством освобождения принципа сложения индивидуальных «пробегов» от каких-либо механических ограничений, свойственных традиционным физическим представлениям, таким как: сложение сил, сохранение энергии и импульса. В этой связи *искомый закон сложения индивидуальных «пробегов» должен подчиняться только «принципу числа», представленному в виде соотношений: «да - нет» или «0 - 1»*. При таком способе учета индивидуальных «пробегов» становится некритичным фактор, в какой последовательности в реальности будут появляться векторизованные и броуновские «пробеги», что, как правило, и *недоступно прямому наблюдению для случая элементарных атомно-молекулярных процессов*. При этом не предполагается буквальное пристраивание индивидуальных «пробегов» друг к другу. Векторные и броуновские «пробеги» могут переслаиваться между собой, порождая определенную степень векторизации η процесса. Таким образом, принятый (формально «числовой») принцип сложения индивидуальных «пробегов» позволяет полностью абстрагироваться от частной физической конкретики рассматриваемого процесса [9].

Когда речь идет об использовании векторно-броуновского подхода при решении задач технологического плана, то при выборе смыслового содержания характеристических параметров ε и Ψ целесообразно обратиться к энергетическим представлениям, нашедшим широкое распространение в практике анализа кинетики протекания элементарных ФХП (в качестве примера такого представления можно рассматривать выражение (2.15)). В этом случае «*работа векторизации*» и «*потенциал векторизации*» (соответственно ε и Ψ) действительно могут иметь *энергетическое содержание*. Но даже в этом случае, понятие «энергия векторизации» может иметь несколько условный характер, поскольку оно соотносится не только с индивидуальным физико-химическим процессом, но и к *их совокупности в целом*, составляющей предмет отдельного автономного этапа в общей цепочке технологии создания изделия.

Принимая во внимание вышеуказанный формальный подход при интерпретации сущности параметров ε и Ψ (или их аналогов, представленных в безразмерном виде: ε' и Ψ'), на основании выражения (2.11) имеем (при выполнении условия $\eta \approx 1$, характерного для современного уровня развития микро- и нанотехнологий):

$$\Psi - \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \ln\left(\frac{Z_{\text{вект}}}{Z}\right); \quad (2.24a)$$

$$\Psi' - \varepsilon' = \ln\left(\frac{Z_{\text{вект}}}{Z}\right), \quad (2.24б)$$

где $Z_{\text{вект}}$ – количество векторизованных пробегов из суммарного количества пробегов Z (включающих в своем составе и броуновские пробеги); ε и ε' – соответственно абсолютная и относительная энергии векторизации процесса; Ψ и Ψ' – соответственно абсолютный и относительный векторизирующие потенциалы: $0 < \Psi' < \varepsilon'$.

Рассмотрим частный случай использования выражений (2.24) для случая технологии *атомной сборки изделий*. Используя упомянутый выше «*принцип числа*», будем считать, что в процессе пространственного размещения индивидуальных атомов возможны два исхода (пробега):

- «да» – если в атомную ячейку размещается атом необходимого типа (векторизованный процесс с точки зрения обеспечения функционального качества изделия);

- «нет» – если в атомную ячейку размещается атом ошибочного типа (броуновский процесс размещения атома).

Подходя к исходам размещения индивидуальных атомов подобным образом, можно заключить, что параметр $(Z_{\text{вект}}/Z)$ может выступать в качестве *показателя векторизации технологии* в целом, т.е. показателя качества технологии атомной сборки изделия в рамках принятого формализма типа «да» - «нет».

В табл. 2.5 представлены значения параметра $(\Psi - \varepsilon)$, обеспечивающего заданный уровень векторизации технологии создания изделия - $(Z - Z_{\text{вект}})/Z$.

Согласно данным табл. 2.5 следует, что обеспечение высокой степени упорядоченности материальных сред (свойственной изделиям нанотехнологии: $(Z - Z_{\text{екм}})/Z = 10^{-9} - 10^{-6}$) налагает весьма строгие требования на необходимый уровень используемого векторизующего потенциала ($\varepsilon - \Psi$).

Т а б л и ц а 2.5. Значение параметра ($\varepsilon - \Psi$), обеспечивающее заданный уровень векторизации технологии $(Z - Z_{\text{екм}})/Z$

(при $\varepsilon = 1$ эВ)

№ п/п	ε_0 , эВ	$(Z - Z_{\text{екм}})/Z$			
		10^{-1}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
1	0,025 (T = 300 K)	10^{-3}	10^{-5}	10^{-8}	10^{-11}
2	0,100 (T = 1200 K)	10^{-2}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-10}

Примечание: Энергетические эквиваленты имеют условные значения.

Результат воздействия векторизующего потенциала Ψ проявляется и в изменении самой формы (в фазовом пространстве состояния системы) процесса эволюции системы: шаровая симметрия, характерная для броуновского движения в изотропном пространстве состояний, трансформируется в сужающийся объект, переходящий в пределе к *векторизованной траектории* движения (см. рис. 2.1). Рассматриваемое *сжатие фазового пространства* состояний объекта приводит к *снижению неопределенности состояния* объекта (процесса) и требует затраты *обобщенной энергии*. Эта энергия (работа), необходимая для сжатия фазового пространства состояний системы, может быть как *физической природы* (механическая, электромагнитная), так и *специфической виртуальной природы*, не имеющей прямого аналога с традиционными физическими представлениями (например, реализация комплекса организационно-технических мероприятий для случая технологии создания изделия).

2.4. Фактор необратимости реальных физико-химических процессов

Все элементарные ФХП, если рассматривать их на атомно-молекулярном уровне, являются *обратимыми* [16]. Смысл этого

утверждения состоит в том, что с принципиальной точки зрения всегда допускается возможность протекания элементарных процессов как в прямом направлении, так и в обратном направлении. Однако следует отметить, что вероятности их протекания в различных направлениях могут весьма существенно отличаться друг от друга (подробнее этот вопрос рассмотрен ниже).

Повсеместно наблюдаемый в природе необратимый характер протекания физико-химических процессов свойственен только макроскопическим объектам (системам). Обосновать этот факт можно с помощью рассмотренного ниже примера эволюции во времени макроскопической системы [17]. Этот пример важен также с той практической точки зрения, что он объясняет принципиальную невозможность существования абсолютно устойчивых упорядоченных состояний макроскопической системы и, таким образом - проблематичность обеспечения высокого срока службы технических изделий (проблематика и специфика механизмов обеспечения устойчивости биологических систем не являются предметом настоящего рассмотрения).

На рис. 2.3 представлено схематическое отображение упорядоченной кристаллической структуры в начальный момент времени (ее можно рассматривать как некий аналог полупроводниковой диодной структуры). Поверхностная структура состоит из двух участков (условно обозначенных n - и p - слоями), содержащих одинаковое количество атомных ячеек N , в каждую из которых может быть размещен всего один атом. Атомы (кружки серого цвета в количестве N штук) считаются неразличимыми для внешнего наблюдателя. Предполагается, что в процессе эволюции системы после ее изготовления отсутствует транспорт атомов из внешней среды в систему.

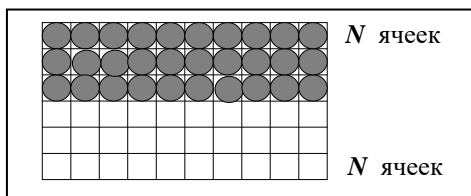


Рис. 2.3 Схематическое отображение «идеальной» структуры
 $(N_{(n=0)} = 1 \text{ при } N = 100)$

Будем считать, что структура приобретает статус «изделия», если расположение атомов в точности соответствует представленному на рис. 2.3. Таким образом, можно заключить, что «изделию» соответствует только один *единственный вариант* расположения атомов на поверхности подложки (как отмечалось, взаимные *перестановки атомов неразличимы* для внешнего наблюдателя!).

Ввиду *несовершенства технологии* создания «изделия» или *негативного проявления тепловых флуктуаций* в процессе его эксплуатации может оказаться, что расположение атомов будет иметь вид, представленный на рис. 2.4. Главное отличие между рис. 2.3 и 2.4 состоит в том, что некоторые атомы (в количестве n штук) располагаются в структуре нерегулярным образом. Общее количество вариантов $N_{(n)}$, соответствующее появлению n «дефектов» в регулярной структуре (верхний участок на рис. 2.3), составит (подробнее приведено в разделе 1.1.2, см. выражение (1.11)):

$$N_{(n)} = \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]^2. \quad (2.25)$$

(Появление квадрата в правой части выражения (2.25) обусловлено тем обстоятельством, что рассматриваются *два участка с количеством атомных ячеек N в каждом участке*).

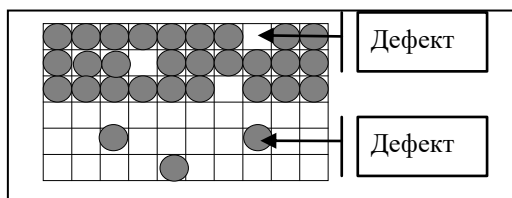


Рис. 2.4 Схематическое отображение дефектной структуры
 $(N_{(n=3)} = 3 \cdot 10^{10}$ при $N = 100$)

Из выражения (2.25) следует, что вероятность спонтанного появления дефектной структуры (с количеством дефектов n) в $N_{(n)}$ раз превышает вероятность появления «идеальной» структуры, представленной на рис. 2.3 ($n = 0$).

В конечном итоге система, предоставленная себе самой, будет стремиться с течением времени принять состояние с *наиболее хаотическим расположением атомов*. Один из возможных вариантов такого равновесного состояния термодинамической системы отображен на рис. 2.5.

$$P_{(n)} = \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]^2 / \sum_{n=0}^N \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]^2. \quad (2.26)$$

С помощью выражения (2.25) можно определить *вероятность события* $P_{(n)}$, состоящего в том, что система будет находиться в *определенном макроскопическом состоянии* (т.е. в состоянии с определенным значением параметра n) при абсолютном спонтанном механизме ее эволюции во времени:

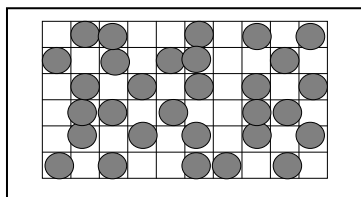


Рис. 2.5 Система в состоянии термодинамического равновесия
 $(N_{(n=50)} = 1 \cdot 10^{58}$ при $N = 100$)

Значения параметра $P_{(n)}$, полученные с помощью выражения (2.26), для ряда макроскопических состояний термодинамической системы (см. рис. 2.3 – 2.5) представлены в табл. 2.6.

Т а б л и ц а 2.6. Зависимость вероятности спонтанного проявления макроскопического состояния $P_{(n)}$ от параметра n
 (количество атомов: 100; общее количество ячеек: 2×100)

10^{-60}	10^{-56}	10^{-53}	10^{-50}	10^{-47}	10^{-44}
(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
10^{-34}	10^{-19}	10^{-9}	10^{-4}	0,004	0,05
(10)	(20)	(30)	(40)	(45)	(50)

Примечание: в скобках приведено значение параметра n для каждой позиции.

На основании данных табл. 2.6 можно сформулировать следующие выводы:

1. Вероятность случайного появления макроскопических состояний (упорядоченных сред), соответствующих значениям параметра $0 \leq n \leq 20$, представляется *чрезвычайно малой* с практической точки зрения ($10^{-60} < P_{(n)} < 10^{-19}$).

2. *Наиболее вероятными* макроскопическими состояниями системы является группа состояний (с максимально хаотическим расположением атомов), соответствующих значениям параметра $45 \leq n \leq 55$.

3. *Роль технологического фактора* состоит в том, что с его помощью «искусственным» способом удастся реализовать весьма маловероятные макроскопические упорядоченные состояния системы ($0 \leq n \leq 20$), которые спонтанным образом практически в природе не реализуются.

4. Макроскопическому состоянию со значением параметра $n = 0$ соответствует *минимальное значение энтропии системы* (см. выражение (1.12)): $S = k \cdot \ln N_{n=0} = 0$ (в этом случае, согласно выражению (2.25): $N_{n=0} = 1$).

5. Макроскопическому состоянию со значением параметра $n = 50$ соответствует *максимальное значение энтропии системы*: $S = k \cdot \ln N_{n=50} = 134 \cdot k$ (в этом случае $N_{n=50} \approx 10^{58}$).

6. Если в некоторый момент времени макроскопическая система находится в упорядоченном состоянии с минимальным значением энтропии ($n = 0$), то при дальнейшей ее эволюции во времени она в соответствии с *фундаментальным принципом возрастания энтропии перейдет в конечном итоге в равновесное термодинамическое состояние*, которому соответствует максимальное значение энтропии ($n \approx 50$).

Важно отметить, что с *принципиальной точки зрения физические законы не запрещают возможность спонтанного перехода макроскопической системы из хаотического состояния* (см. рис. 2.5) *в упорядоченное состояние*, отображенное на рис. 2.3. Здесь просто следует иметь в виду то достаточно очевидное обстоятельство, что вследствие малого значения параметра $N_{n=0} = 1$

вероятность подобного перехода имеет весьма малое значение:
 $P_{(n=0)} = 10^{-60}$.

В этой связи, перебирая всевозможные микросостояния системы, у «вселенной» за время ее существования (10^{18} с.) может просто не хватить времени для осуществления перехода в это неравновесное состояние. Именно это обстоятельство имеется в виду, когда делается вывод о том, что *макроскопические процессы в своей основе имеют необратимый характер протекания во времени*. Об этом свидетельствует и повседневный практический опыт человечества при наблюдении за ходом эволюции простых макроскопических систем (процессов), который согласуется с концепцией *закона монотонного возрастания энтропии* физико-химических систем. Наглядным примером макроскопической необратимости физико-химических процессов является процесс «расплывания» чернильной капли в сосуде с растворителем (*никогда и никому еще не удавалось наблюдать проявление обратного процесса в этой системе!*).

2.5. Формальное представление нанотехнологии с позиции «стохастической» модели

2.5.1. Цели и задачи «стохастической» модели нанотехнологии

Для современных средств устройств электронной техники характерна чрезвычайно высокая степень упорядоченности материальных сред, необходимая для обеспечения функционального качества устройства. В практическом плане это обстоятельство приводит к необходимости развития технологической базы, способной реализовать элементы конструкций субмикронных размеров. В этой связи все большую роль приобретают вопросы обеспечения топологического и континуального порядка физических сред, уровень проработки которых в настоящее время недостаточен для практических целей наноинженерии [18]. Достигнутые и перспективные уровни микроминиатюризации оперируют с физическими объемами менее 10^{-6} мкм³, что обуславливает проблематичность использования в конструкторско-технологической практике макроскопических подходов анализа, основанных на методах физики сплошных сред [16]. Состояние

отмеченных выше моментов стимулирует развитие нетрадиционных методов анализа технологических процессов, позволяющих объединить микро- и макроскопические подходы [15].

Целью настоящего раздела является рассмотрение энтропийных показателей качества микро- и нанотехнологий, основанных на базовых принципах теории информации [19]. С точки зрения практических интересов использование энтропийного подхода позволит:

1) ввести в конструкторско-технологическую практику универсальные критерии качества технологических процессов и сложности изделий независимо от функционального назначения и отраслевой направленности последних;

2) установить уровень информационного обеспечения технологии создания изделия, необходимый для достижения приемлемых с практической точки зрения производственно-технических показателей по выходу годных изделий;

3) обеспечить эффективный диалог между конструктором и технологом изделий на основе единых с методологической точки зрения представлений о процессе создания изделий микро- и наноразмерного масштаба;

4) сблизить нано-, микро- и макроскопические подходы и методы анализа материальных сред и функциональных аспектов в конструкторско-технологической практике создания изделий новой техники;

5) определить необходимый уровень априорного запаса качества изделия, необходимого для обеспечения заданного срока службы изделия в регламентированных условиях эксплуатации;

6) оценить целесообразный (предельно достижимый) уровень обеспечения упорядоченности материальных (атомно-молекулярных) сред в изделии в зависимости от интенсивности воздействующих возмущающих факторов среды эксплуатации;

7) разработать в обозримом будущем методы и подходы, необходимые для анализа технологических процессов атомной сборки изделий, с учетом интенсивности проявления элементарных физико-химических процессов флуктуационной природы.

Уместно привести дополнительные пояснения относительно ряда вышеперечисленных пунктов в связи их непосредственного

отношения к конструкторско-технологическим и производственно-техническим аспектам, сопутствующим различным этапам создания изделий новой техники.

Замечания относительно пункта №1. В настоящее время, основываясь на известных аналитических подходах, очень трудно, а порой и просто невозможно провести сравнительную оценку уровня технологических достижений для изделий не только различной отраслевой направленности, но и в пределах одной отрасли. Это положение обусловлено наличием весьма широкой гаммы технологических методов и аппаратных средств частного характера (как правило, основанных на использовании различных физических принципов), что исключает возможность создания единых критериев оценки качества технологий (с методологической точки зрения). Отсутствие возможности подобного рода сравнительных оценок затрудняет рациональное использование материальных ресурсов с целью выравнивания технологического фронта на внутри- и межотраслевом уровне рассмотрения.

Замечания относительно пунктов №2 и 3. Здесь следует отметить следующие два момента.

Во-первых, конструктор и технолог изделия разговаривают на «разных языках». Конструктор ставит во главу угла функциональные параметры изделия (энергетическая экономичность, оптическая эффективность, коэффициент усиления и т.д.) и, соответственно, руководствуется в своей деятельности специфическими научно-техническими дисциплинами типа: теория сигналов, теория механизмов и машин, теория двигателей и т.д. Технолог, в свою очередь, ставит во главу угла вопросы оптимизации процессов обработки материальных сред и, соответственно, руководствуется в своей деятельности дисциплинами типа: химическая термодинамика, физическая химия, физика процессов кристаллизации и т.д. При этом ни тот, ни другой не в состоянии в полной мере (и не ставят такую цель) навести мосты между функциональными параметрами изделия и технологическими режимами процесса их производства. В этой связи технологу в значительной мере приходится использовать эмпирические подходы и это, как правило, «метод проб и ошибок», что сказывается на экономической эффективности его деятельности.

Во-вторых, результатом работы конструктора является, фигурально выражаясь, «бумага», т.е. проект изделия, создание которого, как правило, не связано с большим объемом переработки материальных ресурсов. Ввиду этого инновационная деятельность конструктора новой техники может быть весьма высокой и сдерживается только динамикой развития перспективных научно-технических представлений. Иная ситуация складывается у технолога, инновационная деятельность которого *весьма инерционна*, поскольку требует большие объемы трудозатрат и материальных ресурсов, направленных на создание макетных и промышленных экземпляров аппаратных технологических средств. Поэтому технолог постоянно «отстает» в своих производственных возможностях от технологических требований (претензий) конструктора новой техники. Эта диспропорция решается путем принятия компромисса между технологом и конструктором, и для решения этого вопроса на конструктивной основе желательно знать текущий уровень «дефицита технологии».

Замечания относительно пункта №5. В процессе эксплуатации изделия в нем происходят разнообразные элементарные физико-химические (деградационные) процессы, нарушающие изначально созданный атомный порядок, ответственный за появление функционального назначения изделия. В этой связи необходимость обеспечения заданного срока службы изделия предполагает наличие в нем вполне определенного «запаса функционального качества». Установление количественной меры этого «запаса качества» позволяет прогнозировать ожидаемый срок службы изделия с учетом фактора интенсивности внешних возмущающих воздействий.

Представленная энтропийная модель и критерии оценки качества технологических процессов применимы к технологическим процессам и изделиям любого типа (вне зависимости от функционального назначения изделия), однако их практическая эффективность тем выше, чем выше сложность изделия в части уровня требований к атомно-молекулярной упорядоченности твердотельных структур. В этой связи приведенные ниже результаты количественных оценок относятся в основном к изделиям нано- и микроэлектроники, для которых характерна весьма

высокая степень упорядоченности материальных сред в элементном и структурном отношениях.

Замечания относительно пункта №7. В свете развития достижений нанотехнологий конструкторами в настоящее время просматривается возможность создания наноразмерных изделий, содержащих в своем составе весьма ограниченное количество атомов (вплоть до одного атома!). В этом случае, однако, следует иметь в виду то немаловажное обстоятельство, что существующие методы анализа материальных сред и физико-химических процессов, основанные на использовании физики сплошных сред (статистическая физика и термодинамика), становятся в принципе неприемлемыми для проведения анализа подобных малообъемных сред. Весьма ограниченное количество атомов, из которых образовано изделие наноразмерного масштаба, предполагает использование дискретных принципов анализа состояния этих систем и физико-химических процессов, протекающих в них. Более того, эти принципы должны быть основаны на вероятностных представлениях (учитывая возможность проявления факторов флуктуационной природы) при анализе элементарных ФХП. В особенности эти моменты относятся к случаю технологий атомной сборки изделий, в которых действительно (де-факто) имеет место заполнение физического пространства посредством размещения индивидуальных атомов. В этом случае на передний план выдвигаются методы *прямого компьютерного моделирования* технологических процессов и систем, в частности, основанные на широком использовании методологии вероятностных клеточных автоматов [4, 5].

2.5.2. Определение понятия «микро- и нанотехнология» в стохастическом представлении

Пусть имеется некоторый объем физического пространства V , в пределах которого необходимо реализовать техническое изделие с заданным функциональным назначением. Не умаляя общности рассмотрения, указанный объем V может быть представлен в виде совокупности пространственно упорядоченных ячеек размещения индивидуальных атомов в количестве N .

Имеется также рабочая среда, содержащая $(m + 1)$ типов атомов, как необходимых для заполнения конкретной индивидуальной ячейки размещения, так и нежелательного (примесного) характера (в количестве m типов). Процесс создания изделия состоит в размещении атомов определенного типа в индивидуальных ячейках объема V . *Результат размещения атомов считается удачным, если он обеспечивает появление в изделии необходимого функционального назначения с оговоренным уровнем качества, что возможно при обеспечении определенного порядка в размещении индивидуальных атомов.*

Следует отметить тот факт, что современные промышленные изделия (в том числе изделия микроэлектроники) являют собой *невырожденные* конструкции (ансамбли микрочастиц), поскольку у них *необходимое функциональное назначение изделия может быть реализовано чрезвычайно большим количеством различных вариантов размещения единичных атомов* в пределах физического объема изделия. Негативным следствием вырожденности конструкции изделия является допустимость фактора начального разброса функциональных параметров изделия. Последнее обстоятельство облегчает (в ряде случаев существенно) процесс изготовления изделия, ибо допускает определенную нестабильность технологических процессов, а это способствует повышению выхода годных изделий.

Из вышесказанного следует, что *интересы конструктора и технолога изделия диаметрально расходятся* в части их отношения к допустимому уровню вырожденности изделия, и в этой связи их взаимоотношения должны строиться на компромиссных началах. Следует, однако, отметить, что в настоящее время конструктивная основа для принятия подобного рода компромиссов отсутствует, что переводит эту проблематику в плоскость волевых решений и, как правило, в пользу интересов конструктора изделия, поскольку именно он является инициатором изделий новой техники (технического прогресса). Такое положение дел приводит к тому, что технолог постоянно вынужден «догонять» в своей практической деятельности требования конструктора изделия.

В подобной ситуации (с учетом тенденции непрерывного возрастания сложности изделий) отсутствие единой

методологической базы на пути установления упомянутого компромисса выступает в качестве сдерживающего фактора, поскольку конструктор не может предъявить технологу объективную количественную меру необходимого уровня технологического обеспечения при создании изделий новой техники. Это вынуждает технолога «вслепую», зачастую методом «проб и ошибок», разрабатывать необходимое технологическое обеспечение (как правило, на основании имеющейся у него технологической базы), не *располагая возможностью точно оценить несоответствие информационных потенциалов конструкции и технологии* (суть этих понятий подробно рассмотрена ниже).

В рамках рассматриваемой энтропийной (стохастической) модели под термином «технология» следует понимать *комплекс организационно-технических мер, направленных на повышение вероятности размещения атома необходимого типа в определенной точке пространства*. Такой «нейтральный» подход созвучен как интересам конструктора, так и технолога, сближая их конструкторско-технологические позиции в методологическом плане.

Очевидно, что факту отсутствия технологии как таковой (назовем условно этот случай «случайной технологией») соответствует множество реализаций размещения атомов мощностью

$$N_c = (m+1)^N, \quad (2.27)$$

где N – количество ячеек размещения в объеме V , необходимых для создания изделия.

Таким образом, наличие такого фактора как *технология* обеспечивает *избирательный характер процесса размещения атомов* в пределах объема изделия V . Фактор избирательности технологии позволяет существенно уменьшить фактическое количество различных реализаций укладки атомов до уровня $N_i \ll N_c$. Необходимо отметить, что понятие избирательности технологии включает в свой состав не только аспекты химического (элементного) состава, но и структурного плана. Последнее обстоятельство предполагает включение в указанную совокупность

$(m+1)$ типов атомов и структурных микрообъектов, например, дефектов кристаллической структуры типа «атомная вакансия».

Как правило, не все реализации множества N_i обеспечивают необходимое функциональное качество (назначение) изделия. Обозначим посредством N_i совокупности реализаций, обеспечивающих функциональное качество изделия. Тогда, в свете принятого подхода, практическая эффективность технологии создания изделия будет всецело определяться степенью перекрытия множеств реализации N_i и N_i . В частности, при выполнении условия $N_i < N_i$ выход годных изделий составит 100% (если исключить из рассмотрения тот случай, что множества N_i и N_i смещены относительно друг друга).

На рис. 2.6 представлено условное отображение рассмотренных выше множеств атомных реализаций N_c , N_i и N_i .

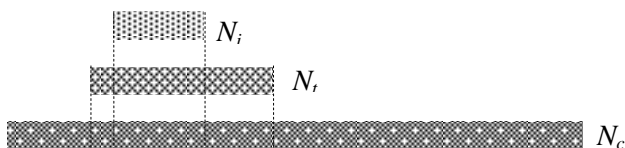


Рис. 2.6. Условное отображение мощностей множеств атомных реализаций N_c , N_i и N_i

Преследуя цель достижения высокой вероятности выхода годных изделий, можно сформулировать ряд рекомендаций конструкторско-технологического характера:

- конструктору изделия необходимо на этапе проектирования закладывать в конструкцию изделия *максимально возможное значение реализаций* N_i , обеспечивающих функциональное назначение изделия;
- технологу изделия необходимо на этапе производства изделия закладывать в производственно-технологическую базу значение избирательности технологии, обеспечивающее выполнение условия $N_i \approx N_i$.

Следует отметить, что в современной производственной практике создания изделий *высоких технологий* усложнение

конструкции идет опережающими темпами относительно развития уровня технологии. Вследствие этого негативного обстоятельства на практике, как правило, выполняется условие $N_t > N_i$, что и обуславливает вероятность выхода годных изделий существенно меньше единицы.

В этой связи к вопросу взаимного соответствия уровня сложности изделия (*закладывается конструктором на этапе проектирования изделия*) и уровня технологии, достаточного для достижения приемлемых экономических показателей (*обеспечивается технологом на этапе производства изделия*), необходимо относиться с предельным вниманием и осторожностью.

2.5.3. Показатели качества нанотехнологий на атомном уровне рассмотрения

Рассмотрим процесс размещения атома определенного типа в индивидуальной пространственной ячейке атомного масштаба объема как *случайное событие*. В этом случае, в соответствии с основополагающими положениями теории информации [19], для информационной энтропии процесса размещения единичного атома в соответствующей индивидуальной ячейке имеем:

$$h_t = - \sum_{i=1}^{(m+1)} p_i \cdot \lg p_i, \quad (2.28)$$

где h_t – энтропия размещения единичного атома при наличии технологии; p_i – вероятность размещения в индивидуальной ячейке атома i -го типа.

Выражение (2.28) является базовым для последующего рассмотрения показателей качества микро- и нанотехнологий. Практическое использование выражения (2.28) сопряжено с определенными трудностями, обусловленными необходимостью определения значений параметров p_i для всей совокупности атомов необходимого и примесного характера. Эту трудность в первом приближении можно обойти следующим образом.

Введем в рассмотрение понятие *избирательности технологии α* в виде отношения вероятности размещения атома необходимого типа к суммарной вероятности размещения остальных t типов атомов, выступающих в качестве нежелательной примеси. Следует

отметить, что для современного уровня развития технологии обработки материалов вероятность размещения атома необходимого типа составляет (по интегральной оценке) $P \approx 1$. В этой связи количественную оценку параметра α можно в первом приближении провести согласно выражению

$$\alpha = \frac{n_0}{n}, \quad (2.29)$$

где n_0 – полная концентрация атомов в технологических рабочих средах, включая как атомы необходимого типа, так и атомы примесной природы; n – полная (по всей совокупности типов атомов примесного характера) концентрация атомов примесного типа.

С учетом использованного допущения о равной вероятности размещения атомов примесного типа и выражения (2.28) для энтропии размещения единичного атома имеем [20]:

$$h_t = \frac{\lg m + (\alpha + 1) \cdot \lg(\alpha + 1) \cdot \alpha \cdot \lg \alpha}{\alpha + 1}. \quad (2.30)$$

Примем в качестве показателя качества технологии на микроскопическом (атомном) уровне рассмотрения параметр

$$K = \frac{h_c - h_t}{h_c}, \quad (2.31)$$

где $h_c = \lg(m+1)$ – энтропия единичного размещения атома при случайной технологии.

В табл. 2.7 представлены значения показателей (K , α , h_t , h_c) при значении параметра $m = 100$, характерные для различных уровней технологии (определение параметра α проведено на основании предельно допустимой концентрации атомов примесного характера, согласно выражению (2.29)).

Первые две позиции табл. 2.7 характеризуют соответственно перспективный (нано-) и достигнутый (микро-) уровни технологий, используемых при создании современных интегральных схем.

Данные позиции №3 позволяют оценить уровень технологий, используемых в микроэлектронике, по отношению к возможностям макротехнологий, нашедших применение в других отраслях техногенной деятельности.

Т а б л и ц а 2.7. Зависимость избирательности технологии α , энтропии единичного размещения h_t и показатели качества технологии K от уровня технологии (при $m = 100$)

№	Уровень технологии	α	h_t	K	
1	Нанотехнология (нанозлектроника)	$10^9 - 10^{10}$	1×10^{-9}	$0,9^{(9)}$	
2	Микротехнология (микроэлектроника)	$10^7 - 10^8$	1×10^{-7}	$0,9^{(7)}$	
3	Макротехнология (машиностроение)	$10^4 - 10^6$	8×10^{-4}	0,9996	
4	Случайный (отсутствие технологии)	10^{-2}	2 . 004	0	
5	Биологический: (объект – ДНК)	а) уровень нуклеотида	$>10^{10}$	$<1 \times 10^{-9}$	$>0,9^{(9)}$
		б) атомный уровень	$>10^{12}$	$<1 \times 10^{-11}$	$>0,9^{(11)}$
6	Критический - обусловленный проявлением факторов флуктуационной природы непосредственно в ходе технологического процесса				
	а) $W_a = 1$ эВ	$T = 300$ К	10^{21}	2×10^{-20}	$0,9^{(20)}$
		$T = 600$ К	10^9	1×10^{-8}	$0,9^{(8)}$
	б) $W_a = 0,5$ эВ	$T = 300$ К	10^9	1×10^{-8}	$0,9^{(8)}$
$T = 600$ К		10^5	1×10^{-5}	$0,9^{(4)}$	

Примечание: запись вида $0,9^{(3)}$ означает 0,999.

Данные позиции № 5 (исходные данные взяты из источника [21, 22]) являются своеобразными ориентирами показателей качества антропогенных технологий. Сравнивая показатели избирательности α по позициям №1 и 5 можно сделать вывод о том, что современный уровень нанотехнологий по своим показателям качества весьма близко отстоит от уровня природных «биологических технологий». Последнее обстоятельство становится понятным, если учесть, что одним из направлений развития современной нанотехнологии является *технология атомной сборки изделий*.

В позиции № 6 приведены значения предельно достижимых энтропийных показателей в зависимости от показателей температурных режимов проведения технологических процессов и энергии активации элементарных ФХП. При определении

количественных показателей этой позиции использовано допущение о термоактивационном механизме протекания элементарных ФХП (с энергией активации W_a). Данные этой позиции свидетельствуют о недопустимости использования в нанотехнологиях высокотемпературных режимов обработки материалов. Эти же данные свидетельствуют о проблематичности достижения избирательности $\alpha > 10^8$ (характерной для производства устройств современной микроэлектроники) при температурах проведения технологических процессов более 600 К и значений энергий активации элементарных процессов (с учетом фактора одновременного протекания процессов деградации на этапе производства изделия) менее $0,5 \div 1,0$ эВ.

Данные позиции № 4 («случайная технология») приведены исключительно в сравнительном плане и позволяют количественно оценить абсолютный уровень развития различных типов (макро-, микро-, нано-) современных технологий.

Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что данные табл. 2.7 могут выступать в качестве объективного показателя уровня развития технологических достижений человечества в части создания искусственных (техногенных) объектов.

2.5.4. Показатели качества технологий на микро- и макроскопическом уровне рассмотрения

Непосредственный анализ энтропийных показателей качества на макроскопическом уровне рассмотрения сопряжен со значительными трудностями, обусловленными необходимостью учета *условных энтропий* всевозможных реализаций атомных последовательностей длиной N . Однако учитывая тот факт, что в реальной технологической практике создания элементов конструкций микро- и наноразмерных устройств значение параметра α удовлетворяет условию $\alpha > 10^7$ ($N > 10^6$, при минимальном объеме элементов устройства более 10^{-6} мкм³), можно считать, что *технологический процесс является энтропийно устойчивым*.

Понятие энтропийной устойчивости технологических процессов является достаточно новым в производственной практике, поэтому

его целесообразно рассмотреть в более подробном представлении. Если *технологический процесс является стационарным*, то вероятности размещения индивидуальных атомов не претерпевают изменений во времени. Отсюда следует, что энтропия единичного размещения h_i будет также сохранять своё постоянство во времени. С практической точки зрения это означает, что технология производства изделия будет «законсервирована» во времени, то есть вероятность выхода годных изделий становится также независимой от времени. Именно это обстоятельство имеется в виду, когда говорится об энтропийной устойчивости технологических процессов.

Принимая во внимание допущение о наличии фактора энтропийной устойчивости технологии, можно, согласно теореме об асимптотической равновероятности индивидуальных случайных реализаций, полное множество возможных реализаций, включающих в себя цепочку из N атомов (элементов), представить в виде суммы двух частных подмножеств [19]:

- одно из этих подмножеств, со значительной мощностью множества, имеет *практически нулевую суммарную вероятность* его проявления;
- другое подмножество, с существенно меньшей мощностью множества, состоит из достаточно *ограниченной совокупности равновероятных реализаций*.

На основании теоремы об асимптотической равновероятности индивидуальных случайных реализаций для энтропийно устойчивого технологического процесса, используемого при создании атомной структуры содержащей N элементов (атомов), имеем:

$$H_i = N \cdot h_i = \lg N_i, \quad (2.32)$$

где N_i – мощность множества равновероятных реализаций с учетом фактора избирательности технологии.

В табл. 2.8 представлены значения энтропии H_i в зависимости от физического объема устройства и уровня технологии, используемого при его создании.

Т а б л и ц а 2.8. Зависимость энтропии макроскопических объектов N_i от их объема и уровня технологии (при $m = 100$)

№	Уровень технологии	Объем устройства			
		1мм ³	1мкм ³	10 ⁻³ мкм ³	10 ⁻⁶ мкм ³
1	Перспективный (нанотехнология $\alpha = 10^{10}$)	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^0$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	Высокий (микротехнология $\alpha = 10^8$)	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-1}$
3	Случайный ($\alpha = 10^{-2}$)	$2 \cdot 10^{24}$	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^6$

Использование выражения (2.32) приводит к равенству показателей качества технологии на микро- и макроскопических уровнях рассмотрения. Представляется очевидным, что в реальной производственной практике показатель качества технологии на макроскопическом уровне рассмотрения должен быть непосредственно связан со сложностью изделия (см. ниже выражение (2.33)). С позиций энтропийного подхода в качестве объективной меры сложности устройства C следует принять показатель вида

$$C = \frac{H_c - H_i}{H_c}, \quad (2.33)$$

где $H_c = \lg N_c$ – энтропия в отсутствие технологии как таковой;
 $H_i = \lg N_i$ – энтропия реализаций, обеспечивающих функциональное качество устройств.

Определение значения параметра N_i относится к проблематике конструктора изделия. Следует, однако, отметить, что в настоящее время конструктор не готов к такой постановке вопроса и оперирует в своей деятельности макроскопическими параметрами (материальных сред и устройств) термодинамического характера. Подобный подход приемлем для устройств и технологий их создания при значениях избирательности $\alpha < 10^4$, для которых не играют существенной роли эффекты флуктуационной природы. В

противном случае становится проблематичным использование в конструкторско-технологической практике представлений континуального характера. В этой связи возможность объединения микро- и макроскопических подходов в рамках единой методологии рассмотрения является позитивным моментом энтропийных моделей технологии создания изделий, в особенности для устройств микро- и наноинженерии.

2.5.5. Стохастические показатели качества реальных микро- и нанотехнологий

Ввиду сложности определения параметра N_i прямыми теоретическими (конструктором изделия) и экспериментальными методами проведем его оценку на основе использования традиционных производственных показателей. Из всей совокупности последних в качестве параметра, определяющего взаимосвязь между параметрами H_t и H_i , уместно рассматривать *вероятность выхода годных* изделий. Представляется очевидным, что в первом приближении вероятность выхода годных изделий P зависит от соотношения между избирательностью технологии α_t и избирательностью α_i , заложенной конструктором изделия для безусловного ($P = 1$) достижения функционального качества устройства (на практике, как правило, выполняется условие $\alpha_t < \alpha_i$):

$$P = \frac{\alpha_t}{\alpha_i}. \quad (2.34)$$

С учетом выражений (2.30) и (2.34) для необходимой энтропии единичного размещения h_i , при условии $\alpha_i \gg 1$ (что имеет место для случаев микро- и нанотехнологий) имеем:

$$h_i = \frac{P}{\alpha_i} \cdot \lg \frac{m \cdot \alpha_t}{P}. \quad (2.35)$$

В табл. 2.9 представлены значения параметров α_i и h_i в зависимости от уровня технологии и вероятности выхода годных устройств.

Т а б л и ц а 2.9. Зависимость избирательности и энтропии единичного размещения h_i от уровня технологии и вероятности выхода годных устройств (при значении $m = 100$)

№	Уровень технологии	Показатель	Вероятность выхода годных устройств				
			10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,5	1,0
1	Перспективный (нано: $\alpha_t = 10^{10}$)	h_i	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
		α_i	10^{13}	10^{12}	10^{11}	$2 \cdot 10^{10}$	10^{10}
2	Высокий (микро: $\alpha_t = 10^8$)	h_i	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
		α_i	10^{11}	10^{10}	10^9	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}

Согласно данным табл. 2.9 следует, что достижение приемлемой в промышленной практике эффективности производства ($P > 0,1$) возможно для изделий с показателями $\alpha_i < 10^{11}$ и 10^9 соответственно для перспективного и высокого уровней технологии.

В табл. 2.10 представлены значения N_i в зависимости от объема и вероятности выхода годных устройств, полученные на основании данных табл. 2.9.

Наличие в табл. 2.10 значений N_i близких единице свидетельствует о том, что для данных позиций конструктором закладываются, а технологу необходимо реализовать (при приемлемой вероятности выхода годных изделий) практически *вырожденные конструкции*, которым соответствуют единичные реализации размещения атомов. В то же время следует отметить, что для современных устройств ($V > 1 \text{ мкм}^3$) количество реализаций N_i при $P > 0,1$ достигает значений $N_i > 10^{130}$.

Т а б л и ц а 2.10. Зависимость количества реализаций N_i от физического объема и вероятности выхода годных устройств (при $m = 100$)

№	Уровень технологии	Объем, мкм ³	Вероятность выхода годных устройств				
			10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,5	1,0
1	Перспективный (нанотехнологии: $\alpha_t = 10^{10}$)	1	31	(14)	(130)	(620)	(10^3)
		10^{-3}	1,00	1,03	1,34	4,23	15,8
		10^{-6}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	Высокий (микротехнологии: $\alpha_t = 10^8$)	1	(130)	(10^3)	(10^4)	(10^4)	(10^5)
		10^{-3}	1,34	15,8	(11)	(52)	(10^2)
		10^{-6}	1,00	1,00	1,02	1,12	1,26

Примечание: запись вида (14) означает, что $\lg N_i = 14$.

В свете вышеизложенного весьма важным моментом является установление взаимосвязи между сложностью изделия (закладываемой конструктором на этапе проектирования) и уровнем технологии, необходимым для обеспечения заданного выхода годных изделий. Указанная взаимосвязь может быть установлена на основании выражений (2.31), (2.33) и (2.34) в виде

$$P = \frac{1 - C}{1 - K}. \quad (2.36)$$

Последнее выражение позволяет определить эффективность согласования конструкторских решений (параметр C) с технологическими возможностями изготовления устройств (параметр K) для типичных производственных ситуаций, удовлетворяющих условию $N_t > N_i$. Это условие позволяет обеспечить нормировку параметра P в виде $0 < P < 1$. При выполнении условия $N_t \leq N_i$ (что представляется маловероятным для случая микро- и нанотехнологий) имеет место $P = 1$.

2.5.6. Информационный потенциал и дефицит микро- и нанотехнологий

В повседневной технологической практике часто встречаются ситуации, когда отсутствие информации затрудняет принятие оптимального решения. В этих случаях принято говорить о недостаточности информационного потенциала и, соответственно, о наличии информационного дефицита.

В соответствии с общими положениями теории информации в качестве *информационного потенциала технологий* уместно рассматривать параметр вида

$$I_t = H_c - H_t, \quad (2.37)$$

где в отличие от вышеизложенного целесообразно рассматривать информационные энтропии H_c и H_t в *удельном представлении* (т.е. для единицы объема преобразуемого пространства, а не фактического объема изделия). В этом случае параметр I_t выступает в качестве объективной меры эффективности (качества) преобразования *единичного объема физического пространства*. Привязка к единице объема пространства позволяет объективно судить об абсолютном уровне качества различных типов технологий как таковых, а не во взаимосвязи со сложностью конкретных изделий, и, соответственно, проводить сравнительную оценку качества индивидуальных технологий (в том числе на межотраслевом уровне).

В такой постановке вопроса параметр I_t выступает в качестве объективной меры абсолютного уровня достижений технологии *в историческом разрезе*, т.е. с учетом всего практического опыта, накопленного человечеством до настоящего момента времени. Следует отметить, что этот абсолютный уровень испытывает значительные вариации в зависимости от отраслевой направленности технологий (см. данные табл. 2.7).

Однако в повседневной производственной практике технолога интересует не столько информационный потенциал I_t , сколько *информационный дефицит технологии* ΔI_t , ограничивающий выход годных для конкретного типа изделий (а не единичного объема

преобразования пространства). С учетом конкретики изделия информационный дефицит технологии ΔI_t может быть определен в виде

$$\Delta I_t = H_t - H_i, \quad (2.38)$$

где H_t и H_i – энтропийные показатели технологии и изделия, отнесенные к изделию в целом (а не к единице физического объема рабочей среды или изделия).

Представляется очевидным, что если выполняется условие $H_t = H_i$, то имеется полное соответствие уровня технологии целям производства данного конкретного изделия и информационный дефицит технологии становится равным нулю.

С учетом выражений (2.31) – (2.33) и (2.36) информационный дефицит технологии можно связать с вероятностью выхода годных изделий с характеристическим параметром изделия N :

$$\Delta I_t = N \cdot h_t \cdot (1 - P). \quad (2.39)$$

Смысл параметра ΔI_t состоит в том, что он характеризует то количество информации, которое необходимо задействовать в технологии создания конкретного изделия, чтобы повысить вероятность выхода годных изделий от некоторого начального уровня $P < 1$ до предельно достижимого уровня $P = 1$.

Устранение информационного дефицита (с целью повышения вероятности выхода годных изделий) достигается посредством расширения *метрологического обеспечения технологии*. Под этим подразумевается не только расширение диагностической базы, непосредственно используемой при проведении технологических процессов, но и совокупность тех метрологических мероприятий, которые были задействованы при создании новых комплексов технологического оборудования.

Минимальное количество индивидуальных метрологических операций, необходимых для ликвидации информационного дефицита текущей технологии (обладающей изначально показателем качества на микроскопическом уровне h_t) при производстве изделия, можно оценить с помощью выражения

$$n = \frac{\Delta I_t}{I_1}, \quad (2.40)$$

где I_1 – среднее количество информации, получаемой с помощью единичной метрологической операции.

В научно-технической практике принято устанавливать параметр I_1 в виде [23]:

$$I_1 = \lg \left(\frac{L}{l} \right), \quad (2.41)$$

где L и l – соответственно диапазон измерения и погрешность измеряемого технологического параметра, и используя выражения (2.39) и (2.40), получаем количество метрологических операций n , которыми надо *дополнительно оснастить* технологию для безусловного достижения 100% выхода годных изделий:

$$n = \frac{N \cdot h_t \cdot (1 - P)}{\lg(L/l)}. \quad (2.42)$$

Для проведения количественных оценок можно использовать усредненное значение $\lg(L/l) = 6$, характерное для всех отраслей технической деятельности. Параметр n определяет меру необходимых *дополнительных информационных потоков* в системе «рабочая среда – технология – изделие» с целью обеспечения *негоэнтропийного* характера технологии создания техногенных объектов.

В качестве иллюстрации применения выражения (2.42) для практических целей рассмотрим следующий пример. Пусть имеется изделие, реализуемое в объеме пространства $V = 1 \text{ мкм}^3$ с вероятностью выхода годных $P = 0,5$ (при начальном уровне технологии). Тогда, преследуя цель достижения $P = 1$, для устранения информационного дефицита технологии потребуются количество метрологических операций n порядка 10^2 и 10^4 соответственно для перспективного и высокого уровней технологии.

2.5.7. Взаимосвязь информационного запаса качества технологии и ресурса изделия нанотехнологии

Атомную структуру изделия можно рассматривать как своеобразную матрицу памяти, в которой «записано»

функциональное назначение изделия. Функциональное качество этой «записи» определяется начальной физической (конфигурационной) энтропией $S_0 = k N$, где k – постоянная Больцмана.

В процессе эксплуатации изделия в нем непрерывно протекают процессы деградации на атомном уровне, что приводит к возрастанию физической энтропии изделия и, следовательно, к «стиранию» начальной функциональной памяти (процесс деградации можно рассматривать как процесс нежелательной «технологии» с энтропийными показателями, представленными в позиции № 6 табл. 2.7). В результате протекания процессов деградации происходит снижение степени упорядоченности как специфики пространственного расположения атомов в изделии, обеспечивающей появление функционального назначения (качества) изделия.

Скорость процесса деградации изделия (по критерию его функционального качества) всецело зависит от интенсивности протекания нежелательных элементарных ФХП, приводящих к изменению элементного состава и атомно-молекулярной структуры материалов в элементах конструкций изделия. В свою очередь интенсивность упомянутых элементарных ФХП всецело зависит от энергии активации W_a и температурных режимов (если речь идет о деградации изделия по термическому механизму активации процессов) эксплуатации изделия. Подробнее вопросы кинетики протекания (по механизму термической активации) элементарных ФХП были представлены выше. Уместно отметить ключевую роль статистических факторов в вопросах кинетики протекания процессов деградации.

Для обеспечения длительного срока службы изделия необходимо, чтобы в изделии был изначально заложен определенный информационный запас качества, который будет расходоваться в процессе эксплуатации изделия.

Суммарное возрастание энтропии изделия ΔS , имеющее место в процессе эксплуатации изделия, может быть определено с помощью параметра «скорости производства энтропии» σ [16]:

$$\Delta S(\tau) = \int_0^{\tau} \sigma dt, \quad (2.43)$$

где τ – длительность (срок службы изделия) процесса эксплуатации.

Введя в рассмотрение понятия о *критических уровнях* термодинамической и информационной энтропий $S_k = k \cdot H_k$, при которых наступает *полная потеря функционального качества изделия*, и используя условие

$$\Delta S = S_k - S_0, \quad (2.44)$$

можно определить *ожидаемый срок службы изделия* в виде следующего уравнения интегрального типа:

$$k \cdot (H_k - H_t) = \int_0^{\tau} \sigma dt. \quad (2.45)$$

Таким образом, параметр $\Delta I_k = H_k - H_t$ выступает в качестве *информационного запаса качества изделия*, обеспечивающего его функциональное качество на протяжении срока службы изделия.

Следует отметить, что в настоящее время практическое использование выражения (2.45) может быть распространено только на ряд *достаточно простых частных случаев*, для которых известны кинетические коэффициенты L_{ik} в рамках модели линейных неравновесных процессов [16]. В рамках этой модели скорость производства энтропии (в удельном представлении, т.е. отнесенном к единице объема вещества) определяется с помощью выражения

$$\sigma = \sum_i J_i \cdot X_i, \quad (2.46)$$

где

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \cdot X_k. \quad (2.47)$$

Проблематика использования выражений (2.46) и (2.47) усугубляется тем немаловажным обстоятельством, что в настоящее время, как правило, *конструктор изделия не располагает уверенными данными относительно пространственного распределения термодинамических сил X_i в пределах объема изделия*.

Рассмотренные выше представления относятся к случаю «*постепенного отказа*» изделия, характерной особенностью которого является непрерывное монотонное накопление микродефектов атомно-молекулярного масштаба. Помимо случая постепенных отказов, на практике принято рассматривать и - «*внезапные отказы*». Появление отказов этого типа обусловлено либо грубыми просчетами в конструкции или технологии производства изделия, либо существенным нарушением штатных режимов эксплуатации изделия. Характерной особенностью внезапного отказа изделия является его чрезвычайно высокая скоротечность ($\tau = 10^{-10} - 10^{-3}$ с), что обусловлено лавинообразным характером протекания процессов деградации изделия (наиболее впечатляющим примером внезапного отказа является электрический пробой конструкционных материалов в условиях воздействия сильных электрических полей).

2.6. Формальные модели нанотехнологий, основанные на вычислительных экспериментах с атомным уровнем разрешения

2.6.1. Предпосылки использования вычислительных экспериментов в технологической практике создания наноразмерных структур

Разработка эффективных, с практической точки зрения, *теоретических моделей нанотехнологий* сдерживается проблематикой, связанной с необходимостью учета взаимовлияния весьма широкого спектра элементарных физико-химических процессов, рассматриваемых на атомном уровне их реализации. В первом приближении можно считать, что суммарное количество упомянутых элементарных процессов может достигать 50 – 200 [24] в зависимости от специфики функционального назначения наноразмерных изделий. Эта проблематика усугубляется и тем очевидным обстоятельством, что широко распространенные в научно-производственной практике макроскопические методы анализа и модели структур (основанные на физике сплошных сред) имеют весьма ограниченное применение для случая микро- и наномасштабных объектов и процессов (подробнее этот вопрос представлен в разделе № 1).

В этой связи при рассмотрении нанотехнологий необходимо использовать математические модели, позволяющие эффективно описывать как поверхностные, так и объемные элементарные физико-химические процессы. Такая модель нанотехнологий должна иметь *комплексный характер* как в части широты охвата необходимой номенклатуры элементарных процессов и возможности учета факторов тепло - и массообмена с окружающей средой, так и в части учета факторов статистической природы (в частности, флуктуаций параметров рабочих сред). Помимо этого желательно, чтобы эти модели имели открытый характер, т.е. имелась возможность включения в их состав новых технологических факторов (процессов) в зависимости от специфики технологии создания конкретного наноразмерного изделия.

Следует отметить, что в рамках традиционных (термодинамических) подходов принято оперировать со *средними значениями* физико-химических параметров, которые адекватно описывают только макроскопические объекты и процессы. В случае наномасштабных объектов и процессов случайные флуктуации этих усредненных макроскопических параметров могут достигать весьма значительных величин (см. раздел № 1), вызывая тем самым существенное расхождение с результатами детерминированных методов анализа рабочих сред, основанных на положениях физики сплошных сред.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод, что для моделирования нанотехнологий необходимо использовать математический аппарат и подходы, адекватные проблематике, возникающей при рассмотрении подобного рода задач. Общим принципом этих подходов является моделирование нанотехнологий, основанное на анализе динамики протекания в конденсированных средах *непосредственно элементарных атомно-молекулярных процессов*. Таким образом, сам факт проведения вычислительного эксперимента с помощью компьютерного моделирования совокупности индивидуальных физико-химических процессов (на атомно-молекулярном уровне рассмотрения) выступает в качестве эффективного метода анализа нанотехнологий.

Представляется очевидным, что при подобном методе анализа нанотехнологий в качестве исходных данных технологического процесса фигурируют не макроскопические параметры рабочих сред

(например: концентрация реагентов, давление газообразных сред, химический потенциал и т.д.), а микроскопические параметры, характеризующие процессы взаимодействия индивидуальных атомов рабочей (технологической) среды. К этому следует добавить, что *неопределенность наших знаний* относительно энергетического состояния индивидуальных атомов, вступающих во взаимодействие с соседними атомами, привносит некоторый элемент случайности в характер поведения (моделирования) рассматриваемой наноразмерной системы.

В этой связи следует ожидать, что более реалистичными окажутся подходы, основанные не на детерминированных, а на стохастических (вероятностных) принципах анализа индивидуальных физико-химических процессов. Это утверждение следует понимать в том смысле, что *возможности реализации конкретного элементарного физико-химического процесса* (на атомно-молекулярном уровне рассмотрения) ставится в соответствие вполне *определенная вероятность* появления этого события. Именно это существенное обстоятельство составляет с методологической точки зрения суть принципиального отличия между стохастическими и детерминированными методами анализа технологических процессов, в частности нанотехнологий.

Последнее не означает, что для моделирования нанотехнологий необходимо во всех случаях использовать стохастические подходы. Стохастический подход уместен при рассмотрении весьма малого количества атомно-молекулярных комплексов, задействованных в технологический процесс (например, в технологии атомной сборки и самосборки наноструктур). В ряде же случаев при создании наноструктур используются технологические этапы (процессы), охватывающие относительно большие объемы или площади поверхности, содержащие значительное количество микрочастиц. И если в этом случае становится правомерным введение в рассмотрение макроскопических параметров рабочих сред (например, объемной или поверхностной концентрации микрочастиц), то для анализа кинетики ФХП, протекающих в системе, можно использовать традиционные детерминированные (термодинамические) подходы.

2.6.2. Классификация методов моделирования технологических процессов

С общих позиций моделирование представляет собой процесс замещения реального объекта исследования некоторой его идеализированной моделью и проведение исследований над этой моделью с целью получения необходимой информации об объекте [24]. Отсюда следует, что модель – это некий *физический или абстрактный образ* моделируемого объекта, который:

- благодаря своей относительной простоте, представляется удобным для проведения исследований параметров объекта, необходимых для технологической практики;
- позволяет получить наглядное представление о кинетике протекания элементарных и комплексных ФХП, используемых в технологической практике;
- адекватно отражает интересующие физико-технические характеристики объекта, несмотря на наличие факторов идеализации реальных объектов.

В технологической практике может быть использовано *предметное* и *абстрактное* моделирование.

При предметном моделировании разрабатывается физическая модель объекта. Физическое (как правило - натурное) моделирование сложных объектов и процессов сопряжено со значительными трудоемкостями и материальными и временными затратами, что является их основным негативным моментом. К достоинству этого типа моделирования следует отнести возможность непосредственного анализа (минуя фактор идеализации) интересующих характеристик объекта.

Абстрактное моделирование связано с построением некой абстрактной математической модели исследуемого объекта. Наиболее эффективным и универсальным методом абстрактного моделирования является математическое моделирование (исключающее необходимость проведения натуральных экспериментов) с широким использованием вычислительных экспериментов. Благодаря широкому развитию современных вычислительных средств наиболее важным направлением моделирования технологических процессов является компьютерное

моделирование, позволяющее по своим техническим возможностям эффективно проводить комплексный (с привлечением широкого представительства элементарных физико-химических явлений) анализ технологических процессов.

В настоящее время при анализе технологических задач используются три основных метода компьютерного моделирования:

- основанный на термодинамических принципах анализа микро- и макроскопических систем (детерминированный);
- молекулярной динамики, для анализа наноразмерных систем (детерминированный);
- клеточных автоматов, для анализа наноразмерных систем (детерминированный и стохастический).

Ниже вкратце представлена характеристика вышеотмеченных методов компьютерного моделирования технологических процессов.

Методы, основанные на термодинамических принципах. Эти методы используют в качестве своей теоретической базы аппарат равновесной и неравновесной термодинамики и статистической физики. Процессы и объекты описываются в рамках макроскопических переменных, абстрагируясь при этом от микроскопической структуры материальных сред.

Эволюция моделируемой системы во времени имеет детерминированный характер, подчиняясь строгим уравнениям состояния системы. Статистические флуктуации макроскопических параметров имеют весьма малую величину (ввиду большого количества микрочастиц в системе) и поэтому пренебрегается их негативным влиянием на состояние системы.

Основная трудность при практическом использовании этих методов состоит в необходимости предварительной разработки уравнений состояния системы, что является нетривиальной теоретической задачей для большинства материальных сред. В этой связи большинство уравнений состояния, учитывающих специфику объекта, определяется с помощью привлечения (в той или иной мере) эмпирических методов.

Метод широко используется в современной макроскопической технологической практике.

Методы молекулярной динамики. Эффективный численный метод анализа материальных сред (как правило, газообразных), для которых справедливо представление о длине свободного пробега микрочастиц. Метод основан на прямом численном интегрировании механических уравнений движения микрочастиц и дальнейшей обработки их фазовых траекторий с целью получения интегральных (термодинамических) характеристик системы [25].

Использование данного метода затруднено и малоэффективно при рассмотрении материальных сред в конденсированном (твердом или жидком) состоянии [26]. Метод применяется в основном для анализа систем, содержащих достаточно малое (~ 1000) количество микрочастиц (ввиду чрезвычайно высоких требований, предъявляемых к быстродействию и объему оперативной памяти вычислительных средств, при повышении количества анализируемых микрочастиц).

В задачах технологической практики метод используется в весьма незначительных объемах, так как отсутствует возможность одновременного моделирования разнородных ФХП (адсорбция - десорбция, поверхностная и объемная диффузия, химическое взаимодействие и т.д.).

Метод получил довольно широкое распространение при решении ряда специфических задач в области теоретической физики (проблематика эргодичности), химии (кинетика элементарного химического взаимодействия и ансамбля микрочастиц) и молекулярной биологии (эволюция ансамбля биологических особей).

Методы клеточных автоматов. Методы основаны на представлении моделируемой системы в виде пространственно распределенной совокупности индивидуальных взаимосвязанных ячеек, состояние которых претерпевает изменения синхронным образом через дискретные интервалы времени и в соответствии с определенными локальными правилами эволюции системы [4].

Под состоянием ячейки понимается фактор наличия в ней атома определенного типа (включая в их число и атомную вакансию). Локальные правила, определяющие закономерность процесса эволюции системы, отслеживаются состоянием соседних ячеек и

могут иметь как *детерминированный*, так и *вероятностный* характер. Включение стохастического фактора позволяет генерировать в системе чрезвычайно большое количество вариантов эволюции подобной распределенной системы. Дальнейшая обработка информации о состоянии ячеек позволяет получить данные о термодинамических параметрах (для случая макроскопических систем) моделируемой системы.

С принципиальной точки зрения данный метод не накладывает никаких ограничений на количество рассматриваемых микрочастиц, однако этот вопрос относится более к компетенции тактико-технических данных используемых вычислительных средств. Несомненным достоинством метода является возможность проведения комплексного рассмотрения практически для неограниченного спектра элементарных ФХП. Метод клеточных автоматов (в особенности его вероятностный вариант) нашел достаточно широкое распространение при решении ряда актуальных задач технологической практики, в области создания микро- и наноразмерных устройств.

В табл. 2.11 представлены результаты сравнительного анализа эффективности различных методов численного моделирования применительно к задачам нанотехнологий.

Согласно данным табл. 2.11 можно сделать вывод о предпочтительности использования моделирования методами вероятностных клеточных автоматов (ВКА), когда речь идет о процессах и физических объектах наноразмерного масштаба.

Приведенная классификация возможных методов компьютерного моделирования технологических процессов имеет несколько условный характер, поскольку при решении ряда практических задач может иметь место синтез этих методов. В частности, подобный синтез методов моделирования уместен в случае, когда медленно меняющиеся полевые параметры (температура, напряженность электрического и магнитного поля, механические напряжения и т.д.) описываются с помощью термодинамических подходов, а локальные изменения в индивидуальных атомных ячейках - с помощью ВКА.

Т а б л и ц а 2.11. Сравнительный анализ эффективности различных методов моделирования нанотехнологий и наноструктур

Критерий сравнения	Метод моделирования		
	Термодинамический	Молекуляр. динамики	Клеточного автомата
Возможность анализа микро- и наносистем	Нет	Да	Да
Возможность учета флуктуаций параметров	Ограничена	Нет	Да
Возможность комплексного анализа процессов	Ограничена	Нет	Да
Универсальность метода моделирования	Ограничена	Нет	Да
Наглядность отображения результатов моделирования	Да	Ограничена	Да

Ниже рассматриваются основные положения теории и практики моделирования технологических процессов методами ВКА.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ МЕТОДАМИ ВЕРОЯТНОСТНЫХ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

3.1 Основные принципы работы вероятностных клеточных автоматов

По своей топологической структуре клеточный автомат состоит из конечного набора объектов (ячеек), как правило, образующих двух- или трехмерную регулярную решетку, являющуюся *полигоном* для моделирования различных элементарных атомно-молекулярных процессов.

Текущее состояние произвольно выбранной i -й ячейки в момент времени n (время меняется через *определенные интервалы* τ – шаг моделирования) характеризуется некоторой переменной a_i^n , которая может быть числом (целым, действительным или комплексным) или представлять собой набор из нескольких чисел [1].

В процессе моделирования состояния ячеек претерпевают изменение *синхронным образом* через интервалы времени τ . Изменение состояния индивидуальной ячейки во времени производится в соответствии с наперед заданными *локальными правилами* эволюции системы во времени, которые могут зависеть от состояния переменных a_i^n в ближайших соседних ячейках. Эти локальные правила эволюции системы могут иметь как детерминированный, так и вероятностный характер. В последнем случае количество возможных индивидуальных вариантов моделирования существенно увеличивается (ввиду органичного учета факторов флуктуационной природы) при сохранении общих (интегральных) характеристик моделируемой системы.

Следует отметить, что в качестве объекта заполнения индивидуальных ячеек могут выступать как индивидуальные атомы (нанотехнологии), так и совокупность достаточно большого количества атомов (микро- и макротехнологии). В последнем случае в качестве характеристик индивидуальной ячейки выступают некие усредненные параметры (например, концентрация атомов определенного типа). Такая широта в условиях постановки задачи способствует сближению макро- и микроскопических подходов анализа систем и, в частности, позволяет провести проверку правильности выбора локальных правил поведения клеточного

автомата (при моделировании нанотехнологий) путем использования предельного перехода к традиционным макроскопическим подходам.

Представленный метод моделирования интересен тем обстоятельством, что зачастую поведение достаточно сложной атомно-молекулярной системы может быть описано путем использования весьма ограниченного набора простых локальных правил эволюции системы [2]. Основная принципиальная трудность практического использования детерминированных или вероятностных клеточных автоматов в практике постановки вычислительных методов анализа технологических процессов состоит в необходимости установления упомянутых выше локальных правил поведения индивидуальных ячеек. Очевидно, что решение этого вопроса должно базироваться на специфике физико-химических аспектов протекания элементарных атомно-молекулярных процессов, используемых в технологической практике.

3.2. Топологическая структура полигона моделирования

К достоинству метода клеточных автоматов следует отнести то немаловажное для практических целей обстоятельство, что он допускает использование практически любой конфигурации элементарных ячеек объемного или поверхностного типа. Более того, этот метод моделирования не отвергает возможности использования синтеза различных типов ячеек, что позволит учесть специфику процесса постановки задач при моделировании эволюции системы, состоящей из существенно разнородных (по своим размерным и конфигурационным признакам) атомно-молекулярных объектов.

Выбор конфигурации элементарной ячейки производится исходя из специфики:

- параметров симметрии кристаллической решетки реальных объектов (см. рис. 3.1);
- топологических характеристик объекта моделирования, определяющих фактор векторизации процесса взаимодействия соседних ячеек, например, пространственную конфигурацию валентных связей атомов (см. рис. 3.2) [3].

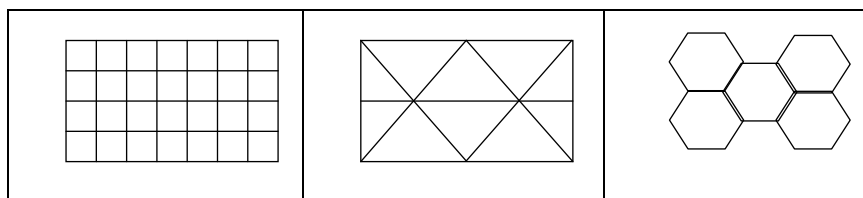


Рис. 3.1. Варианты конфигурации элементарных ячеек клеточного автомата

Варианты *поверхностной структуры* полигона, представленные на рис. 3.1, удобны при проведении моделирования поверхностных ФХП, не затрагивающих приповерхностные области объема структур.

Для моделирования ФХП, протекающих непосредственно в объеме материальных сред, используется *объемная структура* полигона клеточного автомата. Достоинством такой структуры является то обстоятельство, что при этом становится возможным одновременное моделирование как объемных, так и поверхностных процессов. Основная практическая трудность, возникающая при проведении моделирования объемных процессов методом клеточных автоматов, обусловлена необходимостью обеспечения большого объема оперативной памяти и быстродействия вычислительных средств (ввиду большого количества параллельно анализируемых ячеек в пределах одного шага эволюции системы).

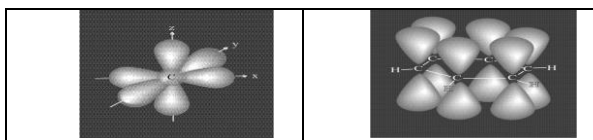


Рис. 3.2. Пример векторизирующего фактора, отражающего конфигурацию оболочек электронных орбиталей атомов [4]

В этой связи для уменьшения объема вычислительных операций зачастую используется *профильная структура* полигона моделирования (т.е. атомарный поперечный срез моделируемой наноструктуры). В этом случае имеет место замена трехмерной структуры на двумерную структуру, обладающую неизмеримо меньшим количеством индивидуальных атомных ячеек. Используя набор таких срезов, можно составить некоторое представление о распределении в пространстве атомов определенного типа. Однако

здесь уместно отметить, что к подобной замене следует подходить с известной осторожностью, поскольку при этом пренебрегается фактором взаимодействия атомов, расположенных в плоскости среза, с атомами, расположенными в соседних атомных плоскостях (срезах). На рис. 3.3 представлен пример практического использования профильной структуры при моделировании процесса термического окисления кремния.

В рассмотренном примере технологического процесса задействован следующий круг элементарных ФХП, протекающих по механизму термической активации:

- адсорбция молекул кислорода на поверхности кремневой пластины;
- десорбция молекул кислорода с поверхности кремневой пластины;
- диссоциация до атомарного состояния адсорбированных на поверхности кремния молекул кислорода;
- поверхностная диффузия молекул кислорода по поверхности кремневой пластины;
- объемная диффузия молекул (атомов) кислорода в кремневой пластине;
- химическое взаимодействие атомов кислорода с атомами кремния до состояния оксида SiO;
- химическое взаимодействие атомов кислорода с атомами оксида кремния (SiO) до состояния диоксида кремния SiO₂.

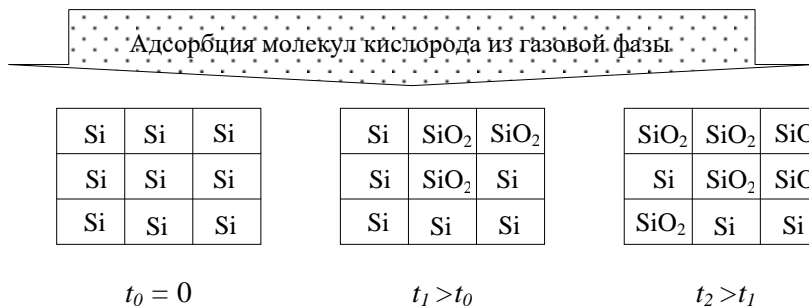


Рис. 3.3. Пример профильной структуры заполнения ячеек полигона

Приведенная выше расшифровка элементарных процессов преследует целью демонстрацию возможности комплексного моделирования достаточно широкой гаммы элементарных и разнородных ФХП (что, как правило, имеет место в реальной технологической практике [5]).

Большим достоинством профильной структуры полигона является возможность отображения в его рамках точечных и линейных дефектов кристаллической структуры материалов рабочих сред технологических процессов, оказывающих *существенное влияние на кинетику* протекания элементарных ФХП.

Проблема выбора оптимальной конфигурации полигона моделирования для методов клеточного автомата является далеко не тривиальной задачей, поскольку от этого фактора существенно зависит суммарный объем вычислительных операций, необходимый для реализации процесса моделирования эволюции систем. Для минимизации этого объема следует широко использовать различного рода идеализации физико-технических представлений об объекте моделирования и упрощающие анализ допущений о механизмах и кинетике протекания элементарных ФХП, составляющих основу производственных технологий.

3.3. Основные принципы временной дискретизации при моделировании процессов эволюции систем

На начальном этапе вычислительного эксперимента производится формирование полигона исходной топологической структуры объекта моделирования. В простейшем случае, а именно полигона поверхностного типа, полигон моделирования представляется в виде совокупности атомов определенного типа (пример графического отображения структуры в начальный момент времени представлен на рис. 3.4).

По условию постановки задачи считается, что атомы типов *A* и *B* могут совершать в процессе эволюции системы во времени:

- диффузионные перемещения по поверхности подложки (по механизму термической активации), благодаря наличию свободных соседних ячеек подложки;
- химическое взаимодействие между собой, приводящее к образованию устойчивых молекулярных комплексов, обладающих существенно большими (чем для индивидуальных атомов типа *A* и *B*) значениями энергии активации поверхностной диффузии;

- уход (или приход) с подложки ввиду наличия адсорбционно-десорбционного равновесия между подложкой и окружающей газовой средой, содержащей в своем составе атомы типа *A* и *B*.

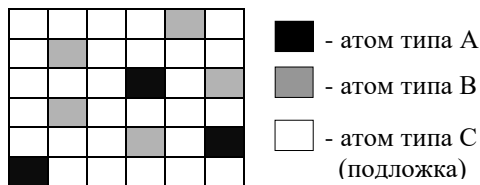


Рис. 3.4. Схематическое отображение полигона моделирования

Таким образом, можно заключить, что даже в первом приближении, при моделировании процесса эволюции системы возникает необходимость учета достаточно широкого спектра разнородных элементарных ФХП, обладающих *различными характеристическими временами* их реализации (прежде всего, в зависимости от значений энергий активации элементарных физико-химических процессов).

Процесс моделирования по методу клеточных автоматов производится во времени в режиме «шаг за шагом», через определенные, наперед заданные интервалы времени – *шаг временной дискретизации*. Ввиду существенного различия характеристических времен элементарных ФХП возникает проблема выбора оптимальной временной дискретизации, закладываемой при моделировании. Основная трудность, возникающая при выборе оптимального значения временной дискретизации, состоит в том, что необходимо выполнить требование о правомерности его использования как для всех возможных типов заполнения атомами (молекулами) индивидуальных ячеек полигона моделирования, так и для всего рассматриваемого спектра элементарных ФХП.

Атомы (молекулы), находящиеся в конденсированных средах (в рассматриваемом случае - ячейках), обладают колебательным движением относительно центра равновесия с частотой порядка $\nu = 10^{11} - 10^{12}$ ($10^9 - 10^{10}$) Гц. Каждое колебательное движение атома (молекулы) можно рассматривать в качестве «потенциальной попытки» реализовать тот или иной элементарный ФХП, которой

ставится в соответствие *определенная вероятность* наступления этого события (в случае детерминированного клеточного автомата эта вероятность равна единице). В этой связи представляется уместным и естественным использовать в качестве шага временной дискретизации параметр $\tau = 1/\nu$. Однако такой подход на пути преодоления трудностей оптимизации шага временной дискретизации представляется крайне проблематичным по следующим причинам:

- расхождение параметра τ для различных атомно-молекулярных объектов, расположенных в ячейках полигона моделирования, может быть весьма значительным: $\tau \approx 10^{-9} - 10^{-12}$;
- использование столь малых значений шага временной дискретизации приведет к неоправданно большому суммарному количеству шагов моделирования;
- в принципе отвергается любая возможность реализации ускоренных режимов моделирования (например, чтобы за один шаг моделирования произошло изменение состояния определенного количества ячеек полигона).

Для согласования вышеперечисленных моментов необходимо разработать общие принципы вычисления вероятностей реализации ФХП за определенный промежуток времени, превосходящий длительность, определяемую параметром τ для колебательного движения атомов (молекул). Для этого поступим следующим образом [6]. Обозначим посредством $\omega(t)$ вероятность события, что элементарный процесс может быть реализован за время t ($t \gg \tau$, где τ – период тепловых колебаний атома). Вероятность наступления противоположного события (процесс не реализуется) $\omega'(t)$ должна удовлетворять очевидному условию нормировки:

$$\omega(t) + \omega'(t) = 1. \quad (3.1)$$

Определим вид функции распределения для вероятности $\omega(t)$. Вероятность $\omega'(t+dt)$ события, что процесс не реализуется за промежуток времени $(t+dt)$, может быть представлена в виде (здесь учтено то обстоятельство, что оба случая нереализации процесса за время t и dt являются статистически независимыми событиями)

$$\omega'(t + dt) = \omega'(t) \cdot \omega'(dt). \quad (3.2)$$

В первом приближении, ввиду малости промежутка времени dt , вероятность $\omega'(dt)$ может быть выражена в виде линейной функции:

$$\omega'(dt) = 1 - a \cdot dt, \quad (3.3)$$

где a – константа, характерная для рассматриваемого процесса.

На основании выражений (3.2) и (3.3) имеем:

$$\omega'(t + dt) = \omega'(t) \cdot (1 - a \cdot dt). \quad (3.4)$$

Разлагая функцию $\omega'(t + dt)$ в степенной ряд по переменной dt и ограничиваясь линейным приближением, имеем:

$$\omega'(t + dt) = \omega'(t) + \frac{d\omega'(t)}{dt} \cdot dt. \quad (3.5)$$

Подставляя выражение (3.5) в выражение (3.4), получаем дифференциальное уравнение

$$d\omega'(t) = -a \cdot \omega'(t) \cdot dt. \quad (3.6)$$

Решением уравнения (3.6) является функция распределения вида

$$\omega'(t) = A \cdot \exp(-a \cdot t). \quad (3.7)$$

Для определения значения постоянной A воспользуемся условием, что вероятность реализации процесса за нулевой отрезок времени $\omega(0)$ равна нулю, а следовательно, $\omega'(0) = 1$ (согласно выражению (3.1)). Из этого следует, что постоянная A в выражении (3.7) равна единице, а выражение (3.7) имеет вид

$$\omega'(t) = \exp(-a \cdot t). \quad (3.8)$$

Для определения константы a , используемой в выражении (3.8), введем в рассмотрение для каждого элементарного ФХП понятия:

- «характеристическое время» элементарного процесса τ_0 ;
- «характеристическая вероятность» элементарного процесса ω_0 .

Взаимосвязь между параметрами τ_0 и ω_0 может быть установлена на основании аппарата статистической механики, в приближении, что элементарный ФХП является случайным процессом пуассоновского типа [7].

С учетом принятых понятий и выражения (3.8) имеем:

$$1 - \omega_0(\tau_0) = \exp(-a \cdot \tau_0). \quad (3.9)$$

Константа a определяется из выражения (3.9) в виде

$$a = \frac{\ln(1 - \omega_0)}{\tau_0}. \quad (3.10)$$

Подставляя a из выражения (3.10) в выражение (3.8), для вероятности события типа «нереализация процесса в течение интервала времени t » имеем:

$$\omega'(t) = \exp\left(\frac{t}{\tau_0} \cdot \ln(1 - \omega_0)\right). \quad (3.11)$$

Подставляя (3.11) в выражение (3.1), для искомой вероятности реализации процесса за интервал времени t имеем:

$$\omega(t) = 1 - (1 - \omega_0)^{t/\tau_0}. \quad (3.12)$$

Функция распределения (3.12) позволяет определить вероятность реализации рассматриваемого элементарного ФХП по истечении любого интервала времени t , в том числе намного превосходящего период атомных (молекулярных) колебаний объектов, находящихся в ячейках полигона моделирования.

3.4. Специфика моделирования процессов эволюции систем методами вероятностных клеточных автоматов

При анализе технологических процессов методами вычислительного эксперимента, реализуемого на основе ВКА, процесс эволюции систем во времени принято рассматривать в свете взаимодействия элементарных частиц (атомов, молекул), входящих в состав системы. Это взаимодействие прослеживается как на этапах их пространственных перемещений в системе (объемная и поверхностная диффузия, адсорбция и десорбция), так и на этапе их возможных атомно-молекулярных превращений (диссоциация, химический процесс).

Такая широта номенклатуры используемых в процессе моделирования элементарных ФХП неизбежно ставит вопрос о выборе достаточно универсальной методологии рассмотрения элементарных атомно-молекулярных процессов, протекающих в конденсированных средах. Подобная универсальность позволит, с одной стороны, существенно уменьшить трудности при анализе упомянутых разнородных ФХП, а с другой – минимизировать

общий объем вычислительных операций, используемых при проведении моделирования.

В свете вышеизложенных моментов при анализе элементарных атомно-молекулярных процессов предпочтительно использовать *энергетический подход*. Суть этого подхода применительно к задачам моделирования методом ВКА может быть отражена с помощью идеализированных энергетических диаграмм состояния атомно-молекулярных систем.

На рис. 3.5 представлена потенциальная диаграмма фрагмента полигона моделирования (три ячейки полигона поверхностной структуры) с указанием возможных типов протекания элементарных ФХП (стрелки наверху рисунка) при проведении очередного шага моделирования процесса эволюции системы (процессы адсорбции и десорбции микрочастиц из газовой фазы, расположенной над подложкой, исключены из рассмотрения).

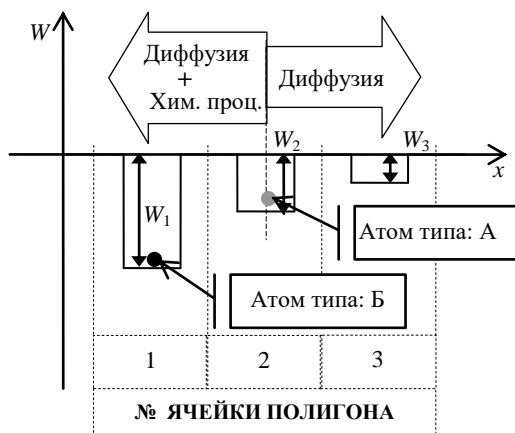


Рис. 3.5. Энергетическая диаграмма полигона моделирования в начальный момент времени

Не умаляя общности рассмотрения, предполагается, что элементарные атомно-молекулярные процессы протекают в системе по механизму *термической активации* атомов (молекул). При проведении анализа системы каждому возможному элементарному ФХП ставится в соответствие вполне определенное значение *энергии активации* элементарного процесса W_a (она равна глубине соответствующего потенциального ящика).

В приведенном примере в качестве ФХП, составляющих основу технологического процесса, фигурируют:

- поверхностная диффузия атомов типа A в плоскости подложки (при этом предусматривается возможность реализации различных вариантов направления движения атома: направо или налево);
- химическое взаимодействие между атомами типа A и B , с образованием относительно устойчивого или легколетучего (исходя из целевых установок технологии) молекулярного комплекса типа AB .

В начальный момент времени рассматриваемый атом типа A находится в ячейке № 2. Находясь в этой ячейке, атом A под воздействием фактора тепловой энергии (средняя тепловая энергия, приходящаяся на одну степень свободы движения атома, равна $(k \cdot T)/2$) испытывает колебательное движение с частотой $\nu_0 \approx 10^{12}$ Гц.

Каждое колебательное движение атома A можно рассматривать в качестве попытки выхода этого атома из потенциальной ямы ячейки № 2. Поскольку, как правило, энергия теплового движения $W_T \approx (k \cdot T)/2$ гораздо меньше высоты потенциального барьера W_2 (эта энергия отождествляется с энергией активации W_a процесса поверхностной диффузии), то частота удачных переходов ν_{\leftrightarrow} будет крайне малой величиной, равной:

$$\nu_{\leftrightarrow} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right), \quad (3.13)$$

где γ – стерический фактор процесса ($0 \leq \gamma \leq 1$), принимаемый в дальнейшем равным единице; $\exp\left(-\frac{W_2}{k \cdot T}\right)$ – вероятность того обстоятельства, что тепловая энергия атома A в момент попытки выхода из потенциальной ямы ячейки №2 *будет превосходить энергию* (высоту) *потенциального барьера* W_2 (подробнее этот момент рассмотрен в [8]).

Согласно рис. 3.5, атом A имеет *одинаковую вероятность перехода* как направо, так и налево, ввиду одинаковой высоты

потенциального барьера в этих направлениях движения (в общем случае энергии активации процессов поверхностной диффузии могут зависеть от направления движения атома). Ввиду *равных вероятностей переходов* выбор реализуемого варианта направления движения атома A производится по простой схеме бросания монеты (например, «орел» – движение направо; «решка» – движение налево).

При очередном шаге моделирования производится три действия:

- 1) «бросание монеты» – для выяснения направления движения атома A по механизму поверхностной диффузии;
- 2) принятие решения о наличии фактической возможности перемещения атома A , исходя из результатов анализа энергетических характеристик процесса перехода (методология анализа приведена ниже);
- 3) перемещение (или неперемещение) атома A в соседнюю ячейку полигона моделирования.

Если при очередном шаге моделирования атом A перемещается направо, то исходная энергетическая диаграмма (см. рис.3.5) трансформируется к виду, представленному на рис. 3.6. К характерным изменениям в исходной потенциальной диаграмме следует отнести:

- увеличение высоты атомного потенциального барьера в ячейке № 3 со значения W_3 до значения W_2 ;
- уменьшение высоты атомного потенциального барьера в ячейке № 2 со значения W_2 до значения W_3 .

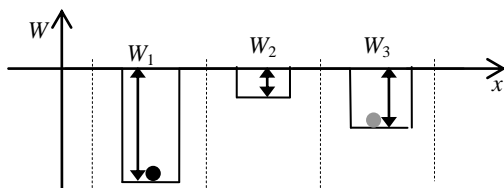


Рис. 3.6. Энергетическая диаграмма полигона после перехода атома A направо

Если при очередном шаге моделирования, атом A перемещается в обратном направлении (т.е. налево), то исходная энергетическая диаграмма (см. рис. 3.5) трансформируется к виду, представленному на рис. 3.7.

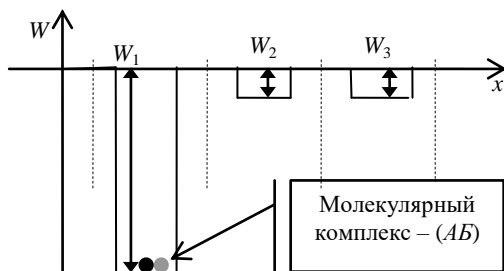


Рис. 3.7. Энергетическая диаграмма полигона после перехода атома A направо

Согласно рис. 3.7 следует, что перемещение атома A налево привело к существенному увеличению высоты потенциального ящика в ячейке полигона № 1. Это увеличение связано с образованием *устойчивого химического соединения (АВ)*, у которого вероятность перемещения в пределах полигона становится существенно меньше, чем у индивидуального атома A . Именно благодаря этому фактору в результате проведения технологических операций образуются достаточно *устойчивые структуры*, которые могут быть использованы при создании изделий.

3.5. Общие принципы построения вычислительных алгоритмов вероятностных клеточных автоматов

На рис. 3.8 представлена обобщенная структурно-логическая схема программного комплекса моделирования технологических процессов методом ВКА [9].

В блоке задания исходных данных производится задание характеристических параметров для каждого элементарного ФХП:

- энергии активации процесса (с учетом возможности протекания химических процессов по каталитическому механизму);
- частоты колебательного движения атомов (молекул) относительно положения равновесия;
- значения стерического фактора (в том числе с учетом возможного анизотропного характера взаимодействия атомов);
- правил приоритета вычислительных операций при параллельной реализации нескольких элементарных ФХП;
- факторов избирательности элементарных процессов (при наличии альтернативных возможностей).

Блок формирования исходного полигона моделирования предназначен для задания:

- геометрической (топологической) структуры полигона моделирования (и их комбинации при необходимости);
- параметров структурных точечных и (или) линейных дефектов кристаллической структуры рабочих сред;
- параметров автоматического формирования полигона, в соответствии с заданными начальными условиями и постановкой задачи моделирования.

В вычислительном блоке осуществляется комплекс необходимых вычислительных операций, отражающих процесс эволюции во времени объекта моделирования.

Представляется очевидным, что сложность создания необходимого для моделирования программного продукта находится в прямой зависимости от количества элементарных ФХП, учитываемых при моделировании. В этой связи при моделировании сложных (с точки зрения наличия широкого спектра элементарных ФХП) технологических процессов к вопросу выбора оптимальной номенклатуры ФХП рекомендуется подходить поэтапно (от простых систем к более сложным).

С точки зрения требований к унификации и обеспечения возможности дальнейшей трансформации программных средств для большего круга практических задач, представляется предпочтительной *модульная структура* построения вычислительного блока. В качестве стандартных модулей, как правило, используются:

- «модуль адсорбции» атомов рабочей среды из газовой (или жидкой) фазы;
- «модуль десорбции» атомов рабочей среды с поверхности подложки;
- «модуль поверхностной диффузии» атомов рабочих сред в пределах поверхности подложки;
- «модуль объемной диффузии» атомов рабочих сред (по междоузлиям и вакансиям);
- «модуль химических процессов» атомов рабочей среды между собой и (или) с атомами подложки.

Указанные модули составляют стандартный набор элементарных ФХП в большинстве программных средств. С помощью этого ограниченного набора модулей можно провести моделирование для достаточно широкого круга технологических процессов и объектов (см. примеры моделирования, приведенные в разделе 3.6).

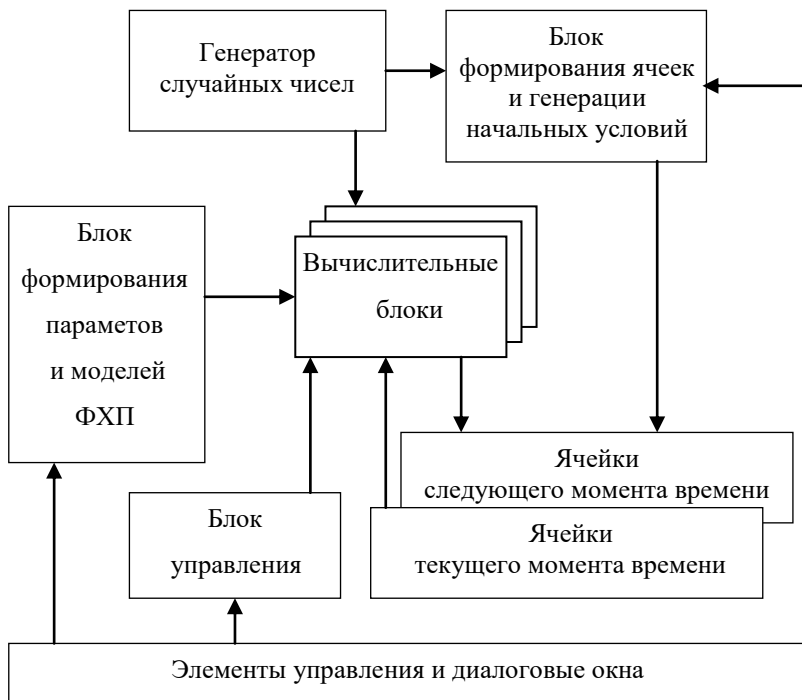


Рис. 3.8. Структурно-логическая схема программного комплекса [6]

Расширение номенклатуры модулей (сверх перечня, приведенного выше) может быть связано с необходимостью рассмотрения ФХП:

- протекающих не по термическому механизму активации атомов рабочих сред;
- связанных с образованием структурных дефектов непосредственно в процессе эволюции моделируемых систем;

- протекающих в условиях воздействия внешних силовых полей (электрических, магнитных, акустических и т.д.) или возмущающих факторов специфического типа (например, радиационного характера).

На рис. 3.9 – 3.11 представлены типовые схемы ряда алгоритмов для стандартных модулей (рисунки приведены по материалам дипломных работ студентов СГАУ: Коньгина С.Б (2002 г.); Козлова Д.А. (2009 г.)). Эти модули могут быть использованы как в автономном режиме, так и в их совокупном проявлении, адекватно отражающем специфику конкретного технологического процесса.

Представленные модули ни в коей мере не исчерпывают всего многообразия элементарных ФХП, используемых при проведении технологических процессов. Однако на их примере представляется удобным сформировать начальные представления о специфике моделирования методом ВКА, когда речь идет о постановке вычислительных экспериментов технологической направленности (в особенности в части анализа оптимальных режимов микро- или нанотехнологий).

Важно отметить то обстоятельство, что модульное представление методов ВКА способствует и открывает широкие возможности для неуклонного повышения номенклатуры используемых при моделировании элементарных ФХП.

Даже беглого взгляда на рис. 3.9 – 3.11 вполне достаточно, чтобы заметить существенную общность алгоритмов различных модулей с точки зрения фактора совпадения методологических принципов реализации рассмотренных индивидуальных модулей. Эта общность просматривается практически для всей совокупности модулей элементарных ФХП, используемых для реализации процесса моделирования микро- и нанотехнологий. Упомянутая общность обусловлена и тем обстоятельством, что во всех случаях анализ элементарных ФХП проводится с единой физической (энергетической) позиции.

Выбор альтернативных вариантов исходов (да – нет) при оценке возможности реализации элементарных ФХП производится следующим образом:

- Генератор случайных чисел (см. рис. 3.8) с наперед заданной функцией распределения случайных величин (равномерного, нормального или экспоненциального распределения) генерирует «случайное число» в диапазоне значений $(0 - 1)$. Этому случайному числу Q приписывается смысл «потенциально допустимой вероятности» протекания ФХП на данном временном шаге моделирования.

- На основании анализа температурных режимов технологических процессов (при термическом принципе активация ФХП), механизмов протекания элементарных ФХП и характеристических параметров атомов (молекул), входящих в состав рабочих сред, аналитическим путем определяются вероятности реализации ФХП для случая единичного колебательного движения атома.

- На основании данных предыдущего пункта определяется вероятность ω протекания элементарного ФХП за интервал времени, соответствующего единичному шагу временной дискретизации процесса моделирования.

- Производится проверка выполнения условия для вероятностных параметров Q и ω :

- а) если $Q \geq \omega$, то считается, что элементарный ФХП может быть успешно реализован на текущем шаге временной дискретизации;

- б) если $Q < \omega$, то считается, что на данном шаге временной дискретизации отсутствуют благоприятные условия для протекания элементарного ФХП и, следовательно, этот тип ФХП не может быть реализован на текущем шаге моделирования.

Важным моментом при генерировании случайных чисел Q является задание стартового значения Q_0 . Если для каждого вычислительного эксперимента задавать одинаковое значение параметра Q_0 , то процесс моделирования будет приводить к идентичным результатам (вследствие использования одинаковой последовательности «случайных чисел»). В этой связи для получения не повторяющихся результатов моделирования необходимо задавать для каждого нового вычислительного эксперимента свое значение параметра Q_0 .

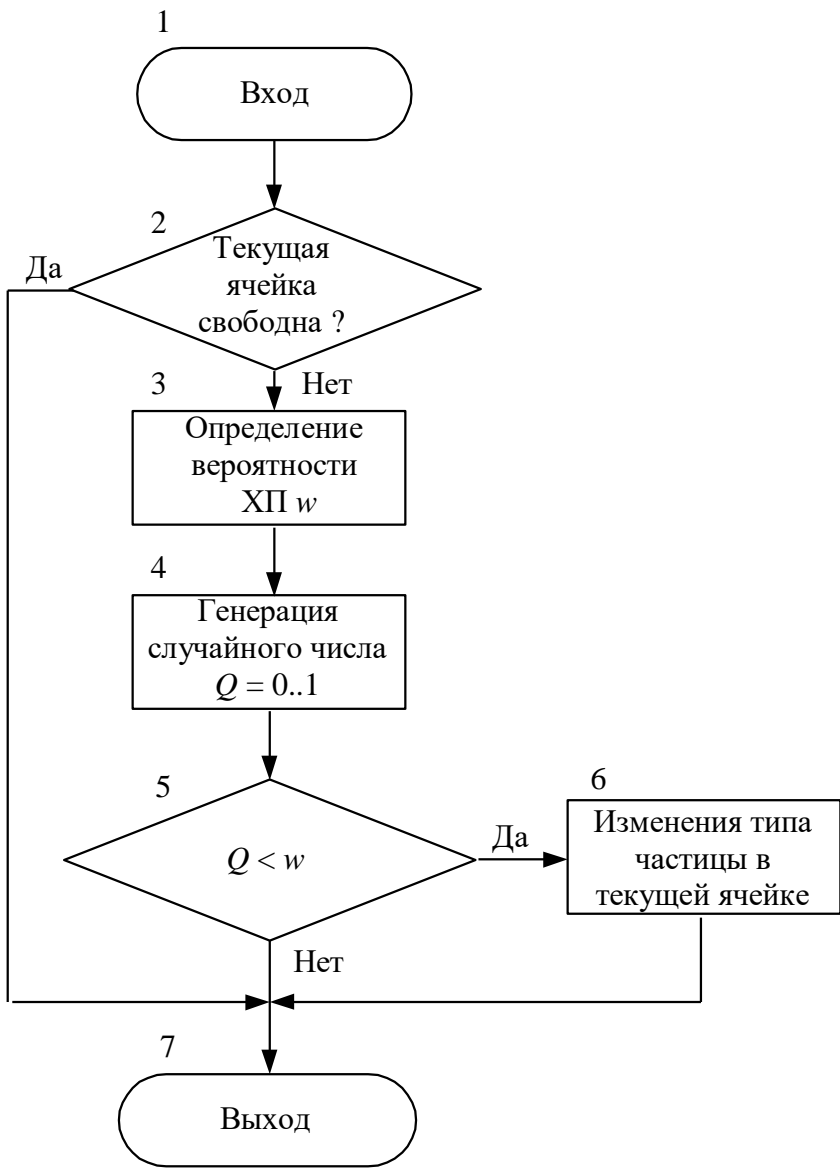


Рис.3.9. Типовая схема алгоритма блока «модуль химических процессов»

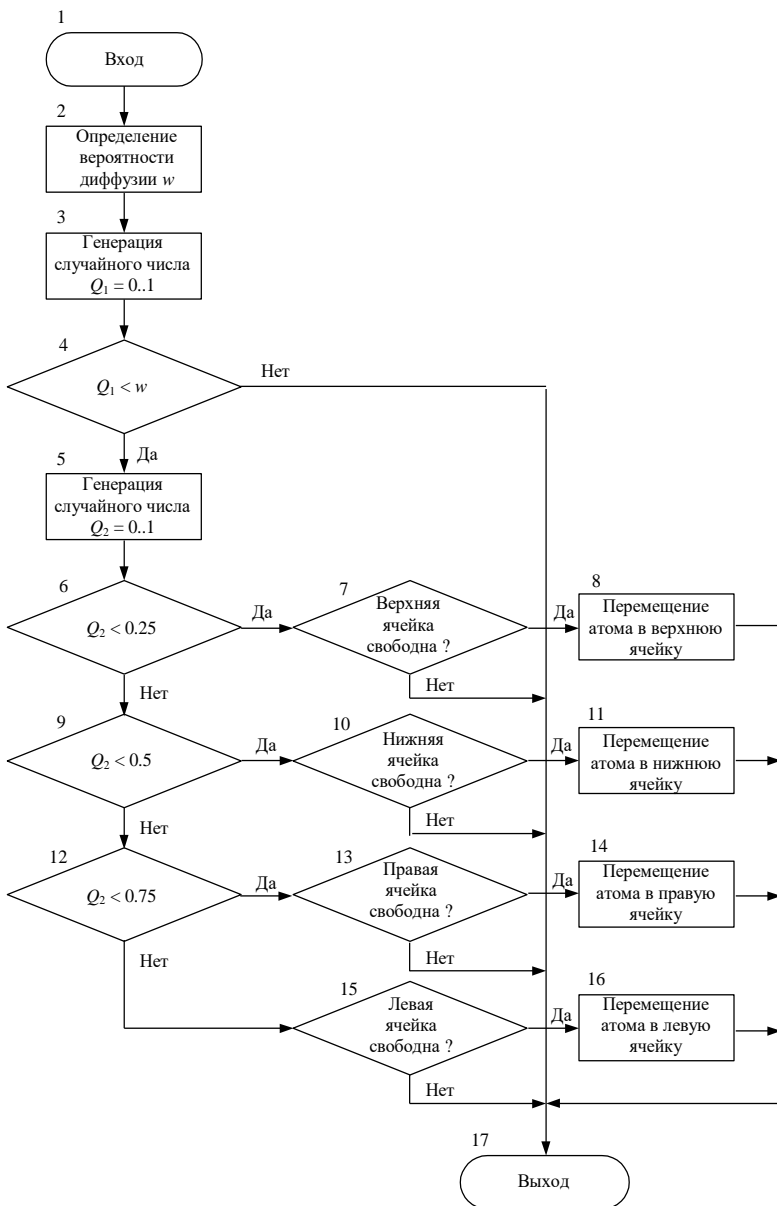


Рис.3.10. Типовая схема алгоритма блока «модуль объемной диффузии»

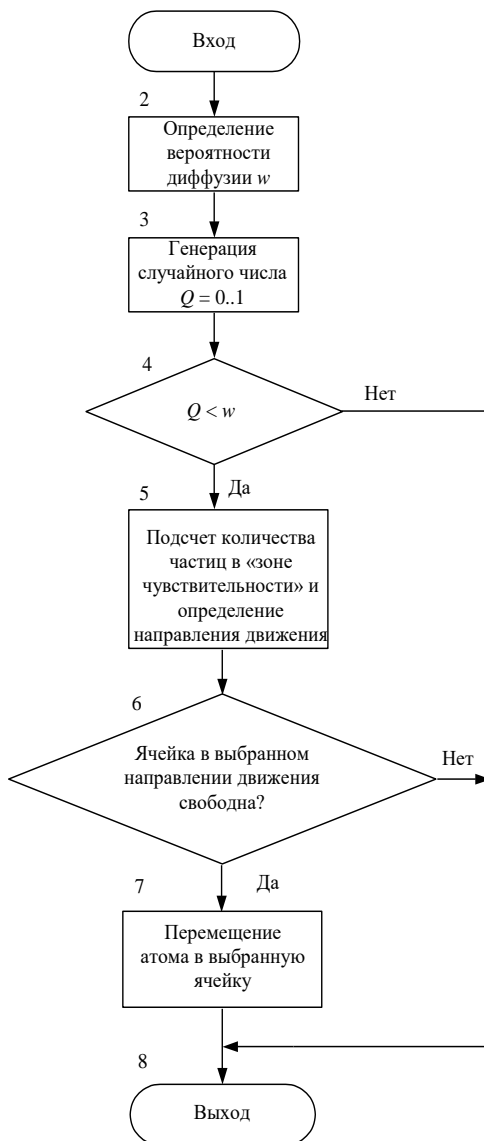


Рис. 3.11. Типовая схема алгоритма блока «модуль поверхностной диффузии»

В силу упомянутой выше общности индивидуальных алгоритмов, методологию работы всей совокупности индивидуальных модулей можно проиллюстрировать на примере реализации одного алгоритма - «модуля химических процессов» (см. рис. 3.9). Описание позиций рассматриваемого алгоритма представлено в табл. 3.1 (по материалам дипломной работы студента СГАУ Конигина С.Б (2002 г.).

Т а б л и ц а 3.1. Последовательность операций, выполняемых блоком алгоритма «модуль химического процесса»

№ операции	Расшифровка содержания элементарной операции <i>«модуль химического процесса»</i>
1	После передачи от блока управления запускающей команды блоку <i>«модуль химического процесса»</i> (символ №1) определяется: имеется ли в рассматриваемой ячейке полигона необходимый атом реагента (символ №2)
2	Если окажется, что данная ячейка полигона пуста (реагент отсутствует), то происходит выход из блока <i>«модуль химического процесса»</i> (символ №7)
3	Если в ячейке полигона имеется атом реагента, то с учетом факторов количества и типа соседних атомов определяется вероятность ω реализации химического процесса (для упрощения процедуры эти данные могут быть табулированы) (символ №3)
4	Генерируется случайное число Q в диапазоне значений от 0 до 1, на основании которого определяется, может ли быть реализован химический процесс на данном шаге моделирования (символ №4)
5	Производится сравнение численных значений параметров Q и ω (символ №4)
6	Производится проверка условия: а) если $Q < \omega$, то считается, что химический процесс не реализуется, и производится выход из блока (символ №7); б) если $Q \geq \omega$, то считается, что химический процесс реализуется
7	В ячейке полигона производится замена атома реагента на молекулу, появляющуюся в результате протекания химического процесса (символ №6)
8	Производится выход из блока <i>«модуль химического процесса»</i> (символ №7)

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что все представленные в табл. 3.1 позиции (реализующие логическую последовательность шагов моделирования) являются интуитивно «прозрачными», так как их восприятие не вызывает затруднений как с точки зрения физических представлений, так и с позиции «здорового смысла». Эта «прозрачность» методологии ВКА является существенным подспорьем при разработке новых модулей, для моделирования новых комплексных технологических процессов.

3.6. Примеры моделирования нанотехнологий методами вероятностных клеточных автоматов

Характерные примеры использования результатов моделирования методом ВКА для анализа технологических процессов представлены на рис. 3.12– 3.17 (рисунки подготовлены по материалам дипломных работ студентов СГАУ: Коныгина С.Б (2002 г.); Козлова Д.А. (2009 г.); Лачина М.А. (2009 г.)).

При проведении приведенных вычислительных экспериментов использованы полигоны различных типов:

- полигоны моделирования *поверхностного типа*: рис. 3.12 (№ 1,2); рис. 3.13 (№ 3); рис. 3.15 (№ 8); рис 3.17;
- полигоны моделирования *профильного типа*: рис. 3.13 (№ 4); рис. 3.14 (5,6); рис. 3.15 (№7); рис. 3.16; рис. 3.18.

Пример задания исходных данных (номенклатура и численные значения вероятностей реализации используемых процессов) для проведения моделирования комплексных ФХП (см. рис. 3.12 – 3.15) представлен в табл. 3.2.

В результатах моделирования (рис.3.12 –3.16) отражен фактор комплексного проявления (от четырех до восьми) элементарных ФХП [10]. Здесь уместно напомнить, что метод ВКА не накладывает никаких ограничений на предельно допустимое количество модулей элементарных ФХП, составляющих основу нанотехнологий. Эти ограничения следуют скорее из технических возможностей используемых вычислительных средств (объема оперативной памяти, быстродействия). Именно с учетом ограничений этого характера в рассмотренных примерах вычислительных экспериментов использованы относительно малые полигоны моделирования. Тем не менее, несмотря на упомянутую выше ограниченность размера полигонов моделирования, результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют отразить

основные характерные моменты и специфику кинетики протекания как элементарных ФХП, так и технологических процессов в целом.

Т а б л и ц а 3.2. Унифицированный перечень физико-химических факторов при моделировании и вероятностей их проявления (процесс «Термически инициированное кластерообразование»)

№ п/п	Физико-химический фактор	Вероятность
1	АЧП – адсорбция из газовой фазы микрочастицы на чистую поверхность подложки	0,01
2	ААМ – адсорбция микрочастицы на другую адсорбированную микрочастицу	0
3	АХК – адсорбция на химический комплекс «поверхность-молекула»	0
4	ДЧП – десорбция микрочастицы с поверхности подложки в газовую фазу	0,005
5	ДАМ – десорбция микрочастицы с адсорбированной молекулы в газовую фазу	0
6	ДХК – десорбция с химического комплекса «поверхность – молекула»	0
7	ПХП – прямой химический процесс молекула+поверхность=комплекс	0,01
8	ОХП – обратный химический процесс комплекс «молекула-поверхность подложки»	0,005
9	ПДП – процесс поверхностной диффузии микрочастицы (по чистой поверхности подложки)	0.01
10	ОДП – процесс объемной диффузии микрочастицы (по междоузлиям или вакансиям)	0
11	РВМ – радиационное возбуждение микрочастицы от внешнего возмущающего источника	0,05
12	ДВМ – десорбция возбужденной молекулы с поверхности подложки	0,9
13	ИВМ – излучение кванта электромагнитного излучения возбужденной молекулой	0

№ п/п	Физико-химический фактор	Вероятность
14	ПДВ – поверхностная диффузия возбужденной молекулы	0,1
15	ОДВ – объемная диффузия в материале возбужденной молекулы	0
16	ПХВ – прямой химический процесс возбужденной молекулы	0
17	ОХВ – обратный химический процесс возбужденного комплекса	0
18	ПВС – передача возбужденного состояния соседней молекуле	0
19	ВХП – взаимный химический процесс (с адсорбированной микрочастицей)	0
20	ОВХ – обратный взаимный химический процесс (с адсорбированной микрочастицей)	0
21	ВХР – взаимный химический процесс при радиационном возбуждении	0
22	ОВХР – обратный взаимный химический процесс при радиационном возбуждении	0

Примечание: в правом столбце таблицы приведены значения вероятностей протекания элементарных ФХП, которые учтены при проведении вычислительного эксперимента: «Термически иницированное кластерообразование».

Следует отметить, что с помощью моделирования методом ВКА представляется возможным отследить влияние на кинетику протекания элементарных ФХП (и технологии в целом) ряда тонких эффектов, в частности структурных нарушений точечного и линейного типа, имеющих, как правило, в монокристаллах, широко используемых в электронной промышленности. Ряд примеров такого влияния структурных дефектов на специфику протекания технологических процессов представлен на рис. 3.18. На рисунке отражен процесс термического окисления кремния в условиях транспорта атомов кислорода из газовой фазы (по материалам дипломной работы студента СГАУ Лачина М.А. (2009 г.)). Физический аспект подобного влияния состоит в том, что

наличие дислокаций линейного типа существенно увеличивает интенсивность процесса транспорта атомов кислорода в объеме кремния. В результате этого в объеме кремния появляются нежелательные, достаточно протяженные локальные области оксида кремния.

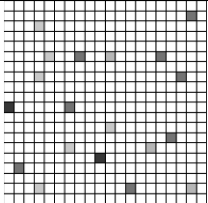
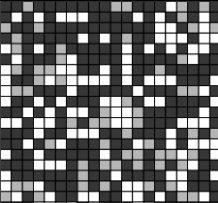
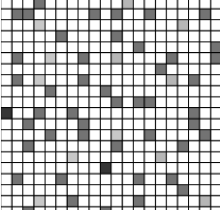
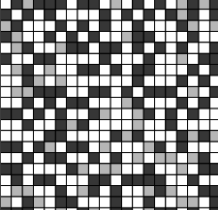
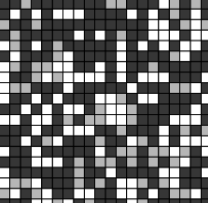
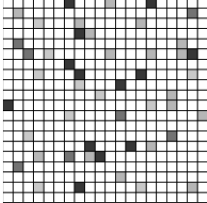
РАДИАЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ	РАДИАЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ
	
Вид полигона через 50 шагов	Вид полигона в начальный момент
	
Вид полигона через 500 шагов	Вид полигона через 100 шагов
	
Вид полигона через 10000 шагов	Вид полигона через 2000 шагов
<p><i>Цветовые обозначения:</i> чистая поверхность подложки – □ ; адсорбированная молекула – ■ химическое соединение типа «молекула-поверхность» ■</p>	

Рис. 3.12. Результаты вычислительных экспериментов № 1, 2

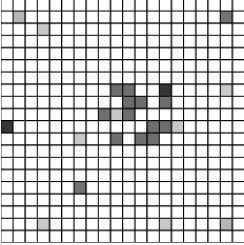
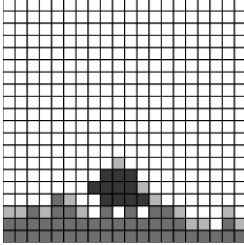
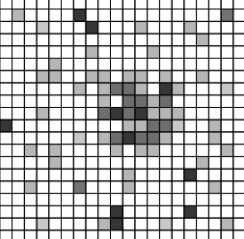
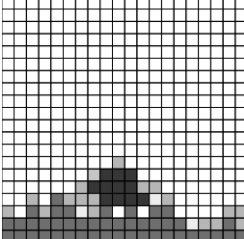
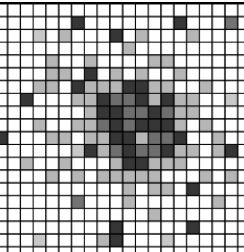
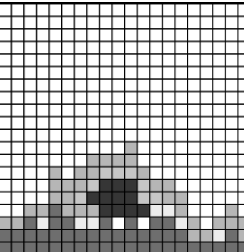
ИНИЦИИРОВАННОЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ	ИНИЦИИРОВАННОЕ ОБЪЕМНОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ
	
Вид полигона через 50 шагов	Вид полигона через 10 шагов
	
Вид полигона через 100 шагов	Вид полигона через 50 шагов
	
Вид полигона через 1000 шагов	Вид полигона через 300 шагов
<p><i>Цветовые обозначения:</i> чистая поверхность подложки – □ ; адсорбированная молекула – ■ ; химическое соединение типа «молекула-поверхность» – ■ ; молекула кластерообразования – ■</p>	<p><i>Цветовые обозначения:</i> чистая поверхность подложки – ■ ; адсорбированная молекула – ■ ; химическое соединение типа «молекула-поверхность» – ■ ; молекула инициатора – ■</p>

Рис. 3.13. Результаты вычислительных экспериментов № 3, 4

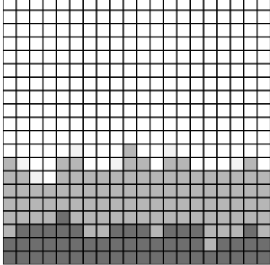
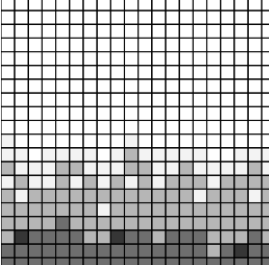
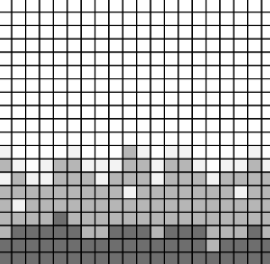
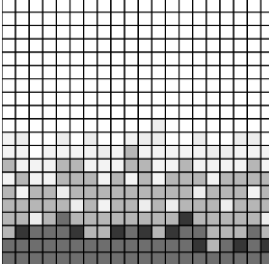
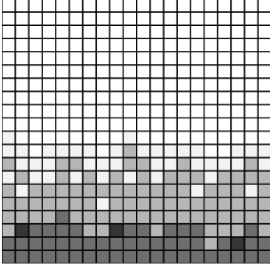
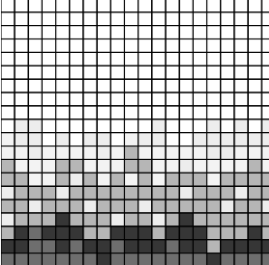
ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (низкая температура)	ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (высокая температура)
	
Вид полигона через 50 шагов	Вид полигона в начальный момент
	
Вид полигона через 200 шагов	Вид полигона через 100 шагов
	
Вид полигона через 1000 шагов	Вид полигона через 1000 шагов
<p><i>Цветовые обозначения:</i> атом на поверхности подложки – ■; атом химического покрытия – □; атом инициатора реакции – ◻; соединение «инициатор-подложка» – ◼</p>	

Рис. 3.14. Результаты вычислительных экспериментов № 5, 6

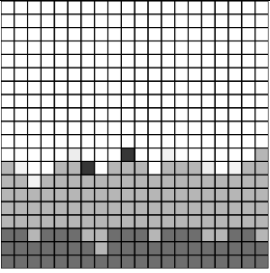
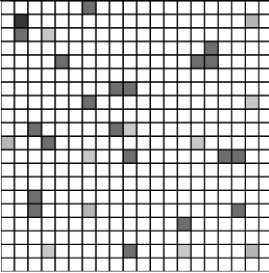
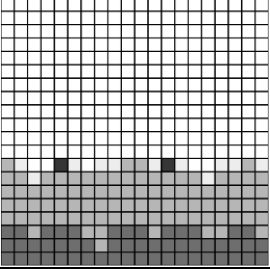
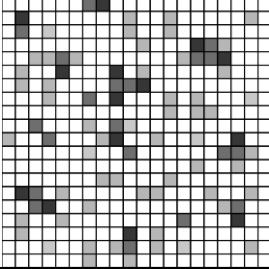
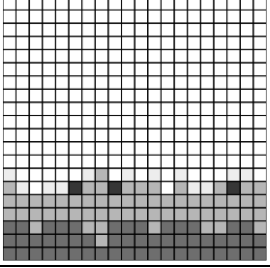
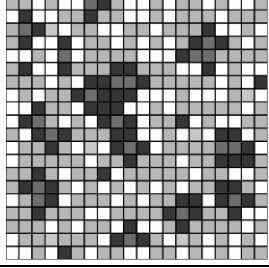
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ	ПОВЕРХНОСТНЫЙ КАТАЛИЗ (низкая температура)
	
Вид полигона через 50 шагов	Вид полигона через 50 шагов
	
Вид полигона через 200 шагов	Вид полигона через 300 шагов
	
Вид полигона через 1000 шагов	Вид полигона через 1000 шагов
<p><i>Цветовые обозначения:</i> атом подложки – ■; атом покрытия – ■; атом хим. активного вещества – ■; летучее химическое соединение – ■</p>	

Рис. 3.15. Результаты вычислительных экспериментов № 7, 8

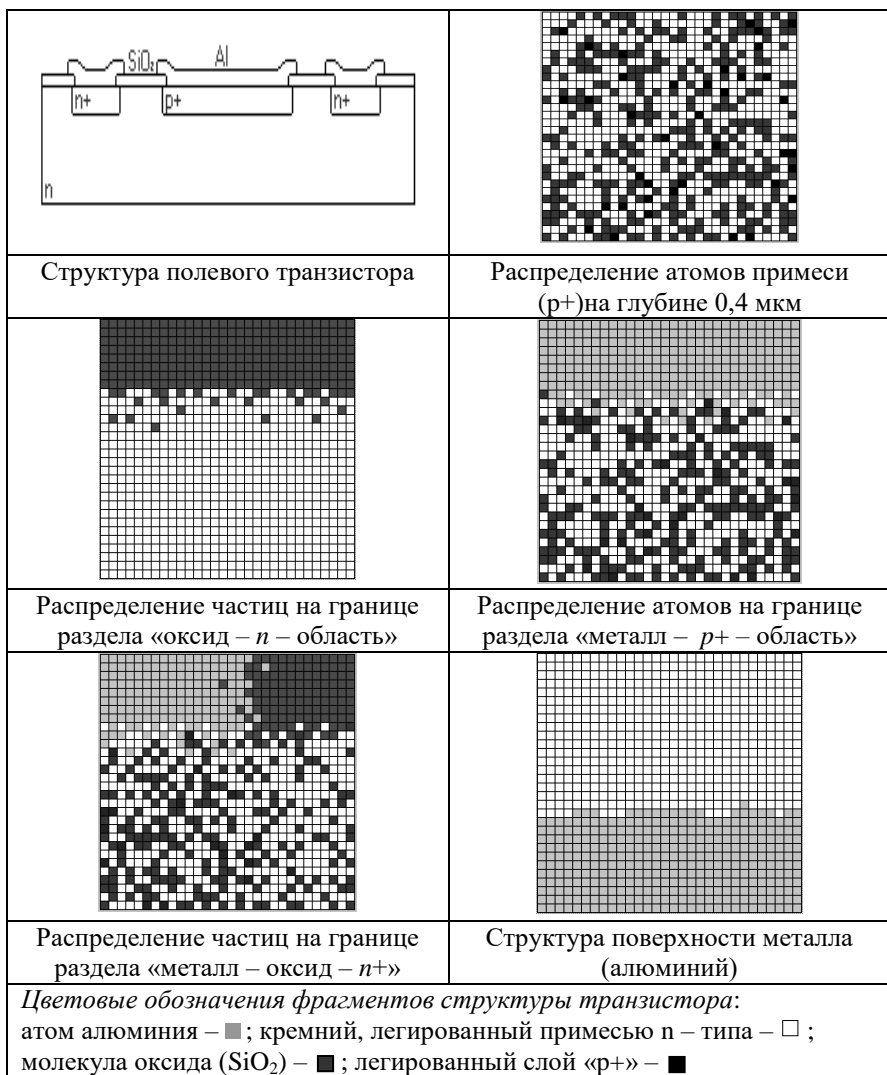


Рис. 3.16. Моделирование технологических процессов создания полевого транзистора

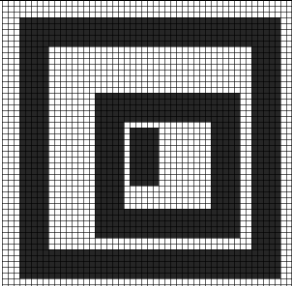
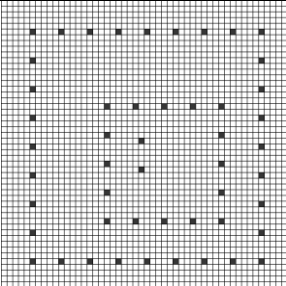

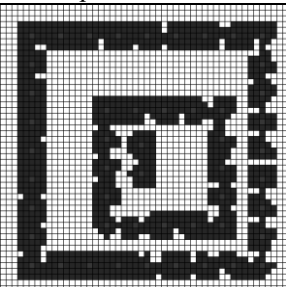

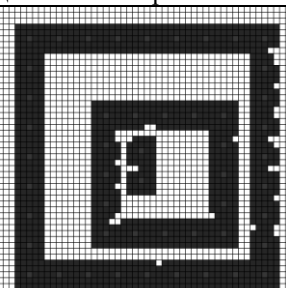
	
Требуемая наноструктура (проект)	Установка реперных атомов на поверхности подложки
	
Поверхностная концентрация атомов 50%. Вероятность адсорбции – 0,2	
Вид полигона через 500 шагов	Вид полигона через 1200 шагов
	
Поверхностная концентрация атомов 50%. Вероятность адсорбции – 0,5	
Вид полигона через 1200 шагов	Вид полигона через 3000 шагов
<i>Цветовые обозначения:</i> атом подложки – □ ; реперный атом – ■ ; атом рабочего вещества – ■	

Рис. 3.17. Моделирование технологических процессов атомной самосборки наноструктур

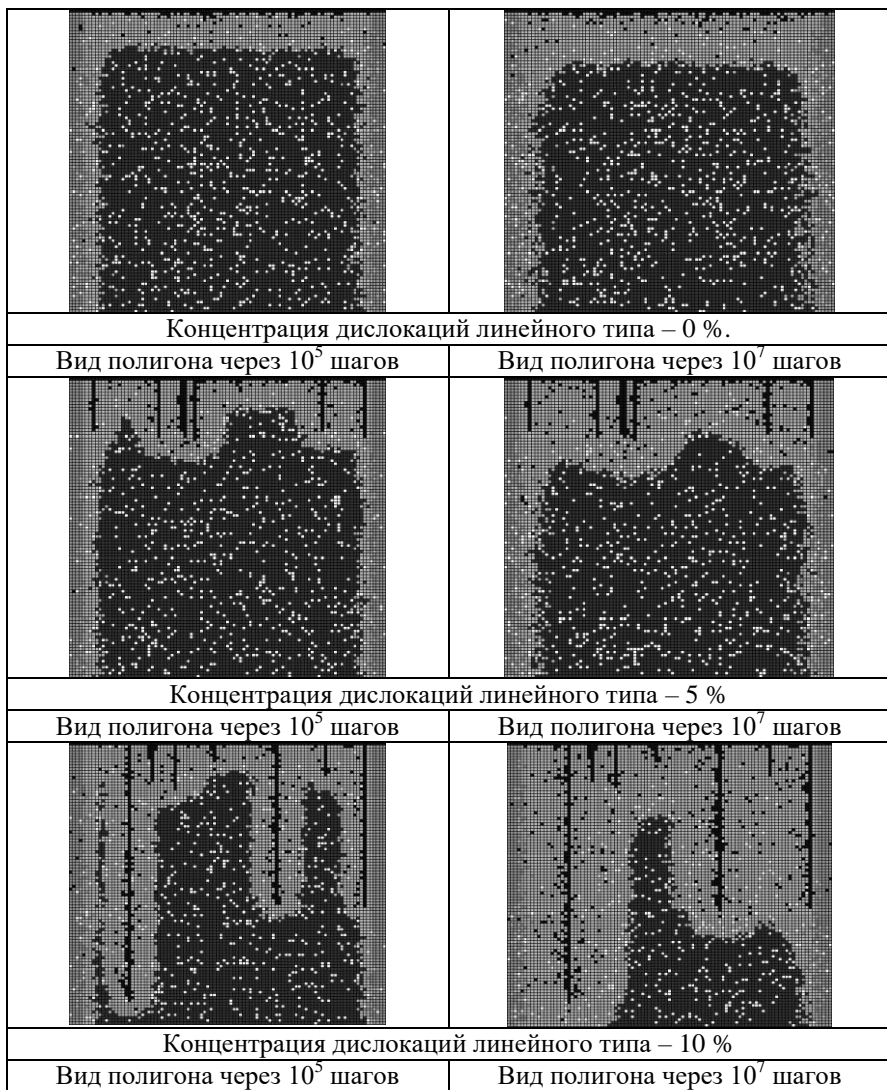


Рис. 3.18. Моделирование технологического процесса термического окисления кремния

К несомненному достоинству всех представленных выше результатов компьютерного моделирования методом ВКА следует отнести их наглядность при графическом отображении конечных результатов моделирования (в особенности, когда атомы (молекулы) различного типа представлены в цветовой гамме). Также наглядно просматривается фактор влияния на технологические процессы различных проявлений флуктуационной природы. Последнее обстоятельство становится тем заметнее, чем:

- больше температура рабочих (технологических) сред, используемых для создания наноструктур;
- меньше энергия активации элементарных физико-химических процессов, протекающих в рабочих средах.

Самостоятельный интерес представляют достаточно удачные попытки моделирования режимов специфических технологических процессов, реализующих процесс атомной самосборки наноструктур (см. рис. 3.17). Реализация процесса моделирования методом ВКА процесса атомной самосборки предполагает проведение следующих этапов:

- выбор механизмов и физических параметров процесса адсорбции (десорбции) атомов рабочего вещества на поверхность подложки (из банка исходных данных программных средств);
- выбор механизмов и специфики процессов химического взаимодействия реперных атомов с атомами рабочего вещества (из банка исходных данных программных средств);
- расстановка на поверхности подложки достаточно ограниченного количества реперных атомов (места расположения реперных атомов должны отражать топологию реализуемой наноструктуры);
- транспорт (в импульсном или непрерывном режиме) атомов рабочего вещества на поверхность подложки, которые в дальнейшем формируют требуемую топологию наноструктуры в режиме атомной самосборки;
- двумерная поверхностная диффузия атомов рабочего вещества в плоскости поверхности подложки (по механизму термической активации процесса атомной миграции);
- химическое взаимодействие реперных атомов с атомами рабочего вещества (с целью образования устойчивых, относительно

нежелательного процесса поверхностной миграции димеров, молекулярных комплексов);

- химическое взаимодействие образовавшихся молекулярных комплексов (димеров, тримеров и т.д.) с подходящими к ним атомами рабочего вещества;

- отображение полигона моделирования технологического процесса создания наноструктуры (с целью обеспечения наглядности конечных результатов желательно использовать цветовую гамму для отображения каждого типа атома рабочих сред технологического процесса).

Важными аспектами такого принципа практической реализации технологии процесса атомной самосборки является обеспечение:

- высокой точности установки реперных атомов на поверхности подложки (например, с помощью известных методов, основанных на технике атомно-силовой микроскопии);

- избирательного характера химического взаимодействия реперных атомов с атомами рабочего вещества (желательно на протяженностях, достигающих нескольких межатомных расстояний).

Следует отметить, что промышленное освоение технологии атомной самосборки открывает широкие горизонты в направлении создания большого круга перспективных оригинальных функциональных устройств наноинженерии, и, прежде всего, квантовых вычислительных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время просматривается две тенденции в направлении становления нанотехнологий:

1. Модернизация существующих методов традиционных микротехнологий с целью повышения их разрешающей способности до уровня технических требований, предъявляемых к устройствам нанотехнологии;

2. Разработка принципиально новых методов обработки материалов и конструирования технических устройств, основанных как на достижениях современной научно-технической практики, так и ряда смежных областей научного знания (биология, синергетика, супрамолекулярная химия и ряд других направлений).

По первому направлению развития нанотехнологий основные усилия сконцентрированы в области совершенствования распространенных в настоящее время *планарных технологий*, широко используемых при создании современных твердотельных устройств микроэлектроники, выполненной на полупроводниковой материальной базе. Здесь в первую очередь необходимо выделить устройства вычислительной техники, для которых в настоящее время при обработке конструкционных материалов уверенно (на промышленном уровне) достигнута (для ряда фрагментов гетероструктур) разрешающая способность порядка 0,05 – 0,1 мкм (50 – 100 нм).

Генеральным направлением на пути дальнейшего совершенствования озвученных выше микротехнологий (используемых в промышленных масштабах) является освоение рентгеновского диапазона электромагнитных волн при проведении литографических процессов. В более далекой перспективе речь идет об освоении еще более коротковолнового диапазона электромагнитных волн, генерируемых с помощью современных устройств ядерной техники (ускорителей). По этому поводу необходимо сделать следующие замечания практического характера:

- с одной стороны, использование столь коротких электромагнитных волн действительно способно обеспечить (по оптическим соображениям) существенное уменьшение локального объема обработки конструкционных материалов до уровня порядка 0.1 – 1 нм;

- с другой стороны, представляется достаточно проблематичным вопрос обеспечения избирательного характера при реализации элементарного ФХП необходимого типа. Это обстоятельство обусловлено чрезвычайно высоким энергетическим содержанием этих коротких волн (более $10 - 10^5$ эВ) по сравнению с типичными значениями энергии активации элементарных ФХП ($0,5 - 5$ эВ), используемых в технологической практике.

В свете вышеизложенного можно заключить, что перспектива становления нанотехнологий по пути модернизации современных микротехнологий представляется необходимой и целесообразной, когда речь идет о достижении разрешающей способности (при обработке конструкционных материалов и структур в целом) порядка нескольких нанометров.

Второе направление становления нанотехнологий (основанное на использовании новых принципов и методов обработки конструкционных материалов) просматривается лишь в контурном виде. Если принять во внимание тот факт, что глобальной целевой установкой развития наноинженерии является создание *устройств атомно-молекулярного масштаба*, то это обстоятельство предполагает *адекватный подход* к формированию требований к возможностям нанотехнологий. В этом случае сразу же следует признать, что известные методы обработки материалов, основанные (в той или иной мере) на макроскопических принципах, априори представляются непригодными для реализации оговоренной целевой установки.

Представляется очевидным, что промышленное освоение изделий атомно-молекулярного масштаба предполагает адекватный переход к освоению таких технологических операций, которые способны обеспечить процесс манипулирования с *индивидуальными атомами* (молекулами) рабочих (технологических) сред. В этой связи возникает вопрос: не противоречит ли этот путь становления нанотехнологий известным ограничениям квантово-механического характера (имеется в виду соотношение неопределенностей Гейзенберга)? Сегодня, исходя из успешных попыток создания ряда структур с атомным уровнем разрешения, на этот вопрос можно ответить – *не противоречит!* Этот положительный, для перспектив развития нанотехнологий в целом ответ вселяет известный оптимизм при рассмотрении вопроса о возможности промышленного освоения *технологии атомной сборки* изделий.

Важным аспектом в становлении технологии атомной сборки изделий является наличие в настоящее время достаточно развитых в теоретическом и экспериментальном плане методов и аппаратных средств атомно-силовых технологий, нашедших весьма широкое распространение в современной микроскопии наноразмерного разрешения. Фактор доступности для широкого круга исследователей научно-технического профиля упомянутых атомно-силовых технологий и аппаратных средств позволяет предположить, что первые лабораторные образцы функциональных устройств атомно-молекулярного масштаба могут появиться в ближайшей перспективе.

На сегодняшний день в качестве флага развития нанотехнологий выступает электронная промышленность. Заинтересованность этой отрасли в нанотехнологиях обусловлена тем обстоятельством, что использование этих технологий в практике создания вычислительных устройств позволит существенно повысить тактико-технические характеристики этих изделий, а именно:

- степень интеграции элементов в единице объема физических сред, реализующих вычислительные процессы (до уровня $10^{16} - 10^{18}$ элемент/см³);
- быстрое действие элементарных вычислительных операций путем сокращения протяженности элементов коммутации (в традиционных устройствах до уровня $10^{13} - 10^{15}$ операций/сек) или использования эффектов квантового параллелизма (в квантовых компьютерах до уровня 10^{20} операций/сек);
- расширение спектра практических задач, решаемых методами вычислительного эксперимента.

Освоение нанотехнологий способствует не только уменьшению размеров известных технических устройств, а создает предпосылки к разработке ряда специфических устройств, близких по своему функциональному назначению и конструктивному исполнению к природным (биологическим) объектам (в случае микротехнологий о такой близости не приходилось говорить ввиду существенного различия как технологических, так и функциональных принципов).

С этой позиции можно отметить, что нанотехнологии вызывают интерес у широкого круга специалистов различной отраслевой направленности, поскольку с их помощью представляется

возможным «конструировать» на атомно-молекулярном уровне ряд новых прорывных изделий:

В медико-биологической отрасли:

- лекарственные средства, обладающие селективным механизмом взаимодействия с определенными органами человека и их транспортом, в соответствии со спецификой патологии;
- «биологические чипы», для целей мониторинга и диагностики состояния здоровья человека;
- «биологические нанороботы», для целей операбельного лечения болезней (выступающих в качестве альтернативы современной традиционной хирургии).

В химической и нефтехимической отрасли:

- устойчивые нанодисперсные среды (коллоиды, гели, золи) на органической и неорганической основе;
- молекулярные мембраны (атомно-молекулярное сито), для селективного разделения многокомпонентных сред;
- наноразмерные каталитические среды, для целей снижения энергоемкости и повышения эффективности современных химических производств и экологического назначения;
- искусственные атомно-молекулярные структуры, организованные по принципам супрамолекулярной химии.

В отрасли конструкционного материаловедения:

- нанокompозитные конструкционные материалы, позволяющие на порядок повысить статическую и динамическую прочность элементов конструкций;
- порошковая металлургия на основе нанодисперсных металлических порошков, позволяющая существенно снизить трудо- и энергоемкость технологических процессов;
- адаптивное управление (на основании управляемой анизотропии материалов) прочностными параметрами элементов конструкций.

В отрасли информационно-измерительной техники:

- квантовые вычислительные среды, основанные на принципах когерентной фазовой суперпозиции и перепутывания индивидуальных квантовых состояний;
- информационные сенсоры наноразмерного масштаба для весьма широкого круга технических параметров (производственно-технологической и эксплуатационной направленности);

- *«технологические нанороботы»*, способные реализовать принципы технологии атомной сборки изделий (как альтернатива современных материало- и энергоемких технологических аппаратных средств).

Приведенный перечень направлений свидетельствует о чрезвычайно больших возможностях использования на практике нанотехнологий уже на современном этапе развития становления отрасли «Наноинженерия».

Такая широта охвата объектов (потенциальных изделий) предполагает использование адекватных по своей универсальности методов анализа нанотехнологий и наноразмерных структур. Подобная постановка вопроса тем более уместна, если учесть тот факт, что традиционные (макроскопические) методы анализа весьма ограничены в своих возможностях, когда речь идет о нанотехнологиях и наноразмерных структурах.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Задачи и упражнения к разделу №1

Задание № 1.1. Наноразмерная структура поверхностного типа должна содержать в своем составе n атомов определенного типа, которые должны быть расположены на N поверхностных посадочных (атомных) местах всего лишь одним единственным образом (только в этом случае «изделие» обладает необходимым функциональным качеством).

Отсутствие (как таковой) технологии укладки единичного атома на определенное место в пределах наноструктуры (что имеет место, условно говоря, при использовании «случайной технологии») приводит к существенному снижению вероятности выхода годных изделий P . Определить значение вероятности выхода годных изделий $P(n, N)$ при использовании «случайной технологии» создания изделия. Полученные результаты (рассматриваемые в их совокупности) позволяют оценить взаимосвязь сложности изделия с технологическими возможностями создания наноструктур.

n	N – количество посадочных атомных ячеек			
	10	20	50	100
1	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
2	№ 5	№.6	№ 7	№ 8
5	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12
10	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16
20	-	№ 17	№ 18	№ 19
50	-	-	№ 20	№ 21
90	-	-	-	№ 22
99	-	-	-	№ 23

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 1.2. Наличие в наноструктуре (кристаллического типа) фактора упорядоченности приводит к уменьшению ее физической энтропии. С этой точки зрения процесс образования в структуре атомных дефектов (например, вакансий) удовлетворяет всеобщему физическому принципу «возрастания энтропии систем» со временем.

С другой стороны, образование подобных дефектов приводит к увеличению внутренней энергии системы, что противоречит всеобщему физическому принципу «минимума энергии системы».

Таким образом «природа» вынуждена идти на некоторый компромисс в части допущения определенной *равновесной концентрации* атомных дефектов в кристаллических структурах, что находится в согласии с «принципом минимума свободной энергии в системе».

Определить равновесную концентрацию атомных дефектов в кристаллической структуре, если известны ее температура T и энергия активации процесса образования в кристаллической структуре единичного атомного дефекта W_a . Эта информация представляет интерес с точки зрения установления предельно допустимых требований к качественным аспектам проведения технологических процессов.

T , К	W_a – энергия активации дефектообразования, эВ			
	0.1	0.5	1.0	2.0
10	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
50	№ 5	№.6	№ 7	№ 8
100	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12
300	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16
600	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
900	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24
1200	№ 25	№ 26	№ 27	№ 28

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 1.3. Имеется рабочая (технологическая) среда, содержащая в своем составе совокупность атомов (в равном представительстве) типов: A, B, C, D, E .

Фактор наличия технологии (как таковой) позволяет избирательно отбирать из рабочей среды атом определенного типа и устанавливать его в нужном месте (атомная ячейка) в пределах физического объема создаваемой наноструктуры. Следует отметить, что при «случайной технологии» создания изделия вероятности P_i расстановки индивидуальных атомов $\{A, B, C, D, E\}$ становятся одинаковыми, что практически исключает возможность создания упорядоченной структуры с заданной конфигурацией расположения атомов, т.е. изделия.

Определить термодинамическую энтропию S (выступающую в качестве показателя неопределенности технологического процесса) установки единичного атома при известных значениях вероятностей P_i (условно примем, что атомом необходимого типа является атом типа A из совокупности $\{A, B, C, D, E\}$).

№ варианта	P_i – вероятность расстановки атома данного типа				
	A	B	C	D	E
1	1	0	0	0	0
2	0,9	0,025	0,025	0,025	0,025
3	0,8	0,05	0,05	0,05	0,05
4	0,7	0,1	0,1	0,05	0,05
5	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1
6	0,5	0,2	0,2	0,05	0,05
7	0,4	0,15	0,15	0,15	0,15
8	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Примечания:

а) $S = k \cdot H$, где H – информационная энтропия процесса размещения единичного атома в атомную ячейку наноструктуры, равная:

$$H = - \sum_{i=1}^5 P_i \cdot \ln P_i$$
 (для рассматриваемого случая совокупности атомов $\{A, B, C, D, E\}$): $n = 5$);

б) обратить внимание на появление экстремума неопределенности технологии (по результатам варианта № 9).

Задание № 1.4. Индивидуальный атом кристаллической структуры, обладая энергией теплового движения (в среднем $(k \cdot T)/2$ на каждую степень свободы колебательного, вращательного и поступательного, если оно есть, движения), совершает колебательное движение с частотой ν_0 относительно положения равновесия, соответствующего минимуму потенциальной энергии.

Каждое такое колебательное движение можно рассматривать в качестве попытки атома переместиться в соседнее положение равновесия. Эта попытка может быть удачной, если в момент

перехода атом обладает энергией, превосходящей энергию активации объемной диффузии W_a .

Зная температуру кристаллической структуры T и параметр W_a , оценить, на какое максимальное расстояние может переместиться атом за промежуток времени $t = 1$ с. Эта информация может оказаться полезной для определения интенсивности процессов деградации наноструктур (в функциональном плане), а следовательно, и срока службы изделий при различных температурных режимах эксплуатации.

T , К	W_a – энергия активации объемной диффузии атома, эВ			
	0.1	0.5	1.0	2.0
100	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
200	№ 5	№.6	№ 7	№ 8
300	№ 9	№ 10	№ 11	№ 12
600	№ 13	№ 14	№ 15	№ 16
900	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
1200	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 1.5. Представим (в упрощенной постановке вопроса) технологический процесс создания изделий нанотехнологии в виде непрерывной последовательности размещения индивидуальных атомов необходимого типа в физическом объеме наноструктуры.

Не вдаваясь в частности, будем считать, что «*правильному*» размещению атома ставится в соответствие вероятность размещения p (одинаковая для всех типов атомов), а «*неправильному*» - $q = 1 - p$. В этом случае параметр p можно рассматривать в качестве объективного показателя качества технологии в целом. С формальной точки зрения такая постановка вопроса отождествляет любой технологический процесс со *случайной последовательностью* (вариантов ее реализации может быть очень много) единичных атомных размещений.

Оценить вероятность выхода годных изделий $P(p, N)$, где N – количество атомов в наноструктуре. Результаты оценочных расчетов позволяют сформировать в первом приближении требования к фактору необходимой избирательности технологии.

N	p – вероятность правильной установки атомов				
	0.50	0.80	0.85	0.90	0.95
10	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
20	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
30	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15
40	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
50	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24	№ 25

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 1.6. Реальные технологические процессы, как правило, включают в свой состав достаточно широкий круг элементарных ФХП. Такое широкое представительство элементарных ФХП существенно затрудняет разработку теоретических моделей технологических процессов, что побуждает использование в производственно-технической практике весьма *трудоемких и затратных методов анализа*, основанных на эмпирических подходах.

Анализ технологических процессов с помощью теоретических подходов существенно облегчается при использовании различного рода *идеализированных моделей* элементарных ФХП, адаптированных к специфике задач технологической направленности. Использование идеализаций позволяет существенно ограничить количество критичных физико-технических параметров и элементарных атомно-молекулярных процессов, составляющих физико-химическую основу технологических процессов. Следует отметить, что разработка эффективных (с практической точки зрения) идеализаций реальных процессов является далеко не тривиальной задачей.

Разработать *идеализированную модель* для элементарного ФХП (для различных уровней детализации, возрастающих по масштабу охвата учитываемых физических аспектов).

№ варианта	Тип электронного ФХП
1	Физическая адсорбция атомов из газовой фазы на чистую поверхность твердого тела
2	Хемосорбция атомов из газовой фазы на чистую поверхность твердого тела

3	Термическая десорбция атомов (молекул) с поверхности твердого тела в газовую фазу
4	Поверхностная диффузия атомов по чистой поверхности твердого тела
5	Поверхностная диффузия атомов по поверхности твердого тела при наличии на поверхности активных центров захвата
6	Объемная диффузия атомов в однородном и изотропном твердом теле
7	Объемная диффузия атомов в твердом теле при наличии в нем структурных дефектов типа «вакансия»
8	Объемная диффузия атомов в твердом теле при наличии в нем структурных дефектов типа «линейная дислокация»
9	Объемная диффузия атомов в твердом теле при наличии в нем структурных дефектов типа «линейная дислокация»
10	Объемная диффузия атомов в твердом теле при наличии в нем структурных дефектов типа «винтовая дислокация»
11	Термическая ионизация атомов в однородной многокомпонентной газовой фазе
12	Радиационная (корпускулярная) ионизация атомов в однородной газовой фазе
13	Радиационная (электромагнитные волны) ионизация атомов в однородной газовой фазе
14	Взаимодействие ионов плазмы с поверхностными атомами твердого тела при наличии слабого электрического поля
15	Взаимодействие ионов плазмы с поверхностными атомами при наличии внешнего (слабого) электрического поля
16	Взаимодействие ионов плазмы с поверхностными атомами при наличии внешнего (сильного) электрического поля
17	Термическая диссоциация молекул в растворах (высокое значение диэлектрической проницаемости растворителя)

18	Термическая диссоциация молекул в растворах (низкое значение диэлектрической проницаемости растворителя)
19	Образование устойчивых (благодаря наличию центров конденсации атомного масштаба) кластеров новой фазы на поверхности твердого тела (по механизму транспорта атомов: «поверхностная диффузия»)
20	Активированный термическим способом химический процесс первого порядка (на поверхности твердого тела)
21	Активированный термическим способом химический процесс второго порядка (на поверхности твердого тела)
22	Фотохимический процесс между адсорбированным атомом и поверхностным атомом подложки
23	Плазмохимический процесс удаления поверхностных атомов в твердом теле
24	Образование в объеме твердого тела структурных дефектов точечного типа (вакансия, собственный атом в междоузлии)
25	Образование в объеме твердого тела структурных дефектов второго порядка (линейная дислокация)
26	Перемещение вакансии на поверхность твердого тела под воздействием возмущающего фактора термического типа

Примечание: Задания могут быть использованы при проведении практических, контрольных и курсовых работ.

Задание № 1.7. Предложить идеализированную модель для комплекса элементарных процессов типа «адсорбция – десорбция» атомов (молекул) из газовой фазы на поверхность твердого тела.

№ варианта	Примечания (характеристика процесса)
1	Физическая адсорбция атомов из газовой фазы на чистую поверхность твердого тела
2	Хемосорбция атомов из газовой фазы на чистую поверхность твердого тела

3	Термическая десорбция атомов (молекул) с поверхности твердого тела в газовую фазу
4	Радиационная десорбция атомов (молекул) с поверхности твердого тела в газовую фазу
5	С участием фактора фотоактивации поверхностных атомов твердого тела
6	С учетом атомов примесного характера на поверхности твердого тела, способных проявить эффект образования устойчивого кластера

Задание № 1.8. Предложить идеализированную модель для комплекса элементарных процессов типа «*химическое равновесие*» атомно-молекулярных структур в объеме кристаллического твердого тела.

№ варианта	Примечания (характеристика процесса)
1	При термической активации микрочастиц в объеме твердого тела. Однородное температурное поле
2	При термической активации микрочастиц в объеме твердого тела. Неоднородное температурное поле
3	При радиационной активации микрочастиц в объеме твердого тела ($h \cdot \nu \geq 100$ эВ)
4	При фотоактивации микрочастиц (атом, молекула) в объеме твердого тела
5	При фотоактивации микрочастиц (атом, молекула) в объеме твердого тела. В присутствии атомов – центров захвата излучения
6	При термической активации микрочастиц в объеме твердого тела. Однородное температурное поле. Наличие растворенного в объеме твердого тела атомов кислорода

Задание № 1.9. Предложить идеализированную модель для комплекса элементарных процессов технологии атомной самосборки).

№ варианта	Примечания (характеристика процесса)
1	При термической активации процесса поверхностной диффузии атомов. Однородное температурное поле
2	При термической активации процесса поверхностной диффузии атомов. Неоднородное температурное поле
3	При радиационной активации поверхностных процессов ($h \cdot \nu \geq 100$ эВ), включая и реперные атомы
4	При фотоактивации поверхностного транспорта частиц.
5	При образовании относительно устойчивых димеров и тримеров между атомами рабочей среды
6	При импульсном транспорте (малыми порциями) атомов рабочей среды

Задачи и упражнения к разделу №2

Задание № 2.1. В рамках модели «рождение-гибель» рассматривается *обратимый* элементарный ФХП. В первом приближении можно принять, что при выполнении условия $W_a \gg k \cdot T$ (W_a – энергия активации элементарного ФХП) концентрация активных микрочастиц N_a (атомов или молекул) в рабочей среде определяется выражением $N_a = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right)$, где N_0 – полная концентрация (активных и неактивных) микрочастиц одного и того же типа.

Обратимый характер ФХП может быть условно представлен в виде стехиометрического соотношения вида:

$(\text{ФХП})_{a\Pi} \xrightleftharpoons[W_{a\Pi}]{W_{aO}} (\text{ФХП})_{aO}$, где индексы Π и O характеризуют протекание элементарных процессов соответственно в прямом и обратном направлениях.

Определить значения параметра $N_{a\Pi} / N_{aO} = \varphi[(W_{aO} - W_{a\Pi}), T]$, где $W_{a\Pi}$ и W_{aO} – соответственно энергии активации прямого и обратного процесса.

На основании результатов настоящего задания можно сделать весьма важный для производственной практики вывод о принципиальной невозможности достижения 100 % качества

технологических процессов, т.е. реализации ФХП только в одном направлении (прямом или обратном).

T, К	$(W_{aO} - W_{aП}), \text{эВ}$				
	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0
30	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
300	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
600	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15
900	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
1200	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24	№ 25
1500	№ 26	№ 27	№ 28	№ 29	№ 30
1800	№ 31	№ 32	№ 33	№ 34	№ 35

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 2.2. Термодинамическое равновесие системы, наступающее в конечном итоге в любых элементарных ФХП (см. задание 2.1), находит свое отражение в параметре K_p – «константе равновесия», определяемого в виде: $K_p = \frac{K_{П}}{K_{O}}$, где $K_{П}$ и K_{O} –

«константы скорости» соответственно для прямого и обратного процессов.

В свою очередь константы скорости процессов определяются с помощью выражений (подробнее этот круг вопросов см. в [15], раздел 2):

$$K_{П} = \kappa_{П} \cdot \exp\left(-\frac{W_{aП}}{k \cdot T}\right); \quad K_{O} = \kappa_{O} \cdot \exp\left(-\frac{W_{aO}}{k \cdot T}\right),$$

где $\kappa_{П}$ и κ_{O} – постоянные величины, характерные для процессов данного типа.

В задании, в рамках модели «рождение-гибель», рассматривается простейший случай ФХП: $A \overset{W_{aП}}{\underset{W_{aO}}{\rightleftharpoons}} B$, где A – молекула *реагента*; B – молекула *продукта*. В рамках этого подхода скорость прямого $v_{П}$ и обратного v_{O} процессов определяется выражениями:

$v_{П} = K_{П} \cdot [A]$; $v_{O} = K_{O} \cdot [B]$, где: $[A]$ и $[B]$ – текущие концентрации соответственно реагента и продукта ФХП.

В состоянии *термодинамического равновесия* выполняется условие:

$v_{\Pi p} = v_{Op}$, где индекс (p) отражает факт достижения термодинамического равновесия в системе.

Принимая условия, что $\kappa_{\Pi} = \kappa_O$ и $W_{a\Pi} = 0,5$ эВ, и используя приведенные ниже исходные данные, определить *равновесную концентрацию реагента* $[A]_p$ при различных значениях параметров T и W_{aO} . Отметим, что параметр $[A]_p$, характеризующий степень полноты преобразования реагента, представляет большой практический интерес, поскольку он в конечном итоге определяет качество проведения технологических процессов.

Полученные результаты (рассматриваемые в их совокупности) позволяют сформировать начальное представление о влиянии соотношения между энергиями активации прямого и обратного процессов на предельно достижимую глубину обработки технологических сред, исходя из ограничений принципиального (физического) характера.

T , К	W_{aO} – энергия активации обратного процесса, эВ				
	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
30	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
300	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
600	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15
900	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
1200	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24	№ 25

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задание № 2.3. Суть технологии атомной сборки структур наноразмерного масштаба состоит в том, что на подложке в заданных атомных ячейках избирательным образом размещаются атомы определенного типа, отбираемые из рабочей среды.

Примем, что вероятность правильного (с точки зрения обеспечения функционального качества изделия) размещения атома необходимого типа равна P .

Определить вероятность и энтропию создания линейной атомной цепочки (наноструктуры) длиной N с определенной атомной конфигурацией, содержащей n атомов необходимого типа (параметр n выбрать самостоятельно, исходя из условия: $n \leq N$).

№ варианта	N	$1 - P$
1	5	10^{-6}
2	10	10^{-7}
3	15	10^{-8}
4	20	10^{-9}
5	25	10^{-10}
6	50	10^{-8}
7	100	10^{-8}
8	200	10^{-10}
9	500	10^{-10}
10	1000	10^{-10}

Задание № 2.4. Построить график зависимости относительной концентрации (N_a / N_0) активных микрочастиц (атомов, молекул) от температуры при известном значении энергии активации элементарного процесса W_a . Обратить внимание на характер полученной зависимости и на основании этого разработать рекомендации практического характера.

№ варианта	W_a , эВ	Температура, К			
		100	150	200	300
1	0,25	100	150	200	300
2	0,50	100	150	200	300
3	0,75	200	300	400	500
4	1,00	200	300	400	500
5	1,20	200	300	400	500
6	1,50	300	400	500	600
7	2,00	300	400	500	600
8	2,50	400	500	600	1000
9	3,00	400	500	600	1000
10	3,50	500	1000	1500	2000

Примечание: воспользоваться приближенными методами вычислений.

Задание № 2.5. Определить энтропию h_i единичного размещения атомов в наноструктуре, обеспечивающую заданную вероятность выхода годных изделий P при известных значениях избирательности технологии α_i и количества типов атомов m в рабочей среде (из которой отбираются атомы для обеспечения процесса атомной сборки).

№ варианта	$P, \%$	m	α_i
1	99	10	10^4
2	90	10	10^4
3	60	10	10^4
4	40	10	10^4
5	10	10	10^4
6	1,0	10	10^4
7	0,1	10	10^4

Примечание: воспользоваться приближенными методами вычислений.

Задание № 2.6. Определить информационный дефицит ΔI технологии создания наноструктур.

Этот параметр напрямую свидетельствует о степени несоответствия между уровнями:

- конструкторских решений, заложенных разработчиками изделия на этапах его проектирования;
- технологических возможностей аппаратных средств, используемых при реализации изделия.

Подобное расхождение приводит к снижению вероятности выхода годных изделий в производственной практике создания изделий. Устранение информационного дефицита технологии ΔI производится путем повышения метрологической базы, используемой:

- при проведении технологических процессов (т.е. встроенной непосредственно в аппаратные (технологические) и диагностические средства производственных процессов);
- разработке новых аппаратных средств, обладающих более высокими тактико-техническими показателями.

№ варианта	h_t	h_i	N	№ варианта	h_t	h_i	N
1	10^{-9}	10^{-9}	10^2	10	10^{-9}	10^{-9}	10^4
2	10^{-8}	10^{-9}	10^2	11	10^{-8}	10^{-9}	10^4
3	10^{-7}	10^{-9}	10^2	12	10^{-7}	10^{-9}	10^4
4	10^{-6}	10^{-9}	10^2	13	10^{-3}	10^{-9}	10^4
5	10^{-5}	10^{-9}	10^2	14	10	10^{-9}	10^4
6	10^{-4}	10^{-9}	10^2	15	10^{-9}	10^{-9}	10^8
7	10^{-3}	10^{-9}	10^2	16	10^{-8}	10^{-9}	10^8
8	10^{-2}	10^{-9}	10^2	17	10^{-7}	10^{-9}	10^8
9	2,004	10^{-9}	10^2	18	10^{-3}	10^{-9}	10^8

Задание № 2.7. К несомненному достоинству «*векторно-броуновского*» подхода следует отнести то обстоятельство, что он может быть использован практически во всех случаях, когда имеет место *фактор векторизации* процесса. Фактор векторизации по своей сути является искусственным принуждением системы занять такое состояние, при котором ее энтропия имеет меньшее значение относительно значения, соответствующего равновесному состоянию. В этой связи можно считать, что фактор векторизации способствует повышению степени порядка в системе (процессе).

С точки зрения технологической практики в качестве фактора векторизации выступают:

- совокупность используемых в технологии организационно-технических мероприятий (человеческий фактор);
- аппаратные технологические средства, специфика которых снижает случайную составляющую при протекании комплекса ФХП, составляющих основу технологических операций;
- аппаратные диагностические средства, которые осуществляют мониторинг параметров технологических процессов и исходных рабочих сред в режиме реального времени;
- информационное обеспечение технологии в виде комплектов технической документации (технологические карты);
- информационное сопровождение технологии в виде мониторинга, проводимого на базе вычислительных комплексов, задействованных в производственную технологию.

Учитывая специфику формализма «*векторно-броуновского*» подхода, предложить форму его взаимосвязи с традиционными подходами анализа технологических процессов (обратить особое внимание на роль энергетических представлений).

Задание № 2.8. В технологической практике довольно часто возникает необходимость в изменении скорости протекания элементарных ФХП. В случае процессов, протекающих по механизму термической активации, это достигается, как правило, с помощью изменения температуры рабочих сред, используемых в технологическом процессе.

Определить, на сколько следует повысить температуру рабочей среды (начальная температура T_0), чтобы увеличить скорость протекания элементарного ФХП в два раза. При выполнении

задания принять, что система находится далеко от состояния термодинамического равновесия.

T , К	W_{aO} – энергия активации обратного процесса, эВ				
	0.5	0.1	1.5	2.0	2.5
30	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
300	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
600	№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15
900	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
1200	№ 21	№ 22	№ 23	№ 24	№ 25

Примечание: в позициях указан номер варианта задания.

Задачи и упражнения к разделу №3

Задание № 3.1. При моделировании технологических процессов методами клеточных автоматов можно использовать, в первом приближении, детерминированный подход. Однако с помощью этого подхода невозможно в полной мере обеспечить фактор адекватности по ряду важных физических аспектов, свойственных технологической практике создания микро- и наноструктур.

В свете затронутой выше постановки вопроса объяснить: в чем состоит общность и принципиальное отличие между детерминированными и вероятностными клеточными автоматами (применительно к задачам моделирования технологических процессов создания наноструктур).

Задание № 3.2. Объекты технологии – технические устройства, имеют разнообразное функциональное назначение, структурное построение и материальный состав. Такое разнообразие характеристик изделий существенно затрудняет унификацию методов моделирования технологических процессов их создания. В определенной мере эта трудность может быть обойдена путем использования методологии моделирования методом ВКА.

В этой связи возникает закономерный вопрос: особенности какого характера у изделий являются определяющими при выборе оптимальной топологии ячеек полигона моделирования методом ВКА технологических процессов создания наноструктур?

Задание № 3.3. Какова роль процедуры идеализации элементарных ФХП при построении и оптимизации алгоритмов машинного моделирования технологических процессов?

Задание № 3.4. Сам термин ВКА, свидетельствует наличии в этом методе моделирования процессов эволюции систем во времени характерных вероятностных аспектов. Эти вероятностные аспекты находят свое отражение в вопросах установления:

- приоритета реализации того или иного конкретного типа элементарного ФХП (первый уровень реализации);
- вероятности протекания конкретного типа элементарного ФХП, если предварительно вопрос приоритетности решен в его пользу (второй уровень реализации).

Показать, какие физические принципы и представления используются в методе ВКА для определения вероятностей протекания элементарных актов ФХП, составляющих основу технологических процессов.

Задание № 3.5. Каждый единичный акт колебательного движения атома (молекулы) в конденсированных средах можно рассматривать как попытку преодоления потенциального барьера, стоящего на пути реализации элементарного ФХП. В этой связи представляется естественным (и удобным при разработке алгоритма моделирования процесса эволюции системы) принять в качестве шага временной дискретизации ВКА половину периода колебательного движения атома. Однако этот способ выбора шага временной дискретизации сопряжен с весьма значительным объемом необходимых вычислительных операций и поэтому практически неприемлем.

Показать, каким образом (на основании каких принципов и какой ценой) шаг временной дискретизации при моделировании методом ВКА может быть существенно увеличен по сравнению с периодом колебательного движения атома.

Задание № 3.6. Практически все технологические процессы имеют в своем составе достаточно широкий круг элементарных ФХП с различными физическими механизмами протекания. В реальных технологических процессах вопрос об очередности протекания этих элементарных ФХП не возникает в принципе, поскольку эти процессы протекают *одновременно* (и

«естественным» образом). Однако этот вопрос с неизбежностью возникает при проведении моделирования технологических процессов методом ВКА.

Показать, на основании каких формальных и физических принципов в методе ВКА может быть решен вопрос приоритетности при выборе последовательности протекания различных элементарных ФХП, используемых при проведении моделирования технологических процессов.

Задание № 3.7. На рис. 3.9 – 3.11 представлены примеры типовых схем алгоритмов для трех модулей ВКА, с помощью которых производится компьютерное моделирование определенных элементарных ФХП. Указанные модули могут быть использованы как в автономном режиме, так и в вычислительных комплексах более сложного состава.

В последнем случае желательно, чтобы в типовых схемах алгоритмов реализации различных модулей ВКА просматривались общие моменты, упрощающие в дальнейшем их взаимодействие и снижающие совокупный объем вычислительных комплексов.

Исходя из такого практического аспекта постановки вопроса, определить, в чем состоит общность типовых схем алгоритмов ВКА, представленных на рис. 3.9 – 3.11.

Задание № 3.8. Представить развернутое объяснение принципов реализации и специфику алгоритмов модулей ВКА (см. рис. 3.9 – 3.11.) для ряда элементарных ФХП.

№ варианта	Наименование модуля ВКА	№ рисунка
1	«Модуль химических процессов»	3.9
2	«Модуль объемной диффузии»	3.10
3	«Модуль поверхностной диффузии»	3.11

Задание № 3.9. В реальных технологических процессах, используемых при создании наноструктур и изделий на их основе, находит свое отражение широкий круг элементарных ФХП (помимо тех, которые в качестве примера рассмотрены в разделе 3).

Разработать типовую схему алгоритма ВКА, реализующего заданный тип элементарного ФХП.

При разработке алгоритмов модулей придерживаться общих принципов методологии, представленной на рис. 3.9 – 3.11. Обратить особое внимание на обеспечение фактора унификации индивидуальных модулей.

№ варианта	Наименование модуля ВКА	Примечания
1	Модуль адсорбционных процессов	Однокомпонентный случай
2		Двухкомпонентный случай
3	Модуль десорбционных процессов	Термическая активация процесса десорбции
4	Модуль радиационной десорбции	Фотоактивация центров десорбции
5	Модуль процессов дефектообразования	Точечные дефекты
6		Линейные дефекты
7	Модуль активации состояния микрочастиц	Термическая активация
8		Фотоактивация
9	Модуль образования поверхностного кластера	На инородных атомах
10		На структурных дефектах
11	Модуль образования объемного кластера	На примесных атомах
12		На структурных дефектах
13	Модуль полевого фактора (внешних условий протекания элементарных ФХП)	Электрический (статика)
14		Магнитный (статика)
15		Электромагнитный
16		Акустический
17	Модуль полевого воздействия (на микрочастицу)	Электрический (статика)
18		Электромагнитный
19		Акустический
20	Модуль температурных полей	В том числе в градиентном отображении

№ варианта	Наименование модуля ВКА	Примечания
21	Модуль взаимодействия микрочастиц (атом, молекула)	Энергетический фактор взаимодействия микрочастиц
22	Модуль поверхностной диффузии атомов (принять за основу материалы раздела №3)	Совершенная поверхность
23		Точечные дефекты
24		Выход дислокации на поверхность
25		Наличие инородной примеси
26	Модуль объемной диффузии атомов (принять за основу материалы раздела №3)	Совершенный кристалл
27		Точечные дефекты
28		Дислокации первого порядка
29		Дефекты второго порядка
30	Модуль химических процессов (принять за основу материалы раздела №3)	Одностадийные
31		Многостадийные
32		Каталитические
33		Ингибированные
34	Модуль электрохимических процессов	Диффузионный слой
35		Электродные потенциалы
36		Микроскопическое поле
37	Модуль фотохимических процессов	Одностадийные
38		Многостадийные
39		
40	Модуль атомной сборки	Силовые параметры процесса взаимодействия атомных структур с кантилевером
41	Модуль атомной самосборки	Обеспечение анизотропного характера взаимодействия микрочастиц

Примечание: Задания могут быть использованы при проведении НИРС, курсовых и дипломных работ.

Задание № 3.10. Разработать *идеализированную модель* конкретного технологического процесса, используемого при создании микро- и наноразмерных структур.

При выполнении задания допустимы различные уровни детализации, отличающиеся по масштабу охвата принимаемых во внимание физико-химических аспектов. Однако одним из главных требований, предъявляемых к заданию, является обеспечение возможности дальнейшего эффективного использования в технологической практике предлагаемой идеализированной модели для моделирования методом ВКА сложных технологических процессов, включающих в свой состав широкий спектр элементарных ФХП.

№ варианта	Наименование технологического процесса	Минимальный набор модулей (по заданию № 3.8)
1	Подготовка подложки (очистка поверхности)	1; 2; 3; 4; 7; 20; 21
2	Вакуум-термическое напыление тонкопленочных металлических покрытий	1; 2; 3; 5; 7; 10; 20
3	Получение диэлектрических покрытий методом окисления поверхности (подложки)	4; 7; 13 (15); 20; 31
4	Плазменное напыление тонкопленочных металлических покрытий	3; 5; 7; 10; 13 (15); 17 (18); 20; 22
5	Плазменное травление металлических материалов и покрытий	4; 5; 8; 13 (15); 17 (18); 23; 25
6	Плазмохимическое травление диэлектрических материалов и покрытий	2; 3; 4; 7; 13 (15); 20; 21; 26; 31
7	Фотолитография топологии микроструктур	19; 21; 31; 39

Окончание табл.

№ варианта	Наименование технологического процесса	Минимальный набор модулей (по заданию № 3.8)
8	Электронно-лучевая литография топологии микро- и наноструктур	3; 4; 5; 7; 21; 31
9	Плазменно-лучевая литография топологии микро- и наноструктур	3; 4; 5; 7; 13 (15); 17 (18); 20; 21
10	Лазерная литография топологии микроструктур	3; 4; 5; 7; 21; 26; 27; 28; 31
11	Атомная сборка наноструктур (на базе атомно-силовых принципов манипулирования атомами)	3; 4; 5; 7; 21; 22; 23; 31; 41
12	Атомная самосборка наноструктур (на базе синергетических и атомно-силовых принципов по пункту № 11)	3; 4; 5; 7; 21; 22; 23; 31; 41; 42
13	Придумать собственный (на базе оригинальных принципов) вариант нанотехнологии	<u>Требования:</u> а) патентная чистота; б) практическая эффективность

Примечание: Задания целесообразно использовать в рамках проведения НИРС на старших курсах и дипломного проектирования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Введение

1. *Жоаким К., Плевер Л.* Нанонауки. Невидимая революция / пер. с англ.; под ред. В.А. Смирнова. М.: КоЛибри, 2009. 286 с.
2. *Taniguchi N.* On the basic concept of nanotechnology. // Proc. Int. Conf. Prog. Eng. Part 11. Tokyo: Jap. Soc. Pres. Eng., 1974.
3. *Фейнман Р.* Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Российский химический журн. 2002. Т.46. №5. С. 4-6.
4. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М.* Фейнмановские лекции по физике: Вып. 8,9: Квантовая механика / пер. с англ.; под ред. Я.А. Смородинского. М.: ЛКИ, 2008. 528 с.
5. <http://www.nanoindustry.su>. (Материалы, отражающие развитие нанотехнологий).
6. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
7. *Пул Ч., Оунс Ф.* Нанотехнологии / пер. с англ.; под ред. И.П. Чернова. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
8. *Нанотехнологии в электронике* / под ред. Ю.А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 446 с.
9. *Саноян А.Г.* Энтропийные модели и критерии оценки качества обработки материалов в микро- и нанотехнологиях // ФХОМ. 2006. № 6. С. 69-74.
10. *Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А.* Нанoeлектроника. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 223 с.
11. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ.; под ред. Ю.А. Чизмаджиева. М.: Мир, 2002. 464 с.
12. *Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М.* Основы химической кинетики / пер. с англ.; под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1983. 528 с.
13. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия (Теоретические основы химии). М.: Мир, 2001. 519 с.
14. *Ванаг В. К.* Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. №5. С. 481-503.
15. *Лен Ж. М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / пер. с англ.; под ред. П.А. Ларионова. Новосибирск: Наука. Сибирское отд-ние РАН, 1998. 333 с.

16. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / пер. с англ.; под ред. Ю.Л. Климантовича. М.: Мир, 1985. 424 с.

17. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / пер. с англ.; под ред. Чизмаджиева Ю.А. М.: Мир, 1973. 436 с.

По разделу №1

1. Большой энциклопедический политехнический словарь. М.: Наука, 1987. 679 с.

2. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ.; под ред. Ю.А. Чизмаджиева. М.: Мир, 2002. 464 с.

3. *Новиков Ф.А.* Дискретная математика. СПб.: Питер, 2001. 304 с.

4. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики. М.: Физматгиз, 1999. 695 с.

5. *Блюменфельд Л.А.* Информация, термодинамика и конструкция биологических систем // Соровский образовательный журнал. 1996. № 7.

6. *Инге-Вечтомов С.В.* Генетика с основами селекции. - М.: Высшая школа, 1989. 327 с.

7. *Саноян А.Г.* Энтропийные модели и критерии оценки качества обработки материалов в микро- и нанотехнологиях // ФХОМ. 2006. № 6. С. 69-74.

8. *Саноян А.Г.* Энтропийные модели конструкторско-технологической деятельности // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. Уфа. 1999. Вып. № 4-5. С. 107-116.

9. *Стратанович Р.Л.* Теория информации. М.: Сов. Радио, 1975. 424 с.

10. *Барыбин А.А., Сидоров В.Г.* Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001. 272 с.

11. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / пер. с англ.; под ред. И.Г. Арамановича. М.: Наука, 1973. 832 с.

12. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. 424 с.

13. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М.* Фейнмановские лекции по физике: Вып. 7: Физика сплошных сред / пер. с англ.; под ред Я.А. Смородинского. М.: ЛКИ, 2008. 386 с.

14. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы математической физики. М.: Главная редакция физико-математической литературы. Изд-во «Наука», 1973. 352 с.

15. *Саноян А.Г.* Физико-технические основы наноинженерии.- Самара: Изд-во Самарского гос. аэрокосм. ун-та, 2011. 374 с.

16. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. М.: Академия, 2005. 576 с.

17. *Блейкмор Д.* Физика твердого тела / пер. с англ.; под ред. Д.Г. Андриянова и В.И. Фистуля. М.: Мир, 1988. 608 с.

18. *Ягодовский В.Д.* Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бином Лаборатория знаний, 2009. 495 с.

19. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М.* Фейнмановские лекции по физике: Вып. 8,9: Квантовая механика / пер. с англ.; под ред. Я.А. Смородинского. М.: ЛКИ, 2008. 528 с.

20. *Тихонов А.Н., Васильева А.Б., Свешников А.Г.* Курс высшей математики и математической физики. Дифференциальные уравнения. М.: Физматгиз, 2005. 468 с.

21. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1998. 372 с.

22. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики / пер. с англ.; под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1999. 528 с.

По разделу №2

1. *Товбин Ю.К.* Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. 334 с.

2. *Хохлов А.Р., Рабинович А.Л., Иванов В.А.* Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Физматгиз, 2009. 696 с.

3. *Попов А.М.* Вычислительные нанотехнологии: учеб. пособие. М.: Издательский отдел факультета ВМиК МГУ им. М.В. Ломоносова; «МАКС Пресс», 2009. 280 с.

4. *Ванаг В.К.* Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. Обзоры актуальных проблем. 1999. Т. 169. № 5. С. 481-505.

5. *Агафонов А.Н., Волков А.В., Коныгин С.Б., Саноян А.Г.*, Разработка физических принципов и алгоритмов компьютерного моделирования базовых процессов формирования микроструктур методами вероятностного клеточного автомата // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 1(14). 2007. С. 99-107.

6. *Бандман О. Л.* Параллельная реализация асинхронных клеточно-автоматных алгоритмов // Вестн. Томского гос. ун-та. Приложение № 18. 2006. С. 76-81.

7. *Лебедев А. В.* Вероятностные методы классификации клеточных автоматов // Фундаментальная и прикладная математика. 2002. Т. 8, № 2. С. 621-626.

8. *Задорожный В. Н.* Общая статистическая структура простейших клеточных автоматов // Омский научный вестник. 2005. № 2(31). С.152-157.

9. *Кобозев Н.И.* Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. М.: Изд-во Москов. ун-та, 1971. 191 с.

10. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика / пер. с англ.; под ред. Д.Н. Зубарева. М.: Физматгиз, 1978. Т.1. 326 с.

11. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004.424 с.

12. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики / пер. с англ.; под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1999. 528 с.

13. *Меламедов И.М.* Физические основы надежности. Введение в физику отказов. Л.: Энергия. Ленинград. отд-ние, 1970. 152с.

14. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 387 с.

15. *Саноян А.Г.* Физико-технические основы наноинженерии. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. 374 с.

16. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ.; под ред. Ю.А. Чизмаджиева. М.: Мир, 2002. 464 с.

17. *Эткинс П.* Порядок и беспорядок в природе / пер. с англ.; предисловие Ю.Г. Рудного. М.: Мир, 1987. 224 с.

18. *Займан Дж.* Модели беспорядка / пер. с англ.; под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. М.: Наука, 1982. 592 с.

19. *Стратанович Р.Л.* Теория информации. М.: Сов. Радио, 1975. 424 с.

20. *Саноян А.Г.* Энтропийные модели и критерии оценки качества обработки материалов в микро- и нанотехнологиях // ФХОМ. 2006. № 6. С. 69-74.

21. *Волькенштейн М.В.* Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. 579 с.

22. *Блюменфельд Л.А.* Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1977. 336 с.

23. *Новицкий П.В.* Основы информационной теории измерительных устройств. Л.: Энергия, 1968. 248 с.

24. *Барыбин А.А., Сидоров В.Г.* Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001. 272 с.

25. *Экитайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела / пер. с англ.; под ред. К.Н. Васильева. М.: Мир, 1995. 321 с.

26. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. 334 с.

По разделу №3

1. *Ванаг В.К.* Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. Обзоры актуальных проблем. 1999. Т. 169. № 5. С. 481-505.

2. *Варфоломеева В.В., Коньгин С.Б., Курбатова С.В., Саноян А.Г.* Компьютерное моделирование кинетики гетерогенных процессов в химических системах методом вероятностного клеточного автомата. // Тез. докл. междунар. симпозиума «Компьютерное обеспечение химических исследований». М., 2001. С. 83-84.

3. *Барановский В.И.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Академия, 2008. 383 с.

4. *Грибов Л.А., Муштакова Л.П.* Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999. 392 с.

5. *Барыбин А.А., Сидоров В.Г.* Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001. 272 с.

6. *Коньгин С.Б.* Виброакустические параметры гидродинамического активатора для обработки жидких сред: дисс. ... канд. техн. наук. Самара: Сам ГТУ, 2006. 150 с.

7. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. М.: Академия, 2005. 576с.

8. *Саноян А.Г.* Физико-технические основы наноинженерии. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. 374 с.

9. *Коньгин С.Б., Агафонов А.Н.* Компьютерное моделирование динамических систем методом вероятностного клеточного автомата // Тез. докл. междунар. науч. конф. «XXVII Гагаринские чтения». М., 2002. Т. 5. С. 87-88.

10. *Коньгин С.Б.* Исследование адсорбционно-десорбционных процессов вероятностного клеточного автомата // Вестн. Самар. гос. аэрокосм. ун-та. Серия: Актуальные проблемы радиоэлектроники. Самара, 2002. Вып. 7. С. 58-64.

Приложения

1. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1998. 372 с.

2. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики. М.: Физматгиз, 1999. 695 с.

3. *Ягодновский В.Д.* Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бинوم Лаборатория знаний, 2009. 495 с.

4. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

5. Краткий справочник физико-химических величин. М.: Химия, 1992. 161 с.

6. *Пипко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А.* Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1979. 504 с.

7. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума / пер. с пол.; под ред. В.Л. Булата и Э.Л. Булата. М.: Мир, 1975. 623 с.

8. *Абдуллаев Г.Б., Джафаров Т.Д.* Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.: Атомиздат, 1980. 280 с.

9. *Барри Т., Дейвис Р., Дженкинс Дж., Гиббонс Р.* Прикладная химическая термодинамика: Модели и расчеты / пер. с англ.; под ред. П.С. Димитрова. М.: Мир, 1988. 282 с.

10. *Кухлинг Х.* Справочник по физике / пер. с нем.; под ред. Е.М. Лейкина. М.: Мир, 1982. 520 с.

11. *Саноян А.Г.* Физико-технические основы наноинженерии. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. 374 с.

12. *Базаров И.П.* Термодинамика: учеб. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2003. 352 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 1 Энергия активации элементарных физико-химических процессов

Т а б л и ц а П.1.1. Энергия атомной связи металлических материалов [4]

№ n/n	Химический элемент	Энергия связи, эВ		
		Кристаллографическое направление		
		(111)	(110)	(100)
1	Na - натрий	1,46	1,26	1,44
2	Al - алюминий	3,80	3,53	3,80
3	K - калий	1,20	1,06	1,21
4	Ca - кальций	2,38	2,25	2,39
5	Cr - хром	4,27	5,22	5,05
6	Fe - железо	4,72	5,48	5,46
7	Ni - никель	5,61	5,11	5,55
8	Cu - медь	4,65	4,26	4,62
9	Rb - рубидий	1,17	0,97	1,13
10	Sr - стронций	2,21	2,09	2,23
11	Mo - молибден	7,38	9,18	8,78
12	Ag - серебро	4,08	3,61	3,98
13	Cs - цезий	1,05	0,90	1,03
14	W - вольфрам	9,75	11,86	11,52
15	Ba - барий	2,08	2,21	2,32
16	Pb - свинец	2,79	2,44	2,71

Т а б л и ц а П.1.2. Энергия диссоциации (неорганические материалы) [5]

Тип молекулы	Br ₂	Cl ₂	F ₂	J ₂
Энергия диссоциации, эВ	1,97	2,47	1,60	1,54
Тип молекулы	H ₂	HF	HBr	HJ
Энергия диссоциации, эВ	4,47	5,86	3,76	3,06
Тип молекулы	HCl	K ₂	Na ₂	N ₂
Энергия диссоциации, эВ	4,43	0,51	0,74	9,76
Тип молекулы	OH	NO	O ₂	CO
Энергия диссоциации, эВ	4,39	6,60	5,12	11,07
Тип молекулы	P ₂	S ₂	O ₃	SO ₂
Энергия диссоциации, эВ	5,03	4,27	1,1	4,87

Т а б л и ц а П.1.3. Энергия диссоциации
(газообразное состояние) [5]

Исходная молекула	Продукты диссоциации	Энергия диссоциации, эВ
CH	C, H	3,47
CH ₂	CH, H	5,56
CH ₃	CH ₂ , H	3,69
CH ₄	CH ₃ , H	4,43
C ₂ H ₂	CH, CH	10,0
	C ₂ H, H	4,91
C ₂ H ₄	C ₂ H ₃ , H	4,52
	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₂	5,22
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ , H	4,26
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ , H	4,44
CH ₃ Cl	CH ₂ Cl, H	4,26
CHCl ₃	CCl ₃ , H	4,00
CH ₃ F	CH ₃ , F	5,13
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ , OH	3,96
CH ₃ J	CH ₃ , J	2,31
H ₂ O	OH, H	5,11
H ₂ O ₂	OH, OH	2,13
NH	N, H	3,61
NH ₂	NH, H	3,61
NH ₃	NH ₂ , H	4,57
N ₂ O	N ₂ , O	1,73
N ₂ O ₃	NO, NO ₂	0,44
N ₂ O ₄	NO ₂ , NO ₂	0,57
HCHO	CHO, H	3,26
CH ₃ CHO	CH ₃ , CHO	2,96
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHOH, H	3,83
CH ₃ OH	CH ₂ OH, H	4,01
C ₆ H ₅ J	C ₆ H ₅ , J	2,65
C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ , Br	3,09
C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ , Cl	3,64

Т а б л и ц а П.1.4. Энергия образования свободных радикалов [5]

Радикал	Энергия, эВ	Радикал	Энергия, эВ
C	7,43	CN	3,87
CH	6,17	Br	1,16
CH ₂	2,87	Cl	1,26
CH ₃	1,44	F	0,83
C ₂ H ₅	1,09	J	1,13
C ₆ H ₅	3,04	H	2,26
CBr ₃	1,91	N	4,91
CCl ₃	0,57	NH	3,52
CF ₃	-5,21	OH	0,39

Т а б л и ц а П.1.5. Энергия (потенциал) ионизации атомов для различных ступеней ионизации [5]

Элемент	Степень ионизации атома			
	1	2	3	4
H	13,6	-	-	-
He	24,6	54,1	-	-
Ne	21,6	40,9	63,9	96,4
Ar	15,8	27,5	40,7	~ 61
Kr	13,5	24,6	36,8	~ 52
B	8,30	25,1	37,9	259
C	11,3	24,8	47,9	64,5
N	14,5	29,6	47,4	77,4
O	13,6	35,2	54,9	77,4
F	17,4	34,9	62,7	87,3
Cl	13,0	23,7	39,9	53,5
Br	11,8	19,2	35,6	50,2
J	10,6	19,0	~ 31	~ 42
Li	5,39	75,7	121,8	-
Na	5,14	47,3	71,7	98,9
K	4,34	31,7	45,5	60,6
Rb	4,18	27,3	39,7	~ 53
Cs	3,89	23,4	~ 34	~ 46

Т а б л и ц а П.1.6. Энергия активации адсорбционных процессов [6,7]

Материал подложки	Газ (адсорбат)	Энергия хемосорбции, эВ	Энергия физической сорбции, эВ
W - вольфрам	O ₂	8,42	-
	H ₂	1,99	-
	N ₂	3,69	-
	CO	4,35	0,10
	Xe	-	0,39
	Kr	-	0,20
	Ar	-	0,08
	CO ₂	5,29	0,24
Mo – молибден	NH ₃	3,04	-
	H ₂	1,71	-
Ta - титан	Xe	-	0,35
	H ₂	1,99	-
	CO	1,38	-
Pt - платина	Xe	-	0,23
	H ₂	1,17	-
	O ₂	2,90	-
	Ar	-	0,14
Ni - никель	N ₂	-	0,15
	H ₂	1,30	-
	O ₂	4,97	-
	CO	1,51	-
Fe - железо	NH ₃	1,55	-
	H ₂	1,39	-
	N ₂	1,73	-
	CO	1,95	-
Ag - серебро	Ar	-	0,14 – 0,31
	N ₂	-	0,15
Cu - медь	H ₂	1,51	0,16
SiO ₂	H ₂	-	-
Al ₂ O ₃	H ₂ O	-	0,44
C - графит	H ₂ O	-	0,27
C - уголь	H ₂ O	-	0,19
	CO ₂	-	0,41
			0,38

Т а б л и ц а П.1.7. Энергия активации десорбционных процессов [6]

Материал подложки	Газ (адсорбат)	Энергия активации, эВ
W - вольфрам	O ₂	6,37
	H ₂	3,21
	N ₂	6,74
	CO	4,35
SiO ₂	H ₂ O	0,28
Al ₂ O ₃	H ₂ O	0,29
C - графит	H ₂ O	1,73

Т а б л и ц а П.1.8. Энергия активации процесса объемной диффузии примесей в полупроводниках [8]

Материал полупроводника	Тип примеси	Энергия активации, эВ
Si – кремний (монокристалл)	H	0,48
	O	3,03
	B	1,69
	P	3,77
	Li	0,66
	Na	0,72
	Ga	3,90
	In	3,88
	Te	3,89
	C	2,92
	Ag	1,60
	Au	1,10
	Ge – германий (монокристалл)	H
O		2,02
B		4,60
P		2,49
Li		0,51
He		0,70
Ga		3,32
In		2,39
As		2,40
N		2,58
Ag		1,00
Au		2,51

Т а б л и ц а П.1.9. Энергия активации химических процессов [5,9]

Стехиометрическое уравнение химического процесса	Энергия активации, эВ	Примечание
$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}$	3,69	<i>В газах.</i> Первый порядок. Реакции разложения с участием атомов и радикалов
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	2,57	
$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$	3,67	
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$	3,65	
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1,07	
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_2$	0,56	
$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2 \text{HJ}$	1,72	<i>В газах.</i> Второй порядок. Реакции с участием атомов и радикалов
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1,87	
$2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	1,93	
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	0,17	
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	0,43	
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	0,30	
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	0,37	
$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NOCl}$	0,16	
$2 \text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{NOBr}$	0,06	<i>В газах.</i> Третий порядок
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	0,39 (в H_2O)	<i>В растворах.</i> Второй порядок. Реакции с участием ионов и радикалов
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^-$	0,83 (в H_2O)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	0,91 (в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{J}^-$	0,85 (в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	

ПРИЛОЖЕНИЕ № 2 Справочные данные общего характера

Т а б л и ц а П.2.1. Некоторые основные физические постоянные [10]

Наименование	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	c	$2,9979 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Больцмана	k	$1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	h	$1,3806 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Электрическая постоянная	ε_0	$8,8541 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнитная постоянная	μ_0	$1,2566 \cdot 10^{-6}$ Гн/м
Газовая постоянная	R	$8,3144$ Дж/(К·моль)
Постоянная Авогадро		$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,6021 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг

Т а б л и ц а П.2.2. Единицы энергии и работы [10]

Дж	ккал	эВ
1	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{18}$
$4,19 \cdot 10^3$	1	$2,61 \cdot 10^{22}$
$1,6 \cdot 10^{-19}$	$3,83 \cdot 10^{-23}$	1

Т а б л и ц а П.2.3. Приставки к единицам системы СИ [10]

Приставка	Обозначение	Значение	Приставка	Обозначение	Значение
дека	да	10^1	деци	д	10^{-1}
гекто	г	10^2	санتي	с	10^{-2}
кило	к	10^3	милли	м	10^{-3}
мега	М	10^6	микро	мк	10^{-6}
гига	Г	10^9	нано	н	10^{-9}
тера	Т	10^{12}	пико	п	10^{-12}
пета	П	10^{15}	фемто	ф	10^{-15}
экса	Э	10^{18}	атто	а	10^{-18}

Т а б л и ц а П.2.4. Буквы греческого алфавита [10]

α - альфа	ι - йота	ρ - ро
β - бета	χ - каппа	σ - сигма
γ - гамма	λ - ламбда	τ - тау
δ - дельта	μ - мю	υ - ипсилон
ε - эпсилон	ν - ню	φ - фи
ζ - дзета	ξ - кси	χ - хи
η - эта	\omicron - омикрон	ψ - пси
θ - тета	π - пи	ω - омега

Т а б л и ц а П.2.5. Значения функции: $\exp(-x)$

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\exp(-x)$									
x	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
$\exp(-x)$									
x	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$\exp(-x)$									
x	19	20	21	22	23	34	25	26	27
$\exp(-x)$									
x	28	29	30	31	32	33	34	35	36
$\exp(-x)$									
x	37	38	39	40	41	42	43	44	45
$\exp(-x)$									

Примечание: в рамках тематической направленности изучаемого материала $x = -\frac{W_a}{k \cdot T}$, где W_a – энергия активации, необходимая для реализации элементарного ФХП.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 3. Элементы статистической физики

Довольно широкий ряд учебных материалов первого и второго разделов используют при их рассмотрении основополагающие представления статистической термодинамики. В наибольшей мере указанные представления (в физическом аспекте) нашли свое отражение в материалах, непосредственно связанных с моделями протекания элементарных ФХП по механизму термической активации микрочастиц.

Этот круг статистических представлений был также использован (в неявном виде) применительно к практике решения физико-технических задач, связанных с проблематикой:

- создания формальных подходов и моделей технологических процессов нанотехнологии;
- анализа устойчивости технических изделий и технологических процессов нанотехнологии;
- проведения анализа нанотехнологий методами вычислительного эксперимента на атомно-молекулярном уровне рассмотрения.

Следует отметить, что представления статистической физики (термодинамики) являются базовыми для весьма широкого круга актуальных задач нанотехнологии в целом.

Столь широкое представительство в настоящем учебном пособии физической статистики предполагает наличие у студентов достаточно уверенных знаний по данному разделу физики. Поскольку этот круг вопросов в недостаточной мере отражен в рамках общей вузовской подготовки по дисциплине «Физика», то представляется необходимым и целесообразным его дополнительное рассмотрение в рамках данного пособия.

Энергетические состояния отдельных микрочастиц

Сложная микрочастица, содержащая в своем составе n индивидуальных атомов, имеет в общем случае $3n$ степеней свободы. В научно-технической практике *числом степеней свободы* материального объекта принято называть *количество независимых координат*, которые необходимо задать, чтобы однозначно определить положение этого объекта относительно рассматриваемой системы отсчета.

Например, положение материальной точки в пространстве определяется тремя координатами x , y , z и, следовательно, материальная точка обладает всего тремя степенями свободы. Две материальные точки, находящиеся на неизменном расстоянии друг от друга (например, модель двухатомной молекулы с жесткой связью между атомами), имеют пять (по одной координате связь между материальными точками зафиксирована) степеней свободы – три поступательные и две вращательные. Из этого следует, что двухатомная молекула может совершать пять *независимых движений*: три поступательных движения вдоль осей x , y , z , и два вращения относительно осей x и y (вращательное движение молекулы относительно оси z , на которой расположены центры масс атомов, может быть возбуждено только при очень высоких значениях температуры).

Согласно общим выводам классической физики для микрочастиц имеет место *равномерное распределение энергии по всем степеням свободы*. Таким образом, если система молекул находится в тепловом (термодинамическом) равновесии, то *средняя кинетическая энергия* микрочастицы W_k *равномерно распределена* между всеми степенями свободы и для каждой *поступательной и вращательной* степеней свободы молекулы она равна [1]:

$$W_{\text{пост}} = W_{\text{вращ}} = (k \cdot T) / 2, \quad (\text{П.3.1})$$

где T – температура ансамбля микрочастиц.

Если рассматриваются колебательные степени свободы микрочастицы, то для каждой колебательной степени свободы молекулы средняя энергия равна kT , поскольку колебательное движение связывается с наличием не только кинетической, но и потенциальной энергии. При этом для малых (гармонических) колебаний, среднее значение потенциальной энергии равно среднему значению кинетической. Поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится энергия:

$$W_{\text{колеб}} = \left(\frac{k \cdot T}{2} \right)_{\text{кинет}} + \left(\frac{k \cdot T}{2} \right)_{\text{потенц}}. \quad (\text{П.3.2})$$

Если микрочастица не является свободной, то можно считать, что она «заперта» в некотором потенциальном ящике. В этом случае согласно основным положениям квантовой механики [11] ее энергия квантуется, т.е. может иметь *только дискретный ряд значений*

энергии (а не непрерывный ряд, как это имеет место для свободной микрочастицы). При этом каждой степени свободы соответствует свой набор дискретных значений энергии, или, как принято говорить, свой *спектр энергетических состояний*.

В частности, если микрочастица:

- совершает *поступательное* движение в пределах *потенциального ящика*, имеющего пространственную протяженность по различным координатам $\{L_x, L_y, L_z\}$, то спектр ее энергетических состояний определяется выражением (одномерный случай)

$$W_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8 \cdot m} \cdot \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (\text{П.3.3})$$

где h – постоянная Планка; m – масса микрочастицы; n_x, n_y, n_z – целые числа, находящиеся в диапазоне значений $\{1 - \infty\}$;

- имеет *вращательное* движение, то спектр ее энергетических состояний на одну степень свободы определяется выражением

$$W_{\text{вращ}} = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \cdot j \cdot (j+1), \quad (\text{П.3.4})$$

где I – момент инерции микрочастицы относительно оси вращения; j – целое неотрицательное число (*вращательное квантовое число*);

- совершает *колебательное* движение (считая, что колебания имеют гармонический характер), то спектр ее энергетических состояний на одну степень свободы определяется выражением

$$W_{\text{колеб}} = W_0 + (h \cdot \nu) \cdot \nu, \quad (\text{П.3.5})$$

где ν – частота колебаний; ν – целое неотрицательное число (*колебательное квантовое число*); W_0 – энергия основного квантового состояния.

В общем случае *полная энергия* W отдельной микрочастицы складывается из энергий поступательного (П.3.3), вращательного (П.3.4) и колебательного (П.3.5) движений:

$$W = \frac{h^2}{8 \cdot m} \cdot \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) + \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \cdot j \cdot (j+1) + \sum_{r=1}^{3n-5} W_0^{(r)} + \sum_{r=1}^{3n-5} (h \cdot \nu_r) \cdot \nu_r, \quad (\text{П.3.6})$$

где параметры $n_x, n_y, n_z, j, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3n-5}$ являются независимыми друг от друга.

Статистическая сумма состояний ансамбля микрочастиц

Макроскопические объекты образованы из очень большого количества индивидуальных, порой различного типа, микрочастиц (например: в 1 см³ конденсированного вещества содержится порядка 10²³ атомов или молекул). Эти микрочастицы могут находиться в самых различных энергетических состояниях. Однако представляется вполне естественным, что в результате их взаимодействия между собой (порой весьма слабого) вероятности обнаружения этих индивидуальных энергетических состояний подчиняется определенным закономерностям – *функциям распределения по энергетическим состояниям*.

Для микрочастиц, обладающих целочисленными значениями спина (атомы и молекулы), эта функция распределения имеет вид (классическая статистика *Максвелла - Больцмана*):

$$\omega_i = A \cdot \exp\left(-\frac{W_i}{k \cdot T}\right), \quad (\text{П.3.7})$$

где ω_i – вероятность обнаружения микрочастицы в $i^{\text{ом}}$ энергетическом состоянии; W_i – энергия $i^{\text{о}}$ состояния; A – постоянная величина, не зависящая от конкретного энергетического состояния.

Очевидно, что индивидуальные вероятности ω_i должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_i \omega_i = A \cdot \sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{k \cdot T}\right) = 1, \quad (\text{П.3.8})$$

где суммирование производится по всем возможным энергетическим состояниям параметра i .

Из выражения (П.3.8) следует:

$$A = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{k \cdot T}\right)}. \quad (\text{П.3.9})$$

Стоящая в знаменателе выражения (П.3.9) сумма

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{k \cdot T}\right) \quad (\text{П.3.10})$$

называется *статистической суммой*, или *суммой по состояниям*.

Согласно выражениям (П.3.6) и (П.3.10) статистическую сумму Z можно разбить на произведение ряда множителей, каждый из которых соответствует одной степени свободы. Таким образом, статистическая сумма Z может быть представлена в виде

$$Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{колеб}}. \quad (\text{П.3.11})$$

Произведение всех сомножителей, ответственных за поступательное движение микрочастиц, называется *поступательной статистической суммой* ансамбля микрочастиц:

$$Z_{\text{пост}} = \prod_i^{x,y,z} \left(\sum_{n_i} e^{-\frac{h^2}{8 \cdot m} \frac{n_i^2}{L_i^2 \cdot k \cdot T}} \right). \quad (\text{П.3.12})$$

Аналогичным образом определяется *вращательная статистическая сумма* ансамбля микрочастиц:

$$Z_{\text{колеб}} = \prod_{r=1}^{3n-5} \sum_{\nu} e^{-\frac{W_0^{(r)} + (h \cdot \nu) \cdot \nu}{k \cdot T}}, \quad (\text{П.3.13})$$

где фрагмент $(2j+1)$ характеризует степень вырождения системы (статистический вес уровня W_j).

В свете использованного выше подхода *колебательная статистическая сумма* ансамбля микрочастиц определяется в виде [3]

$$Z_{\text{колеб}} = \prod_{r=1}^{3n-5} \sum_{\nu} e^{-\frac{W_0^{(r)} + (h \cdot \nu) \cdot \nu}{k \cdot T}}. \quad (\text{П.3.14})$$

Статистическая сумма Z (установленная в виде выражения (П.3.10)) должна отражать характерные индивидуальные особенности различных микрочастиц. В этой связи ее роль в научно-практических аспектах чрезвычайно велика. Следует, однако, отметить, что определение аналитического вида статистической суммы для конкретных типов макросистем является далеко не тривиальной задачей. Именно это обстоятельство зачастую является сдерживающим фактором на пути широкого распространения рассматриваемой методологии в технологической практике.

С формальной точки зрения микрочастица, входящая в состав макроскопической системы, может находиться в любом

энергетическом состоянии, т.е. обладать практически любой энергией (общие постулаты физики не накладывают никаких ограничений такого свойства). Однако фактически наблюдается несколько иная ситуация. Оказывается, что вероятность нахождения микрочастицы в энергетических состояниях с очень высокими значениями энергии столь мала, что ее практически можно принять равной нулю.

Примем, что макроскопическая система содержит в своем составе N микрочастиц определенного типа. В этом случае количество микрочастиц, находящихся в квантовом состоянии с энергией W_i , будет равно (учитывая выражение (П.3.7)):

$$N_i = \frac{N}{Z} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{W_i}{k \cdot T}}. \quad (\text{П.3.15})$$

Очевидно, что суммарная энергия всех микрочастиц, обладающих энергией W_i , составит:

$$W(N_i) = W_i \cdot \frac{N}{Z} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{W_i}{k \cdot T}}. \quad (\text{П.3.16})$$

В свою очередь, полная энергия W системы как сумма энергий всех микрочастиц N , входящих в состав макросистемы, будет равна:

$$W = \frac{N}{Z} \cdot \sum_i W_i \cdot g_i \cdot e^{-\frac{W_i}{k \cdot T}}. \quad (\text{П.3.17})$$

Относительно выражения (П.3.17) можно отметить:

$$W = R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (\text{П.3.18})$$

Учитывая выражения (П.3.17) и (П.3.18), имеем:

$$W = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \frac{1}{Z} \cdot \frac{dZ}{dT} = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (\text{П.3.19})$$

Выражение (П.3.19) можно представить в более привычной форме, если рассматривать его для одного моля вещества ($N = N_0$ – число Авогадро; $N_0 \cdot k = R$ – универсальная газовая постоянная):

$$W = R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (\text{П.3.20})$$

Рассмотренный выше подход, основанный на использовании спектра энергетических состояний микрочастиц, можно распространить и для случая, когда вместо отдельных микрочастиц

рассматриваются локальные подсистемы атомных ансамблей (в том числе макроскопического плана), совокупность которых образует более крупную макроскопическую систему.

Количество энергетически активных микрочастиц

Все элементарные физико-химические процессы, лежащие в основе технологии создания изделий (микро- и наноразмерных структур) и их последующей деградации в процессе эксплуатации, имеют активационный характер. Последнее означает, что для реализации этих процессов микрочастицам (атомам, молекулам) изначально необходимо обладать энергией более некоторого определенного порогового значения, называемого *энергией активации процесса* W_a . Это пороговое значение энергии является характеристикой каждого элементарного ФХП.

Именно существованием этого энергетического порога можно объяснить определенную устойчивость технических объектов к внешним возмущающим факторам и технологические трудности создания изделий на этапах их производства. Здесь следует отметить определенную неоднозначность в отношении конструкторов и технологов к параметру W_a :

- Конструктор изделия заинтересован в том, чтобы в материальных средах изделия (в конечном итоге после проведения технологических операций) энергии активации ФХП имели максимально высокие значения. В этом случае он может рассчитывать на достижение высокого срока службы изделия.

- Технологу изделия заинтересован в том, чтобы материальные среды, используемые в процессе производства изделия, достаточно легко трансформировались в другие состояния. Для этого нужно, чтобы энергии активации ФХП имели минимальное значение, что позволит сдвинуть процессы в сторону высокой степени образования продукта (из реагента).

В этой связи, с точки зрения рассматриваемого момента, результатом конструкторско-технологической проработки изделия является достижение определенного компромисса.

Диапазон типичных вариаций значений энергий активации микрочастиц W_a при проведении ряда элементарных ФХП, нашедших широкое распространение в современной технологической практике создания микро- и наноразмерных структур, приведен в табл. П.3.1 [11].

Т а б л и ц а П.3.1. Характерные значения энергии активации для ряда элементарных физико-химических процессов

№ п/п	Наименование элементарного физико-химического процесса	Энергия активации процесса W_a , эВ	
		Min	Max
1	Физическая адсорбция	0,005	0,01
2	Хемосорбция	0,05	3,0
3	Диффузия (поверхностная)	0,5	2,0
4	Диффузия (объемная)	1,0	3,0
5	Ионизация атомов	1,5	28
6	Химический процесс	1,0	5,0
7	Образование атомных вакансий в кристалле	2,5	4,0
8	Переход атома в междоузлие кристалла	2,0	5,0

(Поскольку в ряде справочников значение энергии активации W_a приводится в единицах Ккал / моль, в рамках выполнения контрольных заданий, приведенных в настоящем пособии, следует произвести перевод единиц измерения согласно равенству: 1 эВ = 23 Ккал / моль.)

Необходимо отметить, что приведенные в справочниках значения энергии активации W_a относятся к индивидуальным процессам как таковым, в то время как на практике зачастую имеет место параллельное (комплексное) протекание сразу нескольких индивидуальных процессов в рамках технологических операций. В этом случае в качестве энергии активации принято рассматривать некоторое *эффективное* значение энергии активации процесса W_a , в котором интегрально нашли свое проявление все индивидуальные ФХП [11].

Согласно активационным механизмам протекания индивидуальных ФХП следует, что указанные процессы могут реализовать только лишь те микрочастицы, у которых энергия их движения превышает некоторое пороговое значение энергии W_a (энергия активации элементарного ФХП).

В первом приближении можно принять, что скорость (интенсивность) протекания индивидуальных ФХП будет пропорциональна концентрации таких высокоэнергетических

(активных) частиц N_a . Для определения концентрации энергетически активных микрочастиц N_a примем во внимание, что количество микрочастиц ΔN , энергия которых заключена в интервале ΔW , пропорциональна вероятности (см. выражение (П.3.7)) заполнения квантовых состояний в указанном интервале энергий:

$$\Delta N = A \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right) \cdot \Delta W. \quad (\text{П.3.21})$$

Полное количество микрочастиц, энергия которых заключена в интервале значений $\{W_a - \infty\}$, с учетом выражения (П.3.21) и при выполнении условия $W_a \gg k T$, составит:

$$N_a = A \cdot \int_{W_a}^{\infty} \exp\left(-\frac{W}{k \cdot T}\right) \cdot dW. \quad (\text{П.3.22})$$

В результате интегрирования выражения (П.3.22) для концентрации энергетически активных микрочастиц N_a имеем:

$$N_a = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k \cdot T}\right), \quad (\text{П.3.23})$$

где N_0 – полная концентрация микрочастиц в рассматриваемом ансамбле.

Графическая интерпретация концентрации активных частиц – N_a представлена на рис. П.3.1 в виде заштрихованного участка (Напомним, что вся площадь под кривой функции распределения равна полному количеству микрочастиц в ансамбле N_0).

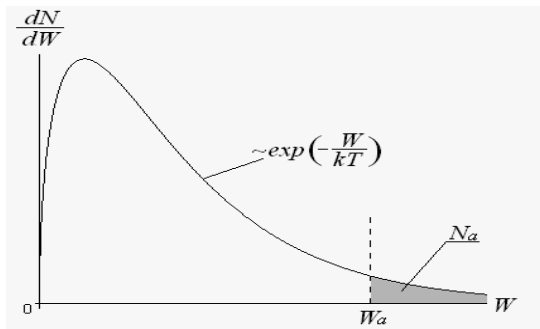


Рис. П.3.1. Количество активных микрочастиц в ансамбле

Согласно рис. П.3.1 можно отметить, что концентрация активных микрочастиц в ансамбле N_a :

- *монотонно уменьшается с увеличением значения энергии активации W_a рассматриваемого ФХП;*
- *монотонно увеличивается с повышением температуры T ансамбля микрочастиц в макроскопической системе.*

Из вышеизложенных материалов следуют следующие негативные последствия, сопутствующие производственно-технической практике:

- *элементарные ФХП, приводящие к деградации элементов конструкций устройств, являются принципиально неустраняемыми в эксплуатационной практике (даже при больших значениях энергии активации W_a);*
- *ввиду обратимого характера протекания всех типов элементарных ФХП обеспечение 100 % качества (т.е. односторонней глубины процесса) технологических операций принципиально недостижимо.*

В подтверждение этих выводов в табл. П.3.2 приведены значения параметра N/N_0 , соответствующие различным значениям параметров T и W_a (в типичном для производственной практики диапазоне величин).

Т а б л и ц а П.3.2. Значения параметра N/N_0 , соответствующие различным значениям T и W_a

T , К	W_a – энергия активации элементарного ФХП, эВ							
	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	18	2,0
300	0,09	0,04	0,02	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
500	0,24	0,15	0,09	0,06	0,04	0,02	0,01	$8 \cdot 10^{-4}$
700	0,36	0,25	0,18	0,13	0,09	0,06	0,04	0,02
900	0,45	0,34	0,26	0,20	0,16	0,12	0,09	0,07
1100	0,52	0,42	0,37	0,27	0,22	0,18	0,14	0,11
1300	0,58	0,48	0,40	0,33	0,28	0,23	0,19	0,16
1500	0,62	0,53	0,45	0,38	0,33	0,28	0,24	0,20

Примечание: в позициях таблицы приведены значения параметра N/N_0 .

Следует отметить, что широкая гамма технологических процессов, используемых в современных микротехнологиях, производится при достаточно высоких температурах $T \approx 600 - 1300$ К. Поэтому устранение негативного проявления обратных процессов (дестабилизирующих производство устройств микроэлектроники) предполагает использование материалов рабочих сред, обладающих энергией активации более 2 эВ (см. данные табл. П.3.2). Это обстоятельство существенно ограничивает выбор возможных материалов рабочих сред при создании устройств электронной техники.

Эта ситуация еще более усугубляется при переходе к технологиям атомной сборки изделий, для которых фактор неправильной расстановки всего лишь нескольких атомов в пределах изделия может иметь фатальные последствия. Здесь наблюдается ситуация, несколько схожая с биологическими объектами (аминокислоты, белки, ДНК и т.д.), в которых подобные нарушения атомного масштаба приводят к сбою функционального назначения «устройства» в целом.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 4. Элементы равновесной термодинамики

Обобщенные силы и координаты процессов

Согласно *первому закону термодинамики* при изменении энергетического состояния термодинамической системы (например, в результате протекания в ней различного рода ФХП) сумма количества сообщенного системе тепла ΔQ и затраченной системой работы ΔW *зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от пути перехода* к конечному состоянию системы.

Эта сумма определяет изменение внутренней энергии ΔU термодинамической системы [12]:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = \Delta Q - \sum_i X_i \cdot \Delta x_i, \quad (\text{П.4.1})$$

где ΔQ и ΔW – соответственно количество тепла и работа; X_i и x_i – соответственно обобщенная сила и обобщенная координата конкретного элементарного процесса. (Знак минус перед фрагментом ΔW в выражении (П.4.1) обусловлен тем обстоятельством, что по историческим причинам, связанным с созданием паровых двигателей, в качестве положительной работы ΔW рассматривается работа, совершаемая системой над окружающей средой (термостатом)).

Если выполняется условие $\Delta U = 0$, то система после совершения кругового цикла возвращается в свое исходное состояние, при этом $\Delta Q = \Delta W$ и первоначальные значения переменных величин восстанавливаются.

Уравнение (П.4.1) устанавливает общие количественные соотношения в энергетическом представлении физико-химических процессов. Однако следует отметить, что для проведения анализа процессов, протекающих в конкретной физической системе, необходимо предварительно установить функциональные соотношения (называемые *термодинамическими функциями*) между термодинамическими параметрами системы в виде строгих аналитических зависимостей.

Т а б л и ц а П.4.1. Примеры представления элементарной работы dW для ряда физических процессов

№ п/п	Форма проявления энергии dW	Аналитическое представление dW
1	Процесс растяжения твердого тела (стержня)	$F \cdot dx$: F – механическая сила; x – длина стержня
2	Объемное расширение газа	$p \cdot dV$: p – давление газа; V – объем газа
3	Процесс образования новой поверхности	$\sigma \cdot dS$: σ – удельная поверхностная энергия; S – площадь поверхности
4	Процесс прохождения электрического тока	$q \cdot d\varphi$: q – электрический заряд; φ – электрический потенциал
5	Процесс намагничивания ферромагнетика	$H \cdot dB$: H – напряженность магнитного поля; B – магнитная индукция
6	Процесс поляризации диэлектрика	$E \cdot dD$: E – напряженность электрического поля; D – электрическая индукция
7	Процесс образования новой фазы вещества	$\eta \cdot dV$: η – удельная энергия образования новой фазы; V – объем новой фазы
8	Обобщенное представление параметра dW	$\sum_i X_i \cdot dx_i$: X_i – обобщенная сила ($F, p, \sigma, q, H, E, \eta$); x_i – обобщенная координата (x, V, S, φ, B, D)

Эквивалентность теплоты и работы, вытекающая из первого закона термодинамики, основана на том факте, что теплота и работа являются двумя формами передачи энергии. Однако эти формы передачи энергии имеют принципиальное различие, суть которого состоит в следующем:

- работа имеет ярко выраженный *векторизованный характер* в процессе передачи энергии от термостата к термодинамической системе;

- тепловая энергия, обусловленная броуновским (хаотическим) движением микрочастиц, является антиподом векторизованного движения микрочастиц.

В отличие от хаотической тепловой энергии векторизованная энергия может быть (в принципе, если не учитывать потери, обусловленные диссипацией энергии, в частности на трение) возвращена системе путем реализации обратного процесса. Такой процесс называется обратимым и может быть определен следующим образом: *процесс называется обратимым*, если в любой момент времени под воздействием бесконечно малого изменения условий окружающей среды *он может менять направление протекания на противоположное направление*.

Последнее обстоятельство имеет чрезвычайный практический интерес с точки зрения достижения высокой глубины реализации технологических процессов (см. Приложение № 3).

Калорическое и термическое уравнения состояния системы

Уравнение (П.4.1) является универсальным и в этой связи применимым для всех типов макроскопических систем. Однако даже для простейшего случая термодинамической системы (идеальный газ)

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = T \cdot \Delta S - p \cdot \Delta V \quad (\text{П.4.2})$$

это уравнение является неразрешимым, поскольку *содержит пять переменных* $\{U, p, V, T, S\}$. Следовательно, его практическое применение для конкретной термодинамической системы сопряжено с необходимостью дополнения к этому уравнению ряда дополнительных соотношений, характеризующих специфику рассматриваемой системы.

Для изыскания этих соотношений следует обратить внимание на тот факт, что *равновесные внутренние параметры* системы являются функциями *внешних параметров* и *температуры* системы, что приводит к существованию *термических* и *калорических* уравнений состояния системы. Эти дополнительные уравнения должны связывать температуру T и внешние параметры a_i с каким-либо *внутренним параметром* b_k термодинамической системы:

$$b_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n, T). \quad (\text{П.4.3})$$

Если в качестве внутреннего параметра b_k выступает непосредственно внутренняя энергия системы U (т.е. $b_k = U$), то получается *калорическое уравнение состояния* системы:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T). \quad (\text{П.4.4})$$

Своим названием калорическое уравнение состояния обязано тому обстоятельству, что с его помощью можно находить теплофизические характеристики материалов, например, теплоемкость веществ.

Если же внутренним параметром b_k является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная сила A_i (т.е. $b_k = A_i$), то получается *термическое уравнение состояния* системы:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T), \quad (\text{П.4.5})$$

где $i = 1, 2, \dots, n$.

Своим названием термическое уравнение состояния обязано тому обстоятельству, что с его помощью можно находить температуру системы.

Общее число термических и калорических уравнений состояния системы равно *числу ее степеней свободы*, т.е. числу *независимых параметров*, однозначно характеризующих состояние системы. Согласно постулатам равновесной термодинамики калорическое и каждое из термических уравнений состояния системы *не являются независимыми* (связаны дифференциальным уравнением в частных производных).

Если калорическое и все термические уравнения состояния системы известны, то далее, с помощью теоретического аппарата термодинамики, можно определить все термодинамические свойства системы. Важно отметить, что вывести (теоретическим путем) упомянутые выше уравнения состояния системы с помощью методов термодинамики не представляется возможным. Эти уравнения устанавливаются либо опытным путем, либо с помощью теоретического аппарата статистической физики.

Методологические принципы практического использования калорического и термических уравнений состояния удобно проиллюстрировать на примере анализа простейшей термодинамической системы «идеальный газ», для которой эти уравнения имеют соответственно вид (обратить внимание на то, что система имеет две степени свободы):

$$A = A(a, T) \quad (\text{термическое уравнение}), \quad (\text{П.4.6a})$$

$$U = U(a, T) \quad (\text{калорическое уравнение}). \quad (\text{П.4.6б})$$

Если принять в качестве обобщенной силы $A = p$ (давление газа) и сопряженную этой силе обобщенную координату $a = V$ (объем газа), то уравнения состояния приобретают вид:

$$p = p(V, T) \quad (\text{термическое уравнение}), \quad (\text{П.4.7a})$$

$$U = U(V, T) \quad (\text{калорическое уравнение}). \quad (\text{П.4.7б})$$

Для идеального газа термическим уравнением состояния является известное уравнение Клайперона-Менделеева (определено эмпирическим путем!):

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad (\text{термическое уравнение}). \quad (\text{П.4.8})$$

Обратить внимание на то обстоятельство, что наличие выражения (П.4.8) уменьшает число степеней свободы термодинамической системы на единицу.

Используя закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от его объема при постоянной температуре (т.е. исключается из рассмотрения потенциальная энергия взаимодействия атомов газа между собой: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$), для

калорического уравнения имеем:

$$U = \int C_V dT, \quad (\text{П.4.9})$$

где C_V – теплоемкость газа при постоянном объеме.

Согласно опытным данным теплоемкость C_V не зависит от температуры газа (элемент идеализации в постановке задачи), поэтому в результате интегрирования выражения (П.4.9) для калорического уравнения имеем:

$$U = C_V \cdot T + U_0, \quad (\text{П.4.10})$$

где U_0 – постоянная интегрирования, зависящая только от типа рассматриваемого газа.

Рассмотренный случай («идеальный газ») является самым простым в практике анализа термодинамических систем. Уже для случая «реальных газов» (не говоря о конденсированных средах) трудности нахождения уравнений состояния системы неизмеримо

возрастают. Именно это обстоятельство является сдерживающим фактором на пути широкого использования (внедрения) теоретических подходов равновесной термодинамики в производственно-техническую практику, связанную с созданием устройств электронной техники.

Термодинамические потенциалы системы

Метод *термодинамических потенциалов* (или метод *характеристических функций*) нашел широкое применение в практике анализа равновесных термодинамических систем. Базовым моментом этого метода является использование уравнение сохранения энергии, представленное в виде выражения (П.4.1).

Для объяснения сути метода термодинамических потенциалов обратимся к простой системе, состояние которой определяется выражением (П.4.2). Это выражение связывает между собой пять функций состояния системы: $\{U, p, V, T, S\}$. Отметим, что состояние простой системы (де-факто) определяется двумя параметрами из указанных пяти. Поэтому, выбирая из указанных пяти переменных две в качестве независимых переменных, получаем, что в исходном уравнении (П.4.2) содержится три неизвестные функции. Для их определения необходимо к известному уравнению (П.4.2) *добавить еще два уравнения*, к которым могут быть отнесены калорическое и термическое уравнения состояния (см. рассмотренный выше пример «идеальный газ»).

К достоинству метода термодинамических потенциалов следует отнести то обстоятельство, что с его помощью эту задачу (нахождение трех неизвестных) можно решить путем добавления *всего одного дополнительного уравнения*, а не двух уравнений, как это предполагалось ранее. Ниже будут рассмотрены некоторые возможные варианты установления термодинамических потенциалов равновесных систем.

Вариант №1. Термодинамический потенциал «*внутренняя энергия*».

Допустим, что известна функция состояния системы «*внутренняя энергия*»: $U = U(S, V)$, где энтропия S и объем V выступают в качестве *независимых переменных*.

Тогда, используя выражение (П.4.2), представленное в виде

$$dU = TdS - pdV, \quad (\text{П.4.11})$$

можно с помощью простого дифференцирования определить две оставшиеся переменные (обратить внимание: одна переменная – это сама функция U):

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{П.4.12})$$

Таким образом, можно считать, что функция внутренней энергии системы U , заданная в переменных S и V , является термодинамическим потенциалом (характеристической функцией) по переменным S и V .

Следует отметить, что термодинамический потенциал $U = U(S, V)$ является не совсем удобным с практической точки зрения, поскольку в нем в качестве независимой переменной фигурирует энтропия S , которая недоступна для прямого экспериментального определения.

Вариант №2. Термодинамический потенциал «свободная энергия».

Выберем в качестве независимых переменных простой системы температуру T и объем V . Отметим, что указанные переменные являются весьма удобными на практике ввиду доступности их для процедуры измерения.

Преобразуем выражение (П.4.11) таким образом, чтобы в нем фигурировали дифференциалы dT и dV . Для этого вычтем из обеих частей выражения (П.4.11) дифференциал $d(T \cdot S)$ и после преобразований получим:

$$-SdT = d(U - TS) + pdV. \quad (\text{П.4.13})$$

Примем обозначение: $F = U - TS$, где F - термодинамический потенциал «свободная энергия». С учетом этой замены имеем:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (\text{П.4.14})$$

Согласно выражению (П.4.14) для двух других переменных S и p имеем:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{П.4.15})$$

Таким образом, можно считать, что свободная энергия системы F , заданная в переменных T и V , является термодинамическим потенциалом (характеристической функцией) по переменным T и V .

Термодинамический потенциал $F(T, V)$ нашел широкое распространение в практике решения задач технологической направленности. В частности, с его помощью можно определить равновесную концентрацию точечных дефектов в кристаллических структурах (см. раздел 1.2.2).

Аналогично рассмотренным вариантам № 1 и 2 можно определить и другие типы термодинамических потенциалов.

Вариант №3. Термодинамический потенциал «энтальпия».

$$H(S, p) = U + pV, \quad (\text{П.4.16})$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (\text{П.4.17})$$

Вариант №4. Термодинамический потенциал «энергия Гиббса».

$$\Phi(T, p) = U - TS + pV, \quad (\text{П.4.18})$$

$$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (\text{П.4.19})$$

Все рассмотренные выше термодинамические потенциалы:

- являются *аддитивными* и *однозначными* функциями состояния системы;
- позволяют *характеризовать реакцию* системы при воздействии на нее внешних возмущающих факторов.

Для случая сложных термодинамических систем с переменным числом микрочастиц выражение (П.4.2) трансформируется к виду

$$\Delta U = T\Delta S - \sum_i X_i \cdot \Delta x_i + \sum_k \mu_k \Delta N_k, \quad (\text{П.4.20})$$

где N_k — количество в системе микрочастиц $k^{\text{го}}$ типа; μ_k — химический потенциал микрочастиц $k^{\text{го}}$ типа.

Физический смысл выражения (П.4.20) состоит в следующем: изменение внутренней энергии системы ΔU может происходить не только за счет сообщения ей теплоты ($\Delta Q = T\Delta S$) от внешнего

источника или совершения ею работы ($\Delta W = \sum_i X_i \cdot \Delta x_i$) над внешней системой (термостатом), но и за счет изменения суммарного количества частиц, находящихся в системе $\left(\sum_k \mu_k \Delta N_k \right)$. Отсюда вытекает физическое содержание параметра «химический потенциал»: μ_k - энергия, которая вносится каждой микрочастицей κ^{20} типа при ее вхождении в состав термодинамической системы.

Отметим, что в более детальной постановке вопроса изменение количества микрочастиц в системе ΔN_k следует представлять в виде

$$\Delta N_k = \Delta N_k^e + \Delta N_k^i, \quad (\text{П.4.21})$$

где ΔN_k^e - изменение числа микрочастиц в системе, обусловленное процессами обмена с термостатом; ΔN_k^i - изменение числа микрочастиц в системе, обусловленное протеканием в системе различных химических процессов (согласно закону сохранения массы $\sum_k m_k \Delta N_k^i = 0$), где m_k - масса микрочастицы κ^{20} типа).

Учебное издание

*Сапоян Ашот Геворкович,
Козлова Ирина Николаевна*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие

Редактор Т.К. Кретинина
Компьютерная верстка А.В. Ярославцева

Подписано в печать 04.09.2017. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 13,5.

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. 27/2017.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»
(Самарский университет)
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского университета.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.