

# ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 621.382.2

**С. И. Воронцов, магистрант, С. Б. Бакланов, канд. техн. наук, доц.,  
Н. Т. Гурин, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
С. Г. Новиков, канд. техн. наук,  
Ульяновский государственный университет  
Тел.: (8422) 320617, e-mail: svast@sv.univ.ru**

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ СИМИСТОРОВ

*Исследованы процессы, влияющие на магниточувствительные свойства маломощных планарно-диффузионных симисторов (ПДС). Предложен метод повышения магниточувствительности ПДС, заключающийся в облучении полупроводниковой структуры электронами.*

Многослойные полупроводниковые приборы с отрицательным дифференциальным сопротивлением, такие как тиристоры и симисторы, применяются в самых различных областях электроники. Однако из-за отсутствия или малой величины чувствительности тиристоров и симисторов к магнитному полю их применение в области магнетоэлектроники ограничено. При этом потребность в маломощных двунаправленных приборах, управляемых магнитным полем, в настоящее время существенно возрастает, поскольку наличие магниточувствительности позволило бы использовать подобные приборы в качестве пороговых магнитодатчиков и магнитных переключателей в узлах электрических схем, работающих как на постоянном, так и на переменном токе и потребляющих небольшую мощность. Это способствовало бы значительному упрощению электронных устройств и расширению их функциональных возможностей за счет замены традиционных параллельных и мостовых схем на основе однонаправленных ключевых эле-

ментов на дискретные двунаправленные приборы. В связи с этим экспериментальное исследование магниточувствительности (МЧ) планарно-диффузионных симисторов (ПДС) является актуальным.

Проявление МЧ у многослойных полупроводниковых структур, таких как тиристоры и симисторы, является относительно слабым, поскольку связано с малой зависимостью коэффициентов передачи тока составляющих транзисторов от индукции магнитного поля [1]. Усиление этой зависимости в большей степени проявляется в планарных структурах приборов такого типа и достигается использованием эффекта отклонения инжектированных носителей от коллектора тиристора к верхней поверхности структуры. При этом увеличение МЧ проявляется как при очень малых, так и при очень больших скоростях поверхностной рекомбинации  $s$ , при которых коэффициент передачи тока "продольного" транзистора соответственно либо растет, либо уменьшается вследствие изменения концентра-

ции носителей в приповерхностном слое. Однако при обычной стандартной технологии изготовления данных приборов, как правило, получаются средние значения  $s$ , при которых МЧ практически отсутствует [1]. Поэтому проявление МЧ в планарных тиристорах и симисторах является процессом нерегулярным и слабо выраженным, а задача стабильного получения требуемых значений  $s$  достаточно трудна решаема.

Известно, что под воздействием радиационного излучения изменяется ряд электрофизических параметров полупроводников, в том числе эффективные длина диффузионного смещения  $L$  и время жизни носителей заряда  $\tau$ , что влечет за собой изменение эксплуатационных характеристик приборов, сконструированных на их основе [2]. В частности, радиационная обработка отражается и на магнитных свойствах некоторых полупроводниковых приборов [3]. Однако сведений о радиационной стимуляции магниточувствительных свойств тиристоров и симисторов в литературе не встречается.

Целью данной работы явилось исследование физических процессов и механизмов, влияющих на магниточувствительность маломощных планарно-диффузионных симисторов [4] с гальваническим управлением при их радиационной модификации.

Основу облучаемых макетных образцов ПДС составляли интегральные модули из двух маломощных когланарных тиристорных структур серийно выпускаемых гибридных пороговых переключателей типа 2У106, сформированных в общем объеме полупроводника и имеющих встречно-параллельное соединение с помощью внешней коммутации (рис. 1) [5].

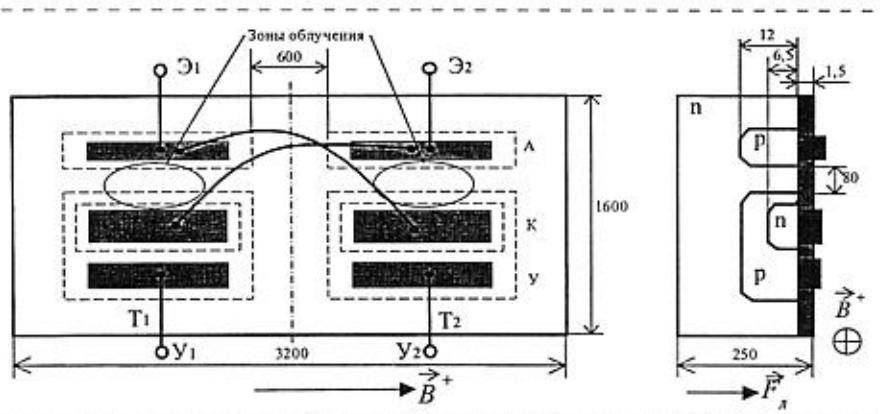


Рис. 1. Структура встречечно-параллельного ПДС на основе двух составляющих тиристоров с общим *n*-базовым слоем:  
 $T_1$  и  $T_2$  — тиристоры;  $A$  — анод;  $K$  — катод;  $Y$  — управляющий электрод тиристоров;  
 $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  и  $Y_1$ ,  $Y_2$  — силовые и управляющие электроды ПДС. Размеры даны в микрометрах

Данные структуры размещались в металлокерамическом корпусе ТО-5. Для исключения экранирующего влияния металлического корпуса крышка приборов перед проведением экспериментов была удалена. Кроме того, использование планарных тиристоров и наличие у них общей *n*-базы отличают данные ПДС от известных конструкций, в которых симистор реализован в виде пятислойной интегральной структуры либо встречечно-параллельным соединением двух отдельных дискретных тиристоров. При дальнейшем рассмотрении индукцию магнитного поля, отклоняющего носители заряда к верхней поверхности (грани с контактами), будем условно обозначать  $B^+$ , индукцию противоположного направления —  $B^-$ .

Первоначально (до облучения) отдельные исследуемые образцы ПДС не реагировали на действие постоянного магнитного поля вплоть до значений 2 Тл либо имели относительно низкую магниточувствительность (порядка 5 В/Тл) даже при максимальном токе управления. Это означает, что скорости генерационно-рекомбинационных процессов на поверхности образца и в объеме были близки, и тогда рекомбинация на поверхности, к которой за счет

силы Лоренца  $F_L$  отклоняются носители заряда при приложении магнитного поля  $B^+$  (рис. 1), практически полностью компенсируется генерацией носителей в объеме. В результате зависимости коэффициентов передачи тока составляющих транзисторов в ПДС от величины магнитного поля не существенны. Следовательно, незначительно и изменение основного эксплуатационного параметра ПДС — напряжения переключения  $U_{\text{пер}}$  — в зависимости от индукции магнитного поля  $B$ .

Радиационная обработка одних из образцов ПДС проводи-

лась со стороны верхней поверхности структуры  $\alpha$ -частицами от радиоизотопного источника на основе  $\text{Cm}^{244}$  (куррия-244) при нормальной температуре. В результате облучения удалось зафиксировать проявление МЧ и небольшое ее увеличение в ходе последовательного наращивания дозы [6]. Однако, несмотря на высокие энергии бомбардирующих частиц ( $E_\alpha \approx 4$  МэВ) и большой флюенс ( $\Phi = 5,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), существенного изменения МЧ образцов, представляющего практический интерес, не наблюдалось.

Другие образцы ПДС были подвергнуты воздействию электронов. Для облучения использовался источник электронов с энергией  $E_e \approx 30$  кэВ растрового электронного микроскопа типа РЭМ-100У. Образцы помещались в вакуумированную камеру (вакуум 0,013–0,0013 Па), содержащую предметный столик, который обеспечивал перемещение образца в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Таким образом обеспечивалось облучение только заданных областей в составе топологически сложной структуры ПДС (см. рис. 1). При этом площадь каждого облученного участка составила порядка  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ .

Как показали результаты экспериментальных исследований, облучение электронами сущест-

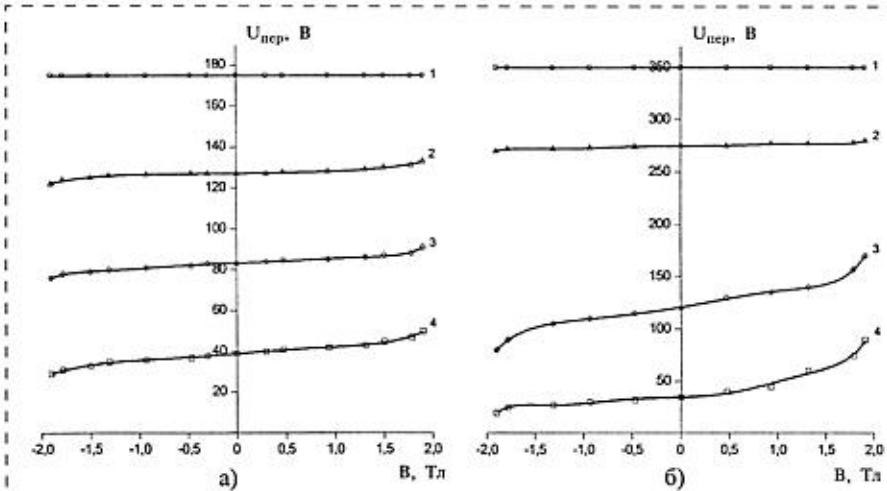


Рис. 2. Вольт-тесловые характеристики для напряжения переключения ПДС до (а) и после (б) облучения электронами (флюенс  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) при различных токах управления: 1 —  $I_{\text{upr}} = 0$ ; 2 —  $I_{\text{upr}} = 2,0 \text{ mA}$ ; 3 —  $I_{\text{upr}} = 2,6 \text{ mA}$ ; 4 —  $I_{\text{upr}} = 2,8 \text{ mA}$

венно повлияло на магниточувствительные свойства исследованных ПДС. В частности, из рис. 2 следует, что после электронной обработки (флюенс  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) диапазон изменений  $U_{\text{пер}}$  в магнитном поле увеличивается (следует обратить внимание на разный масштаб по оси ординат рис. 2, а и б). Заметим, что при всех значениях тока управления структура ПДС проявляет сильную чувствительность к направлению магнитного поля. Таким образом, в силу несимметричности характеристик относительно оси ординат магнитосимисторы можно считать полярными приборами, т. е. приборами со свойствами, сильно зависящими от направления поля  $B$ .

Полученные результаты обусловлены преимущественной генерацией радиационных дефектов на границе между кремниевой структурой прибора и защитным оксидным покрытием на ее поверхности.

При электронном облучении верхней поверхности структуры ПДС высокая концентрация дефектов и, соответственно, высокая плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне кремния обусловлена ионизационными эффектами и, в силу относительно небольших энергий бомбардирующих электронов, со-

зается главным образом в приповерхностных слоях на границе с оксидным покрытием [2]. Это приводит к увеличению скорости  $s$  на границе Si— $\text{SiO}_2$  и усилию как зависимости коэффициента передачи  $r_{\text{пр}}\text{-транзистора}$  от индукции магнитного поля  $B$ , так и магнитоконцентрационного эффекта.

Последний, в свою очередь, сильно зависит от различия интенсивности генерационно-рекомбинационных процессов на поверхности полупроводника и в объеме. Когда магнитное поле ( $B^+$ ) ориентировано так, что неосновные носители отклоняются к этой поверхности, наблюдается их сильная рекомбинация, следствием которой является увеличение сопротивления  $n$ -базы и снижение коэффициента передачи  $r_{\text{пр}}\text{-транзистора}$ , поскольку уменьшаются время жизни носителей заряда, диффузионная длина и доля носителей, прошедших через  $n$ -базу. Все это приводит к наблюдаемому возрастанию напряжения переключения. При изменении направления магнитного поля ( $B^-$ ) носители от верхней поверхности с высокой скоростью генерации отклоняются в глубь полупроводника с малой скоростью рекомбинации. Это приводит к увеличению концентрации носителей, участвующих в токе базы  $r_{\text{пр}}\text{-транзистора}$ , и соответ-

ствующего коэффициента передачи. Кроме того, возрастает время жизни носителей и увеличивается длина диффузионного пробега за счет действия силы Лоренца. В результате напряжение переключения уменьшается.

В случае же  $\alpha$ -обработки радиационные дефекты, вызванные преимущественно атомными смещениями, генерируются равномерно (в силу диффузности источника) по всей глубине облучаемого слоя, соизмеримой с глубиной залегания  $p$ -областей структуры [2]. При этом поверхностные эффекты от разрыва валентных связей и последующих атомных смещений относительно невелики, и коэффициент передачи  $r_{\text{пр}}\text{-транзистора}$  изменяется незначительно. Следовательно, не наблюдается и существенного изменения основного эксплуатационного параметра ПДС —  $U_{\text{пер}}$ .

Таким образом, основным процессом, стимулирующим магниточувствительность ПДС при их радиационной модификации, является изменение генерационно-рекомбинационного баланса на поверхности (границе Si— $\text{SiO}_2$ ), вызванное преимущественно ионизационными эффектами в результате дефектообразования структуры. Напротив, дефекты структуры за счет атомных смещений (при  $\alpha$ -облучении) влияют несущественно на магниточувствительные свойства ПДС.

На рис. 3 представлены зависимости вольтовой магниточувствительности  $\gamma_U$  ПДС от индукции магнитного поля  $B$  при различных токах управления  $I_{\text{упр}}$ . Как видно, с ростом индукции магнитного поля прямого и обратного направлений вольтовая магниточувствительность ПДС возрастает. Причем ее значение тем выше, чем больше ток управления, что, наряду с изменением коэффициента передачи  $r_{\text{пр}}\text{-транзистора}$ , связано еще и с проявлением магнитодиодного эффекта в структуре ПДС, возникающего при протекании тока управления [1].

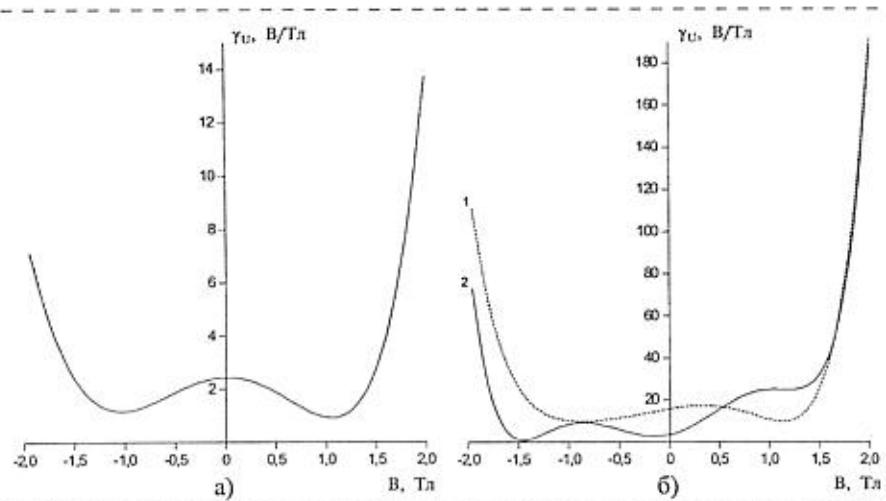


Рис. 3. Зависимость вольтовой магниточувствительности ПДС от индукции магнитного поля после облучения электронами (флюенс  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ):  
а —  $I_{\text{упр}} = 2,0 \text{ мА}$ ; б —  $I = I_{\text{упр}} = 2,6 \text{ мА}$ ; 2 —  $I_{\text{упр}} = 2,8 \text{ мА}$

Действительно, цепь "катод — управляющий электрод" составляющего ПДС тиристора представляет собой включенный в прямом направлении диод с длинной базой ( $d/L \gg 1$ , где  $d$  — длина базы диода). В таких "длинных" диодах распределение носителей и, следовательно, сопротивление толщи диода (базы) определяется длиной диффузионного смещения неравновесных носителей заряда. В поперечном магнитном поле уменьшение  $L$  приводит к понижению концентрации неравновесных носителей в базе, т. е. к повышению ее сопротивления. Это вызывает увеличение падения напряжения на базе и уменьшение на  $p-n$ -переходе (при условии постоянства приложенного напряжения). Уменьшение падения напряжения на  $p-n$ -переходе вызывает снижение инжекционного тока и, следовательно, дополнительное повышение сопротивления базы, а также новое уменьшение напряжения на  $p-n$ -переходе и т. д. [3]. В итоге, ток управления  $I_{\text{упр}}$  уменьшается, что приводит к дополнительному увеличению напряжения переключения  $U_{\text{пер}}$  в магнитном поле ( $B^+$ ). При обратном направлении магнитной индукции ( $B^-$ ) магнитодиодный эффект, напротив, уменьшает сопротивление базы  $p-n$ -перехода, поэтому МЧ снижается.

Асимметрия зависимости вольтовой МЧ от направления магнитного поля в ПДС обусловлена особенностями конструкции самих приборов (планарным расположением рабочих областей тиристорных структур) и различием скоростей поверхностной рекомбинации  $s$  на противоположных гранях структуры.

Проведенные исследования также позволяют сделать пред-

варительную оценку радиационной устойчивости планарных симисторов в ходе последовательного увеличения дозы. После облучения  $\alpha$ -частицами ( $E_a \approx 4$  МэВ, суммарный флюенс  $\Phi = 5,6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) статические характеристики ПДС практически не изменились. После облучения образцов ПДС электронами ( $E_e \approx 30$  кэВ, суммарный флюенс  $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) напряжение  $U_{\text{пер}}$  с ростом дозы увеличилось со 175 до 350 В, наряду с этим возросли силы тока включения от 0,2 до 2 мА и тока удержания от 1,1 до 34 мА, что свидетельствует о расширении диапазона блокирующей способности ПДС.

Таким образом, впервые обнаружены магниточувствительные свойства у таких сложных полупроводниковых приборов, как ПДС, и показаны способы усиления этих свойств. Выявлено, что основными процессами, влияющими на МЧ радиационно-модифицированных ПДС, являются ионизационные эффекты на поверхности расположения рабочих областей структуры. В результате проведенных исследований показано, что проявление магниточувствительности радиационно-модифицированной структуры ПДС основано на изменении зависимости коэффициента передачи  $p-n-p$ -транзисторов от магнитного поля в условиях действия магнитодиодного и магнитоконцентрационного эффектов. При радиационной модификации поверхности электронным облучением и, соответственно, возникновении области с повышенной скоростью поверхностной рекомбинации, с одной стороны, изменяются параметры вольт-амперной характеристики симисторной структуры, а с другой стороны — уси-

ливается проявление указанных гальваномагнитных эффектов, что способствует увеличению магниточувствительности. На основании исследования магниточувствительных свойств симисторных структур выявлено, что путем радиационного облучения электронами, а также при подаче тока управления можно не только существенно повысить магниточувствительность ПДС, но и задавать диапазон изменения его магниточувствительных свойств. Результаты работы позволяют говорить о создании нового класса полупроводниковых двунаправленных приборов с  $S$ -образной вольт-амперной характеристикой — полярных магнитосимисторов, что значительно расширяет спектр областей применения ПДС, в частности, в качестве сенсорных элементов в узлах микросистемной техники.

#### Список литературы

1. Викулин И. М., Викулина Л. Ф., Стafeев В. И. Гальваномагнитные приборы. М.: Радио и связь. 1983. 104 с.
2. Вавилов В. С., Кекелидзе Н. П., Смирнов Л. С. Действие излучений на полупроводники. М.: Наука. 1988. 192 с.
3. Егназарян Г. А., Стafeев В. И. Магнитодиоды, магнитотранзисторы и их применение. М.: Радио и связь. 1987. 88 с.
4. Пат. РФ № 2022412. Фотосимистор на основе полупроводниковой структуры / С. Б. Бакланов, В. В. Гайтан, Н. Т. Гурин, Б. И. 1994. № 20.
5. Бакланов С. Б., Гурин Н. Т., Новиков С. Г. Моделирование и исследование планарно-диффузионных симисторов малой мощности и оптопар на их основе // Изв. вузов. Электроника. 1997. № 6. С. 49–59.
6. Бакланов С. Б., Новиков С. Г., Гурин Н. Т., Кузнецов В. В., Калашников С. Л. Радиационная модификация магниточувствительных  $S$ -структур // LIV Научная сессия, посвященная Дню радио: Тез. докл., май 1999. М: Изд-во РНТОРЭС им. А. С. Попова. 1999. С. 87.

УДК 531.787.084.2:669.85/.86:621.315

**В. В. Каминский, д-р техн. наук,  
Л. Н. Васильев, канд. физ.-мат. наук,  
П. В. Дубровин, С. М. Соловьев,  
В. В. Шпейзман, д-р физ.-мат. наук,  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН**

## ДАТЧИКИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЛАСТМАССОВЫХ, КОМПОЗИТНЫХ И БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА САМАРИЯ (SmS)

Предложены тензорезисторные радиационно стойкие датчики на основе сульфида самария (SmS) для измерения составляющих деформации и давления всестороннего сжатия в критических точках конструкций из бетона, пластмассы и композитных материалов. Эти датчики могут быть использованы для долговременного контроля механических напряжений в процессе эксплуатации мостов, туннелей, креплений горных выработок и т. п., а также при изготовлении ответственных деталей конструкций в аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и других отраслях промышленности.

Разработаны тензорезисторные датчики для измерения составляющих деформации и давления всестороннего сжатия в критических точках конструкций при их нагружении. Для этого датчики размещаются внутри материала конструкций из бетона, пластмассы и композитных материалов (углепластиков, стеклопластиков) в процессе изготовления последних и могут выдавать информацию как во время стендовых испытаний конструкций, так и в процессе их эксплуатации. В общем случае для измерения всех компонентов произвольного симметричного тензора деформации минимальное число устанавливаемых взаимно независимых датчиков должно быть равно шести [1]. В большинстве частных случаев достаточно меньшего числа тензорезисторов (обычно от одного до трех).

Чувствительными элементами датчиков для бетона являются полупроводниковые тонкопленочные тензорезисторы специальной формы с активным слоем из материала на основе SmS. Они имеют коэффициент тензочувствительности  $K = 20 \div 100$  и чувствительность электросопротивления к всестороннему сжатию 1–3 % на 10 МПа (100 атм). Тензорезисторы работоспособны до давлений всестороннего сжатия  $10^3$  МПа и до температур  $\sim 400$  °С, обладают высокой временной стабильностью (проверено экспериментально до 12 лет) и рекордной радиационной стойкостью среди известных полупроводников. Они работоспособны до

экспозиционных доз  $\sim 10^{10}$  Р в условиях  $\gamma$ -облучения [2, 3]. Датчики выдерживают все деформации, которые выдерживают бетоны (предельно допустимые механические напряжения выше, чем у бетонов). Выходные характеристики тензорезисторов практически линейные по деформации, давлению и температуре во всех рабочих диапазонах. Выходной сигнал с датчиков без усиления составляет до 20 мВ в соответствии с максимально достижимыми в бетоне деформациями. Разрешающая способность по относительной деформации не хуже  $10^{-6}$ . Пространственная область мониторинга деформаций одним датчиком от  $\sim 10$  мм<sup>3</sup> до  $\sim 10^3$  см<sup>3</sup> в зависимости от размеров, числа и взаимного расположения тензорезисторов.

Приведенные на рис. 1 результаты параллельных исследований деформаций  $\omega$  в бетонном цилиндре при его сжатии, полученные с помощью датчиков на SmS и на универсальной испытательной машине "Instron 1342", показывают хорошее соответствие результатов. Однако датчики на SmS более четко показывают границы смены механизмов деформирования, в частности, переход от упругой зоны к пластической, благодаря локальности своих измерений. Геометрия приложения нагрузки и установки датчиков схематически показана на рис. 2. Здесь тензорезисторы 1 и 2 измеряют продольную и поперечную составляющие деформации соответственно.

Ближайшими аналогами таких датчиков являются закладные устройства на основе металлических тензорезисторов и магнитоупругие датчики. Они существенно уступают датчикам на SmS по всем эксплуатационным параметрам и превосходят их по габаритным размерам на несколько порядков,

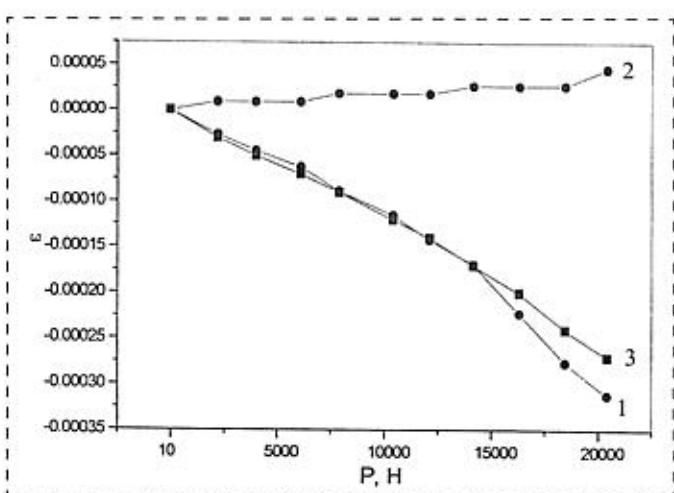


Рис. 1. Зависимости относительных деформаций от нагрузки для бетонного цилиндра при сжатии. Данные, полученные с датчика на SmS ( $K = 25$ ):

1 — продольная деформация; 2 — поперечная деформация; 3 — продольная деформация, измеренная с помощью экстензометра с базой 10 мм при испытании на "Instron 1342".

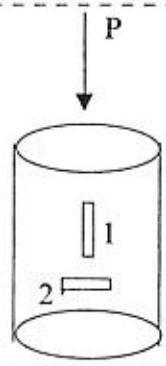


Рис. 2.  
Геометрия  
приложения  
нагрузки  
и установки  
датчиков

что и ограничивает область их применения.

Датчики для бетона на основе SmS защищены авторским свидетельством на изобретение [4]. Такие датчики использовались при разработке крепления нефтяных скважин, для контроля напряженного состояния бетонных конструкций в условиях подвижки грунта, а также для определения предельных отрицательных температур, при которых возможно проведение бетонных работ (определение температуры отверждения бетонного теста). На рис. 3 приведены в сравнении снятые с помощью датчиков на основе SmS температурные зависимости локальных объемных напряжений в замораживаемых бетонном teste и грунте. Информация получена с объемов бетона и грунта  $\sim 10 \text{ mm}^3$  в температурном интервале  $+10\text{--}45^\circ\text{C}$ . Кривые такого типа удалось снять впервые. Никакими другими средствами это сделать невозможно. Количественные данные и ход кривых соответствуют расчетам.

Датчики могут быть использованы для долговременного контроля механических напряжений в процессе эксплуатации мостов, туннелей, креплений горных выработок и т. п. Высокая радиационная стойкость может позволить применять датчики на SmS для мониторинга бетонных конструкций в условиях облучения.

Датчики для измерения деформации пластмасс и композитов по конструкции аналогичны датчикам для бетона и отличаются тем, что активный слой тензорезисторов нанесен на специальную по-

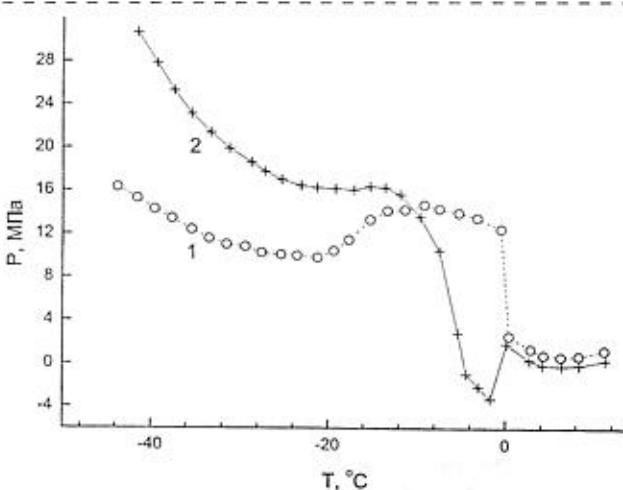


Рис. 3. Сняты с помощью тонкопленочного датчика на основе SmS зависимости локальных объемных напряжений от температуры в затвердевающем бетоне (1) и в замораживаемом грунте (2)

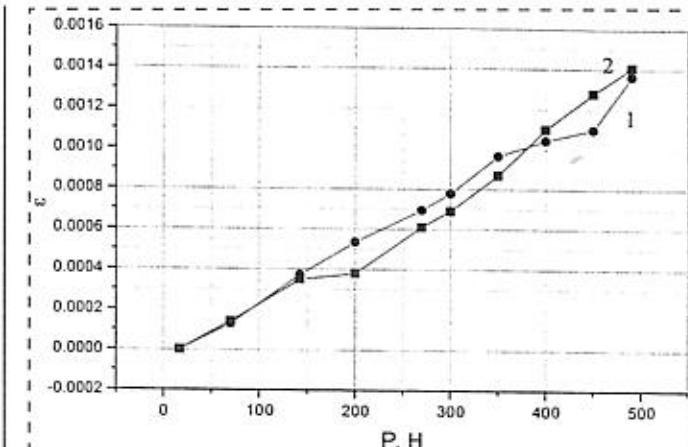


Рис. 4. Зависимости относительной деформации от нагрузки для пластмассового образца, полученные с помощью датчика на SmS (1) и экстензометра с базой 10 мм (2) при испытании на "Instron 1342"

дложку, наличие которой не вносит искажений в поле механических напряжений исследуемого объекта. Тензорезисторы имеют электросопротивление  $\sim 10^2\text{--}10^4 \Omega$  и выдерживают деформации до  $\sim 1,5\%$ . Выходной сигнал с датчика в рабочем диапазоне деформаций без усиления до 0,5 В. При этом линейность изменения  $\ln(R)$  с точностью 1 % наблюдается во всем рабочем диапазоне. Приведенная стабильность по времени составляет около двух лет. Достоверность информации, снимаемой с датчиков, помещенных в композиты и пластмассы, также проверялась на испытательной машине "Instron 1342". Результаты параллельных испытаний с помощью датчиков на SmS и на "Instron 1342" для пластмассового образца приведены на рис. 4. Наблюдалось хорошее соответствие результатов. На рис. 5 изображена геометрия приложения нагрузки и установки датчиков. Могут быть изготовлены тензорезисторы с базами от 0,5 мм до 10 см.

Высокая тензочувствительность позволяет измерять напряжения, возникающие в пластмассовых конструкциях не только при нагружении, но и при изменении температуры. Соответствующие испытания проводились до температур  $\sim +120^\circ\text{C}$ . Работоспособность при более высоких температурах ограничена обнаруженным недавно в материалах на основе сульфида самария эффектом генерации электродвижущей силы при  $T \approx 150^\circ\text{C}$ . Этот эф-

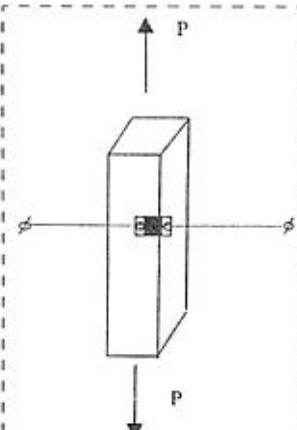


Рис. 5. Геометрия приложения нагрузки и установки датчиков

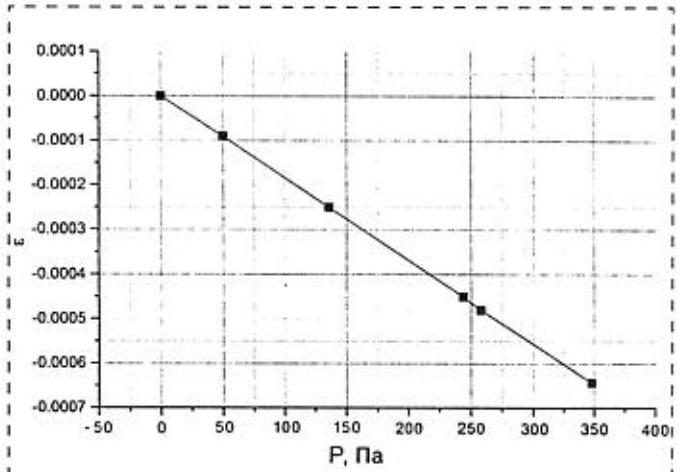


Рис. 6. Зависимость относительной деформации от удельной нагрузки для образца из углепластика, полученная с помощью датчика на SmS

фект связан с изменением валентности ионов самария, находящихся в междуузлиях кристаллической решетки SmS [5]\*. Однако и такие предельные рабочие температуры оказываются выше температур, при которых эксплуатируются исследуемые материалы.

На рис. 6 приведены результаты испытаний образца из углепластика с помощью датчика на основе SmS.

На рис. 7 изображена геометрия взаимного расположения нагрузки, датчика и слоев углепластика. На рисунке видно, что при малых деформациях выходной сигнал с датчика абсолютно линеен, что соответствует линейности изменения деформации с нагрузкой. Результаты испытаний при больших деформациях показаны на рис. 8. Из рис. 8 следует, что датчик работоспособен далеко за пределами области упругих деформаций образца. Расположение датчика и схема нагружения соответствует рис. 5. До нагрузки  $P \approx 6000$  Н датчик испытывает сжимающие плюссоны деформации. При

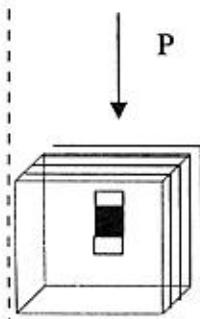


Рис. 7. Схематическое изображение образца из углепластика, приложенной нагрузки и датчика на основе SmS

\* Исследования проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-02-16947.

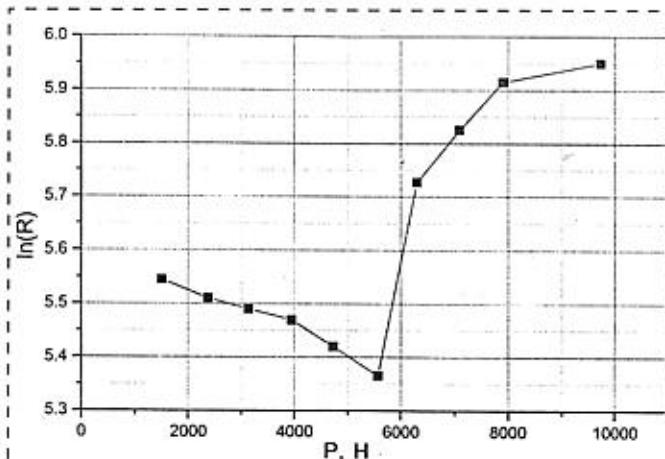


Рис. 8. Испытания до разрушения образца из углепластика. Данные получены с помощью тензорезистора на основе SmS

далее увеличении нагрузки наблюдается увеличение сопротивления тензорезистора, вызванное повреждениями чувствительного слоя вследствие растрескивания испытуемого образца. Последняя точка  $P = 10000$  Н соответствует разрушению образца при его относительной деформации 1,5 % (измерено на "Instron 1342").

Перспективным представляется изготовление композитных материалов с заранее встроенными тензорезисторами на основе SmS (пластины, стержни и т. п.) для применения при изготовлении ответственных деталей конструкций в аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и других отраслях промышленности. Аналогов таким материалам пока не существует.

#### Список литературы

- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука. 1965. 204 с.
- Каминский В. В., Васильев Л. Н., Горнушкина Е. Д., Соловьев С. М., Сосова Г. А., Володин Н. М. Влияние гамма-облучения на электрические параметры тонких пленок SmS // ФТП. 1995. Т. 29. Вып. 2. С. 306–308.
- Васильев Л. Н., Каминский В. В., Соловьев С. М., Шаренкова Н. В. Механизм высокой радиационной стойкости электрических параметров тонких пленок SmS // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 9. С. 1066–1068.
- Каминский В. В., Сосов Ю. М., Володин Н. М. Тензорезистор. А.с. № 1717946, приоритет от 11.07.1989.
- Каминский В. В., Соловьев С. М. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS // ФТП. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 423–426.

В. Г. Лугин,  
И. М. Жарский, канд. хим. наук, проф.,  
Белорусский государственный технологический  
университет

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ИНДИЯ И ОЛОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

*Исследована возможность использования термоЭДС, генерируемой при больших градиентах температур в тонких пленках металлооксидных полупроводников (на примере оксидов индия и олова), для регистрации адсорбционного отклика газовых сенсоров.*

*Показано, что использование термоЭДС в качестве измеряемого параметра позволяет улучшить метрологические характеристики газовых сенсоров.*

### Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке микроэлектронных первичных измерительных преобразователей (сенсоров) различных физических и химических величин: температуры, давления, ускорения, индукции магнитного поля, параметров излучений, влажности и химического состава газовых сред. Сенсоры для анализа состава газовых сред находят широкое применение в химической и электронной промышленности, машиностроении, космической, авиационной и автомобильной технике, а также при решении ряда экологических задач, связанных с получением информации о химическом составе атмосферы.

Одной из важнейших проблем химической сенсорики является создание высокочувствительных, селективных, надежных и долговечных датчиков газового анализа, наиболее перспективными среди которых считаются полупроводниковые газовые сенсоры (ППГС) адсорбционного типа, выполненные по микроэлектронной групповой технологии. Их перспективность обусловлена высоким качеством и миниатюрностью, низкой материало- и энергоемкостью, хорошей воспроизводимостью параметров и исключительным удобством обработки считываемой с них информации, а также возможностью их изготовления в едином комплексе интегральных и микросистемных технологий.

Из множества различных конструкций и принципов работы ППГС адсорбционного типа широкое применение на практике получили сенсоры хеморезистивного типа, принцип действия которых основан на изменении сопротивления сенсорного элемента при взаимодействии с определенным газом.

Полупроводниковым газовым сенсорам резистивного типа присущ ряд недостатков, характерных для данного способа детектирования и зачастую принципиально неустранимых. К числу таких недостатков можно отнести:

- неадекватную связь между составом газовой фазы и проводимостью чувствительного элемента вследствие неоднозначного влияния адсорбции многих газовых частиц на подвижность и концентрацию носителей заряда;
- наличие дрейфа показаний, вызванного труднопрогнозируемыми изменениями структуры чувствительного элемента при длительном функционировании;
- неконтролируемые процессы переноса вещества и поляризации электрических контактов при пропускании тока.

Все это обуславливает необходимость поиска таких электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента, которые могут оказаться менее подверженными влиянию вышеуказанных факторов.

В данной работе исследована возможность использования термоЭДС, генерируемой при больших градиентах температур в тонких пленках металлооксидных полупроводников (на примере оксидов индия и олова), для регистрации адсорбционного отклика сенсора. Принцип детектирования основан на зависимости термоЭДС чувствительного элемента (при фиксированном градиенте температуры) от качественного и количественного состава газовой среды [1, 2]. Естественно, что для практической реализации данного принципа детектирования и разработки сенсорных датчиков необходимо получение сенсорных элементов, не только способных генерировать термоЭДС, но и обладающих термоэлектрическими параметрами, чувствительными к составу газовой фазы.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Объектами исследований были тонкие пленки (30–80 нм)  $In_2O_3$  и  $SnO_2$ , полученные термическим окислением пленок индия и олова, осажденных методом магнетронного напыления.

Для реализации данного способа детектирования газовых смесей была разработана конструкция датчика, учитывающая особенности генерации и считывания сигналов, а также возможности по контролю функциональных параметров сенсорного датчика [3, 4].

В качестве подложки использовали слюду (мусковит) толщиной 10 мкм, низкая теплопроводность которой позволяет реализовывать большие градиенты температур, а высокое удельное сопротивление обеспечивает хорошую электроизоляцию между функциональными элементами датчика.

Конструкция сенсорного датчика представлена на рис. 1. Датчик представляет собой подложку 2,

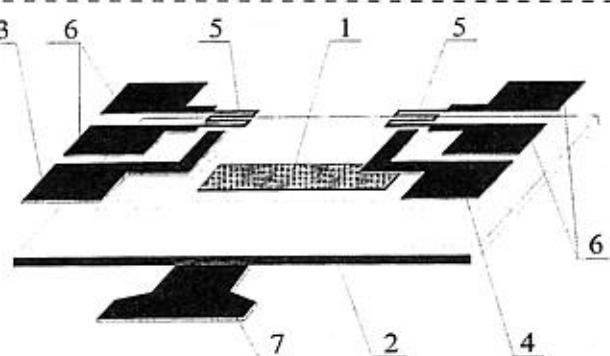


Рис. 1. Конструкция сенсорного датчика термоэлектрического типа: 1 — чувствительный слой; 2 — подложка; 3 — "горячий" пленочный электрод; 4 — "холодный" пленочный электрод; 5 — терморезисторы для контроля температуры "горячего" и "холодного" контактов; 6 — контактные площадки терморезисторов; 7 — нагреватель

на лицевой стороне которой сформирован чувствительный слой 1, "горячий" 3 и "холодный" 4 контакты и терморезисторы 5 для контроля температуры контактов. С обратной стороны подложки нанесен пленочный нагреватель 7 таким образом, чтобы нагревать только область пленки вблизи "горячего" контакта. Формирование контактов, терморезисторов и нагревателя проводили методом последовательного магнетронного напыления слоя тантала толщиной ~20 нм и слоя платины толщиной 250 нм на нагретую до 300 °C подложку. Подслой тантала и нагрев подложки применяли для улучшения адгезии платины к подложке.

Работает сенсор следующим образом: через нагреватель пропускают электрический ток такой величины, чтобы осуществить нагрев области газочувствительного элемента в зоне контакта 3 до необходимой температуры. При этом контакт 4 имеет температуру, близкую к температуре окружающей среды. В результате разности температур между "горячим" 3 и "холодным" 4 контактами генерируется термоЭДС, значение которой при постоянной разности температур между контактами зависит от концентрации и/или природы анализируемого газа [3, 4].

На следующем этапе работы были исследованы сенсорные свойства полученных датчиков. Основными задачами являлись:

- оценка возможности получения электрических сигналов, адекватно связанных с составом газовой среды, т. е. с наличием в ней определенных газовых компонентов;
- выбор оптимальных режимов функционирования датчиков и описание общих закономерностей изменения сигнала при адсорбционном взаимодействии чувствительного элемента с газовыми частицами различной природы;
- сравнительная оценка функциональных характеристик полученных датчиков термоэлектрического типа с датчиками резистивного типа.

Газочувствительные свойства датчиков с сенсорным элементом из оксида индия были исследованы по отношению к диоксиду азота и амиаку. Данные газы характеризуются различными донорно-акцепторными свойствами по отношению к электрону, что делает более удобным модельное описание принципов функционирования датчиков данного типа.

Сравнительные характеристики функциональных параметров термоэлектрических и резистивных датчиков были исследованы на примере датчиков с чувствительными слоями на основе  $\text{SnO}_2$ , изготовленными по аналогичной технологии.

Исследования сенсорных свойств пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученных окислением индия при 500 °C в течение одного часа, выявили высокую чувствительность термоЭДС при детектировании амиака. Воздействие на сенсорный датчик воздушной смеси, содержащей амиак, приводит к увеличению термоЭДС при постоянной разнице температур между контактами. Как показали исследования сенсорных свойств в интервале температур горячего контакта 100—400 °C, при температуре горячего контакта ~270 °C полученные датчики обладают оптимальными параметрами при детектировании  $\text{NH}_3$ . Исходя из этого, за рабочую температуру датчика приняли температуру горячего контакта 270 °C, при этом холодный контакт оставался при температуре 20 °C. Воздействие воздушной смеси, содержащей 100 ppm  $\text{NH}_3$ , приводит к увеличению ЭДС датчика от 19 до 46 мВ. Как видно из кинетики адсорбционного отклика термоЭДС (рис. 2), полученные пленки обладают высоким быстродействием и хорошей обратимостью сигнала. Время срабатывания, определяемое как время, необходимое для изменения сигнала на величину, состав-

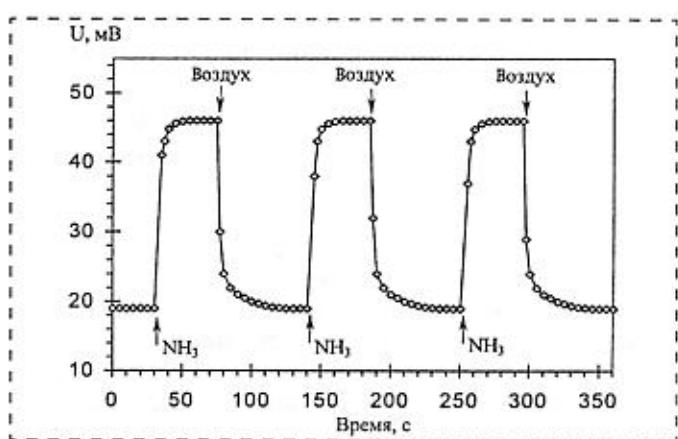


Рис. 2. Кинетика адсорбционного отклика термоЭДС тонких пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  при периодическом воздействии 100 ppm  $\text{NH}_3$  в воздушной атмосфере

ляющую 90 % максимального изменения, приблизительно равно 8 с. Время восстановления, определяемое как время, необходимое для 90 %-ного восстановления сигнала по сравнению с исходным значением до подачи газа, составляет ~12 с. Полное время срабатывания, требуемое для выхода сигнала на насыщение после подачи газовой смеси, содержащей 100 ppm  $\text{NH}_3$ , составляет 25–30 с. Полное время восстановления после продувки чистым воздухом, не содержащим  $\text{NH}_3$ , примерно 35–40 с.

Изучение поведения датчиков при продолжительном периодическом воздействии газовой смеси, содержащей 100 ppm  $\text{NH}_3$ , показывает воспроизводимость сигнала полученных сенсорных датчиков по динамическому диапазону изменения ЭДС и кинетическим параметрам.

Исследования сенсорных свойств данных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  при детектировании малых концентраций  $\text{NO}_2$  не выявили значительной чувствительности термоЭДС к содержанию  $\text{NO}_2$  в воздушной атмосфере. Наблюдалось лишь незначительное уменьшение термоЭДС при воздействии  $\text{NO}_2$ , значение которой составляло 1–3 мВ (в зависимости от температуры горячего контакта) при концентрации  $\text{NO}_2$  1,8 ppm.

Исходя из того, что воздействие  $\text{NO}_2$  приводит к уменьшению термоЭДС при постоянной разности температур между контактами, т. е. к уменьшению коэффициента Зеебека, было выдвинуто предположение, что пленки, обладающие большим коэффициентом Зеебека, могут оказаться более чувствительными к диоксиду азота. Как показали исследования электрофизических свойств пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученных при различных режимах окисления, увеличение температуры окисления пленок In с 500 до 600 °C приводит к увеличению удельного сопротивления пленок и коэффициента Зеебека. Основываясь на данном факте и высказанных выше предположениях, были изготовлены сенсорные датчики, в которых в качестве чувствительных элементов использовали пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученные окислением индия при 600 °C в течение 1 ч.

Полученные данным способом пленки характеризовались большим коэффициентом Зеебека и большей чувствительностью к  $\text{NO}_2$ . Заметная чувствительность термоЭДС таких пленок к  $\text{NO}_2$  начала проявляться при температуре горячего контакта чувствительного слоя ~100 °C. При воздействии на сенсорный датчик воздушной смеси, содержащей 1,8 ppm  $\text{NO}_2$ , происходило уменьшение ЭДС датчика от 7,6 до 2,8 мВ, холодный контакт при этом находился при температуре 20 °C.

Увеличение температуры горячего контакта и, как следствие, разницы температур между горячим и холодным контактами приводит к увеличению чувствительности. Чувствительность возрастает с

ростом температуры горячего контакта до 300 °C, затем в интервале температур 300–330 °C почти не изменяется, после чего начинает уменьшаться, что, вероятно, связано с уменьшением числа адсорбированных частиц с ростом температуры. Исходя из данной зависимости за рабочую температуру датчика приняли температуру горячего контакта 300 °C, при этом холодный контакт оставался при температуре 20 °C.

Как видно из кинетики адсорбционного отклика термоЭДС (рис. 3), пленки обладают высокой чувствительностью в совокупности с высоким быстродействием и хорошей обратимостью сигнала. При воздействии 1,8 ppm  $\text{NO}_2$  ЭДС датчика уменьшается от 37 до 1,2 мВ. Время срабатывания ( $t_{\text{раб}} 90\%$ ) приблизительно равно 7 с, время восстановления ( $t_{\text{вост}} 90\%$ ) — 10 с. Полное время срабатывания, необходимое для выхода сигнала на насыщение после подачи газовой смеси, содержащей 1,8 ppm  $\text{NO}_2$ , составляет 30–35 с. Полное время восстановления после продувки чистым воздухом, не содержащим  $\text{NO}_2$ , равно 40–45 с. При периодическом воздействии газовой смеси, содержащей 1,8 ppm  $\text{NO}_2$ , датчики показывают воспроизводимость сигнала по изменению ЭДС и кинетическим параметрам.

Поскольку активным участником процессов, происходящих на поверхности оксидных пленок при адсорбционном взаимодействии с газовой средой, является кислород, то большой интерес представляет сравнение его влияния на термоэлектрические и резистивные свойства сенсорных пленок.

Было установлено, что термоЭДС пленок  $\text{SnO}_2$ , полученных окислением олова при 500 °C в течение 1 ч, наиболее чувствительна к изменению концентрации кислорода при температуре горячего контакта ~250 °C. По этой причине для сравни-

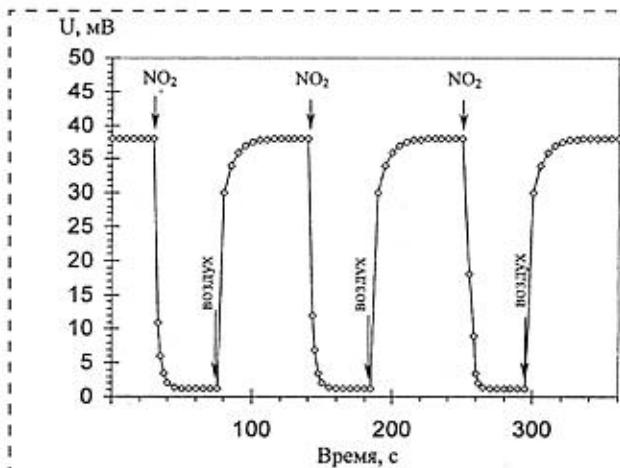


Рис. 3. Кинетика адсорбционного отклика термоЭДС тонких пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  при периодическом воздействии 1,8 ppm  $\text{NO}_2$  в воздушной атмосфере

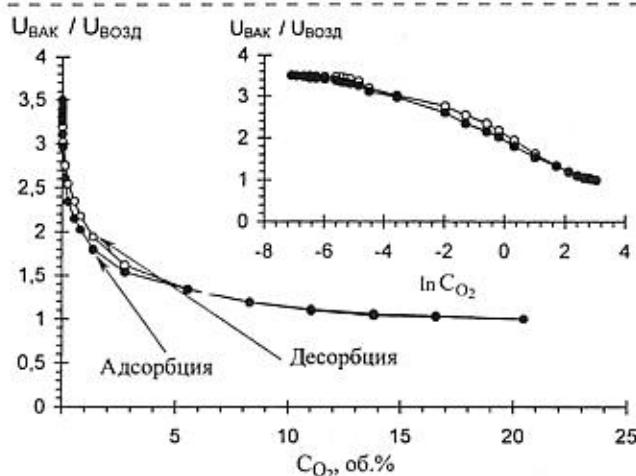


Рис. 4. Зависимость относительного изменения термоЭДС пленки  $\text{SnO}_2$  от содержания кислорода в окружающей атмосфере (температура "горячего" контакта 250 °C)

тельного анализа была использована зависимость относительного изменения удельной электропроводности пленок  $\text{SnO}_2$  при данной температуре пленки от содержания кислорода в окружающей атмосфере. На рис. 4 и 5 видно, что изменение содержания кислорода в интервале концентраций  $\text{CO}_2$  от 21 до 0,001 об. % приводит к увеличению термоЭДС и проводимости пленки соответственно в 3,5 и 3,8 раза. Гистерезис значений термоЭДС пленки при изменении концентрации кислорода в указанном диапазоне значительно меньше, чем гистерезис значений электропроводности.

Поскольку нелегированные пленки  $\text{SnO}_2$  обла дают достаточно низкой чувствительностью к восстановительным газам, то для повышения чувствительности к СО проводили легирование пленок  $\text{SnO}_2$  палладием, каталитическая активность которого позволяет повысить чувствительность к восстановительным газам. Легирование пленок осуществляли путем введения палладия в исходную мишень. Для сравнительного анализа сенсорных характеристик были использованы датчики резистивного и термоэлектрического типа на основе пленок  $\text{SnO}_2$  с содержанием Pd в количестве ~1,0 ат. % (по данным ВИМС).

Исследования резистивных датчиков показали, что чувствительность пленок к СО увеличивается в интервале 200–300 °C, затем начинает снижаться (рис. 6). Максимальная чувствительность проявляется при температуре пленок около 300 °C. Быстро действие датчиков возрастает с увеличением температуры во всем исследованном температурном интервале. Изучение воздействия воздушной смеси, содержащей 1,155 об. % СО, на пленки  $\text{SnO}_2$ , легированные Pd, показало, что проводимость

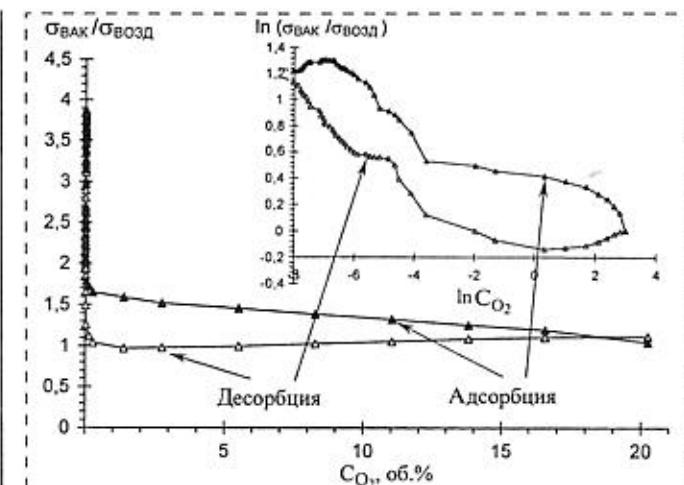


Рис. 5. Зависимость относительного изменения проводимости пленки  $\text{SnO}_2$  от содержания кислорода в окружающей атмосфере (температура пленки 250 °C)

пленок обратимо изменяется при периодическом воздействии газа.

На рис. 7 представлена кинетика адсорбционного отклика термоЭДС пленок  $\text{SnO}_2$ , легированных палладием, на содержание 1 об. % СО в воздухе. Максимальное изменение термоЭДС происходит при температуре "горячего" контакта 225 °C. Изменение термоЭДС пленки происходит в течение 10–15 с, в то время как адсорбционный отклик проводимости, даже при более высоких температурах, достигает своего насыщения лишь за 2–5 мин. Причиной этого может являться низкая скорость релаксации подвижности носителей заряда, не оказывающая влияния на термоЭДС.

Чувствительность термоЭДС пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  к адсорбции частиц из газовой фазы может быть объяснена следующим образом. Оксид ин-

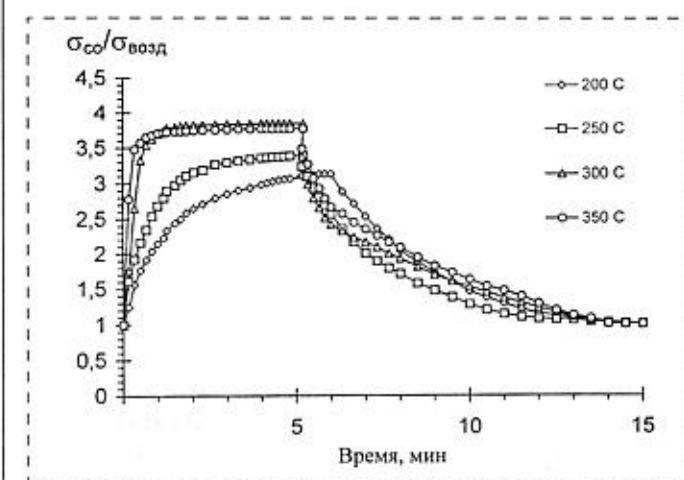


Рис. 6. Кинетика адсорбционного отклика проводимости пленок  $\text{SnO}_2$  (Pd) на 1,155 об. % СО в воздухе при различных температурах

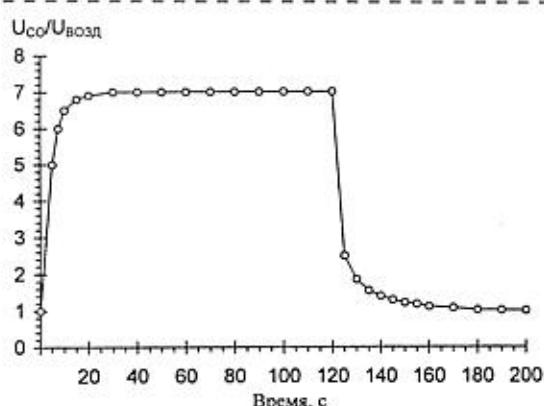


Рис. 7. Кинетика адсорбционного отклика термоЭДС пленок  $\text{SnO}_2$  (Pd) на 1 об. % CO в воздухе при температуре "горячего" контакта 225 °C

дия и диоксид олова представляют собой примесные широкозонные полупроводники *n*-типа, основной донорной примесью в которых являются кислородные вакансии. Кислородные вакансии в  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  стабилизируются электронами, соответствующие им уровни расположены в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. В обычных условиях, как показали результаты исследований поверхности пленок методами ВИМС, ОЭС, РФС, поверхность обоих типов пленок содержит большое число частиц, адсорбированных из газовой фазы. Взаимодействие адсорбированных частиц с пленкой приводит к образованию различных адсорбционных состояний, влияющих на электрофизические свойства пленки. Основным видом несобственных поверхностных состояний, оказывающих сильное влияние на электрофизические параметры пленок, являются состояния, образованные хемосорбицией кислорода. На данных поверхностных состояниях происходит локализация свободных электронов, что непосредственно сказывается на параметрах электропереноса и термоэлектрических свойствах пленок. Кислород, являясь акцептором электронов, хемосорбируется на поверхности оксидов, в большинстве случаев в заряженной форме, т. е. создает в запрещенной зоне локальные уровни. Исходя из этого, одним из механизмов воздействия адсорбции газовых частиц на термоэлектрические свойства может являться изменение концентрации или зарядовой формы адсорбированного кислорода под воздействием частиц определенного типа. Однако, как показали проведенные исследования, изменение концентрации кислорода даже в очень широком диапазоне изменяет термоЭДС лишь в несколько раз, поэтому, судя по большим значениям откликов на малые концентрации детектируемых газов, существует и второй механизм, заключающийся в непосредст-

венном воздействии адсорбированных частиц на термоэлектрические свойства.

Механизмы функционирования конкретных датчиков под воздействием определенного газа можно описать следующим образом. Под воздействием аммиака, который характеризуется донорным характером адсорбционного взаимодействия по отношению к  $\text{In}_2\text{O}_3$ , происходит увеличение концентрации электронов в области горячего контакта пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В результате этого возникает дополнительный поток электронов от горячего контакта к холодному, который компенсируется дополнительной составляющей электрического поля, возникающей вследствие перераспределения заряда вдоль пленки и приводящей к увеличению ЭДС датчика.

Под влиянием адсорбции  $\text{NO}_2$  происходит сильное уменьшение термоЭДС пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Поскольку молекулы  $\text{NO}_2$  обладают большим сродством к электрону, чем молекулы  $\text{O}_2$  (для  $\text{NO}_2$  — 2,42 эВ, для  $\text{O}_2$  — 0,44 эВ), то при адсорбционном взаимодействии с пленкой они будут обладать более ярко выраженными акцепторными свойствами. В случае достаточно малых концентраций адсорбированных молекул  $\text{NO}_2$  более вероятным является возникновение заряженной формы адсорбции, при которой свободный электрон и хемосорбированная частица связываются обменным взаимодействием, приводящим к "сильной" локализации электрона на энергетическом уровне адсорбированной частицы. Взаимодействие пленки с большими концентрациями  $\text{NO}_2$  может привести к выравниванию уровня Ферми с энергетическими уровнями хемосорбированных частиц. В обоих случаях происходит резкое уменьшение концентрации свободных электронов в области "горячего" контакта пленки, при этом для сохранения электрического равновесия начинается отток электронов из области холодного контакта, что приводит к уменьшению величины, а иногда и изменению знака термоЭДС.

Катализическая активность пленок  $\text{SnO}_2$ , легированных Pd, по отношению к CO в большой мере обусловлена присутствием на поверхности различных форм адсорбированного кислорода, которые способствуют протеканию процессов каталитического окисления CO до  $\text{CO}_2$ . Из заряженных форм поверхностного кислорода наиболее высокой реакционной способностью обладает  $\text{O}^-$ , образование которого происходит при температурах 200—280 °C. При детектировании CO в диапазоне рабочих температур чувствительного элемента наиболее вероятен процесс каталитического окисления CO в  $\text{CO}_2$  с участием радикала  $\text{O}^-$  с последующей десорбцией  $\text{CO}_2$ . Протекание данного поверхностного процесса сопровождается увеличением концентрации свободных электронов в области горячего контакта пленки за счет делокализа-

ции электронов, ранее локализованных на заряженных формах кислорода. Увеличение концентрации свободных электронов также может являться следствием хемосорбционного взаимодействия пленки с монооксидом углерода, который характеризуется донорными свойствами по отношению к оксидным полупроводникам *n*-типа. Данные процессы, происходящие в области пленки вблизи горячего контакта, приводят к увеличению термоЭДС.

В реальных условиях, вероятнее всего, изменения термоЭДС связаны как с изменением концентрации и/или форм адсорбированного кислорода, так и с непосредственным воздействием адсорбированных частиц на электрофизические параметры полупроводника.

\* \* \*

Полученные тонкопленочные полупроводниковые газовые сенсоры являются более удобными для использования в конструкциях газоанализаторов, так как измеряемым электрическим сигналом является генерируемая сенсором ЭДС, значе-

ние которой определяется составом окружающей газовой среды. Такие сенсоры обладают более высоким быстродействием и значительно меньшим дрейфом показаний по сравнению с резистивными сенсорами, изготовленными с применением тех же чувствительных материалов.

#### Список литературы

1. Лугин В. Г., Зарапин В. Г., Жарский И. М. Использование термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических газовых сенсоров // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием. СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы. Июнь 2000, Санкт-Петербург, Россия, С. 175.
2. Патент РФ RU 2146816 МКИ G01N 27/00, 33/00, H01L 49/02. Способ детектирования газовых смесей / В. Г. Зарапин, В. Г. Лугин, И. М. Жарский. (BY) БГТУ. Приоритет от 19.02.1998 (BY). 10 с.
3. Патент РБ на полезную модель № 2 BY 2 U МКИ G01N 27/00. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / В. Г. Лугин, В. Г. Зарапин, И. М. Жарский. БГТУ. Приоритет от 20.02.1998 (BY). 4 с.
4. Свидетельство на полезную модель РФ № 8805 МКИ RU 8805 U1. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / В. Г. Лугин, В. Г. Зарапин, И. М. Жарский. БГТУ. Приоритет от 05.05.1998 (BY). 2с.

УДК 543.8

**Н. Н. Головнев, д-р хим. наук, проф.,  
Г. В. Новикова, И. И. Головнева, канд. хим. наук,  
Красноярский государственный университет,  
E-mail: complex@kras.ru**

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Предложены простые и экспрессные методики потенциометрического определения лекарственных препаратов и анализа соответствующих производственных растворов с помощью ионоселективных электродов. Отмечено, что для этих целей наиболее универсальным является метод титрования до постоянного значения потенциала или pH.*

Потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из перспективных методов при контроле процессов производства и качества лекарственных препаратов. Определение компонентов питательных сред, растворов ферментации и полученных лекарственных препаратов традиционными химическими и физико-химическими методами часто является длительным и трудоемким. Ионометрический анализ характеризуется экспрессностью, точностью и низкой стоимостью применяемого оборудования.

Однако возможности этого метода в фармацевтическом анализе реализованы далеко не полностью.

В обзорной работе [1] приведены сведения о ИСЭ, пригодных для анализа медицинских препаратов. Как правило, их поведение в реальных средах мало изучено, а сами они характеризуются низкой селективностью и малым сроком службы. Возможности изготовления новых высокоселективных ИСЭ довольно ограничены. В принципе, ИСЭ с низкой селективностью все же можно использовать в химическом анализе многокомпонентных водных растворов. Заслуживает внимания мультисенсорный подход, в котором на основании данных по неселективному отклику массива сенсоров (ИСЭ) и последующей обработки полученных результатов, например, с помощью метода "искусственных нейронных сетей" [2], удается установить ионный состав анализируемого раствора. Такая мультисенсорная система рассматривается как прототип устройства типа "электронный язык". Ее внедрение в практику химического анализа требует наличия современного оборудования (прежде всего компьютеров и набора разных ИСЭ), а также квалифицированного и обученного персонала. Продвижение по этому пути потребует значительных материальных затрат и в настоящее время представляется мало привлекательным.

Другой путь более широкого вовлечения ИСЭ в практику химического анализа состоит в разработ-

ции электронов, ранее локализованных на заряженных формах кислорода. Увеличение концентрации свободных электронов также может являться следствием хемосорбционного взаимодействия пленки с монооксидом углерода, который характеризуется донорными свойствами по отношению к оксидным полупроводникам *n*-типа. Данные процессы, происходящие в области пленки вблизи горячего контакта, приводят к увеличению термоЭДС.

В реальных условиях, вероятнее всего, изменения термоЭДС связаны как с изменением концентрации и/или форм адсорбированного кислорода, так и с непосредственным воздействием адсорбированных частиц на электрофизические параметры полупроводника.

\* \* \*

Полученные тонкопленочные полупроводниковые газовые сенсоры являются более удобными для использования в конструкциях газоанализаторов, так как измеряемым электрическим сигналом является генерируемая сенсором ЭДС, значе-

ние которой определяется составом окружающей газовой среды. Такие сенсоры обладают более высоким быстродействием и значительно меньшим дрейфом показаний по сравнению с резистивными сенсорами, изготовленными с применением тех же чувствительных материалов.

#### Список литературы

1. Лугин В. Г., Зарапин В. Г., Жарский И. М. Использование термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических газовых сенсоров // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием. СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы. Июнь 2000, Санкт-Петербург, Россия, С. 175.
2. Патент РФ RU 2146816 МКИ G01N 27/00, 33/00, H01L 49/02. Способ детектирования газовых смесей / В. Г. Зарапин, В. Г. Лугин, И. М. Жарский. (BY) БГТУ. Приоритет от 19.02.1998 (BY). 10 с.
3. Патент РБ на полезную модель № 2 BY 2 U МКИ G01N 27/00. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / В. Г. Лугин, В. Г. Зарапин, И. М. Жарский. БГТУ. Приоритет от 20.02.1998 (BY). 4 с.
4. Свидетельство на полезную модель РФ № 8805 МКИ RU 8805 U1. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / В. Г. Лугин, В. Г. Зарапин, И. М. Жарский. БГТУ. Приоритет от 05.05.1998 (BY). 2с.

УДК 543.8

**Н. Н. Головнев, д-р хим. наук, проф.,  
Г. В. Новикова, И. И. Головнева, канд. хим. наук,  
Красноярский государственный университет,  
E-mail: complex@kras.ru**

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Предложены простые и экспрессные методики потенциометрического определения лекарственных препаратов и анализа соответствующих производственных растворов с помощью ионоселективных электродов. Отмечено, что для этих целей наиболее универсальным является метод титрования до постоянного значения потенциала или pH.*

Потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из перспективных методов при контроле процессов производства и качества лекарственных препаратов. Определение компонентов питательных сред, растворов ферментации и полученных лекарственных препаратов традиционными химическими и физико-химическими методами часто является длительным и трудоемким. Ионометрический анализ характеризуется экспрессностью, точностью и низкой стоимостью применяемого оборудования.

Однако возможности этого метода в фармацевтическом анализе реализованы далеко не полностью.

В обзорной работе [1] приведены сведения о ИСЭ, пригодных для анализа медицинских препаратов. Как правило, их поведение в реальных средах мало изучено, а сами они характеризуются низкой селективностью и малым сроком службы. Возможности изготовления новых высокоселективных ИСЭ довольно ограничены. В принципе, ИСЭ с низкой селективностью все же можно использовать в химическом анализе многокомпонентных водных растворов. Заслуживает внимания мультисенсорный подход, в котором на основании данных по неселективному отклику массива сенсоров (ИСЭ) и последующей обработки полученных результатов, например, с помощью метода "искусственных нейронных сетей" [2], удается установить ионный состав анализируемого раствора. Такая мультисенсорная система рассматривается как прототип устройства типа "электронный язык". Ее внедрение в практику химического анализа требует наличия современного оборудования (прежде всего компьютеров и набора разных ИСЭ), а также квалифицированного и обученного персонала. Продвижение по этому пути потребует значительных материальных затрат и в настоящее время представляется мало привлекательным.

Другой путь более широкого вовлечения ИСЭ в практику химического анализа состоит в разработ-

ке новых способов анализа, основанных на использовании уже проверенных временем ИСЭ, характеризующихся высокой селективностью, хорошей воспроизводимостью результатов измерений и большим ресурсом работы. К сожалению, известно всего несколько таких электродов [3]. По нашему мнению, именно этот путь представляется наиболее разумным в данной ситуации, сложившейся в отечественной фармацевтической промышленности.

В течение последних 12 лет нами проводились систематические исследования, посвященные использованию ИСЭ в химическом анализе на примере промышленных растворов и готовых лекарственных форм, производимых преимущественно на ОАО "Красфарма" (г. Красноярск). Данная статья является кратким обобщением полученных при этом результатов. В ней рассматриваются конкретные примеры применения ИСЭ для контроля производства и оценки качества лекарственных препаратов.

По надежности и долговечности среди ИСЭ особо выделяется *стеклянный электрод*. Обычно лекарственные препараты в водном растворе проявляют слабые кислотные или основные свойства, что часто делает мало пригодной процедуру титрования до точки эквивалентности. При этом значение pH в точке эквивалентности ( $pH_{T\Theta}$ ) зависит от концентрации определяемого вещества [3]. Более универсальным методом является титрование до фиксированного pH с применением стеклянного pH-чувствительного электрода (альтернативным способом является титрование в неводных растворителях). В этом случае определенные перспективы имеет применение одного из подходов, используемых в координационной химии, — метода соответственных растворов. Его теоретическое обоснование на примере потенциометрического определения слабых оснований (подобного рода рассуждения применимы и для слабых кислот) путем титрования стандартными растворами сильных минеральных кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$  и т. д.) до постоянного значения pH подробно рассмотрено в [4]. В этой же работе показано, что при определении ε-аминокапроновой кислоты в водных растворах одноименного лекарственного препарата ошибка анализа не превышает 1 отн. %. Разработанная методика проста и экспрессна. При условии предварительного титрования стандартного раствора определяемого компонента не требуется точной настройки pH-метра по буферным растворам.

Если определяемое вещество не обладает заметными кислотными и (или) основными свойствами, то его иногда удается перевести в комплексное соединение, которое уже проявляет такие свойства. Например, pH-метрическое определение D-сорбита ( $C_6H_{14}O_6$ ) становится возможным после его

комплексообразования с борной кислотой. При избытке в растворе  $H_3BO_3$  преимущественно протекает реакция



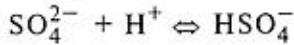
Образующаяся комплексная кислота может быть оттитрована стандартным раствором щелочи. Это обстоятельство использовано при разработке методики определения D-сорбита в лекарственном препарате "Полиамин" [5]. Последний, кроме D-сорбита, содержит 13 аминокислот, которые за счет взаимодействия с титрантом ( $0,1M NaOH$ ) мешают проводить титрование до точки эквивалентности. В данном случае также оказалась пригодной методика титрования до постоянного pH.

Применение стеклянного ИСЭ особенно перспективно при отсутствии мешающих веществ, например, для определения активных компонентов готовых лекарственных форм. Причем определение кислот и оснований можно проводить с помощью одной и той же установки для pH-метрического титрования. Высокая стабильность работы и большой ресурс работы делает pH-метрическое титрование одним из лучших методов анализа сравнительно не сложных по составу растворов лекарственных веществ. Однако универсальность часто делает его непригодным для анализа многокомпонентных растворов, содержащих одновременно несколько веществ с кислотными или основными свойствами. В этом случае могут быть полезны другие ИСЭ.

При регулировании процессов культивирования продуцентов антибиотиков необходимо контролировать концентрацию аммонийного азота ( $C_N$ ). Сложный состав анализируемых растворов культуральной жидкости не позволяет проводить непосредственные измерения активности или концентрации ионов с помощью ИСЭ (прямая потенциометрия), в том числе и стеклянного электрода. Нами разработана и внедрена [6] простая и экспрессная методика определения  $C_N$  в культуральных жидкостях производств бензилпенициллина (ОАО "Красфарма") и хлортетрациклина (Новосибирский завод медицинских препаратов) с использованием аммонийселективного электрода с жидкостной мемброй. ИСЭ на ионы  $NH_4^+$  обладают низкой селективностью в отношении ионов калия. Кроме того, при длительном выдерживании их в культуральной жидкости происходит нарушение работы ионселективной мембранны. Повысить селективность определения и увеличить срок службы электродов (до 1–2 лет) удалось при использовании метода добавок анализируемого раствора к стандартному. Ионную силу стандартного раствора  $NH_4Cl$ , поддерживаемую растворимыми солями лития ( $LiCl$  или  $Li_2SO_4$ ), создавали примерно

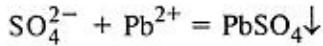
такой же, как и анализируемой культуральной жидкости. Предложенная методика прошла испытание временем, уже около 10 лет она успешно используется для контроля производства вышеназванных антибиотиков.

Качество лекарственного препарата стрептомицин-сульфата обычно оценивают по значению массовой доли сульфат-ионов. Определение  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов путем pH-метрического титрования стандартными растворами сильных минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и т. д.) до постоянного значения pH по реакции



возможно, но не обеспечивает требуемой высокой точности анализа.

Одним из лучших ИСЭ для косвенного титриметрического определения сульфат-ионов является свинецселективный электрод. Для полного протекания реакции осаждения



мы использовали добавки органических растворителей (спирта или ацетона). Продолжительность анализа 5–10 мин (в гравиметрии более часа), а точность оказалась практически такой же, как и при применении классического гравиметрического метода определения в виде  $\text{BaSO}_4$ .

Необходимо иметь в виду, что потенциал ИСЭ определяется активностью ионов, а не концентрацией. Поэтому для достижения большей точности надо поддерживать примерно постоянной общую ионную силу раствора ( $I_-$ ), например, вводить в титруемый раствор и (или) титрант необходимые для создания постоянной I количества инертной соли ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и т. п.). Однако при до-

пустимой ошибке анализа около 1–2 отн. %, как правило, важно, чтобы не было резкого различия в значении ионной силы двух смешиваемых при титровании растворов. Незначительное изменение температуры обычно мало влияет на химическое равновесие, но заметно влияет на значение потенциала ИСЭ (а значит, и pH в pH-метрическом титровании). Поэтому при титровании до определенного значения pH, с целью повышения точности анализа, рекомендуется его оканчивать при pH, лежащих в области наибольшей или значительной крутизны функции  $V_{\text{титранта}}(\text{pH})$ .

В настоящее время остро стоит вопрос разработки методического обеспечения ИСЭ, особенно в случае анализа реальных объектов сложного состава. Именно отсутствие конкретных методик применения ИСЭ сдерживает их широкое внедрение в практику химического анализа лекарственных веществ и соответствующих технологических растворов.

#### Список литературы

- Чернова Р. К., Баринова О. В., Кулапина Е. Г., Матерова Е. А. Твердоконтактные электроды для определения некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Журн. анализ химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 774.
- Власов Ю. Г., Ермоленко Ю. Е., Легин А. В., Мурзина Ю. Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов // Журн. анализ. химии. 1999. Т. 54 № 5. С. 542.
- Мигдли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир. 1980. 578 с.
- Головин Н. Н., Романова О. С., Бусыгина Н. В. Потенциометрическое определение слабых оснований титрованием до фиксированного значения pH // Журн. анализ. химии. 2000. Т. 55, № 5. С. 508.
- Головин Н. Н., Туговиков Н. В., Романова О. С. pH-метрическое определение D-сорбита в лекарственном препарате "Полиамин" // Журн. анализ. химии. 2000. Т. 55, № 3. С. 315.
- Головин Н. Н., Туговиков Н. В., Головнева И. И., Романова О. С. Ионометрическое определение ионов аммония при контроле производства антибиотиков // Журн. анализ. химии. 2000. Т. 55, № 3. С. 312.

# Применение МСТ

УДК 658.51+621.3 Но в книге № 621.3 издана

**П. П. Мальцев**, д-р техн. наук, проф.,  
Секция прикладных проблем при Президиуме РАН,  
**В. А. Телец**, д-р техн. наук,  
22 ЦНИИ Минобороны России,  
**А. Ю. Никифоров**, канд.техн.наук,  
ЭНПО «Специализированные электронные  
системы»

## ТЕХНОЛОГИИ И ИЗДЕЛИЯ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИКИ

Представлен краткий обзор проблем и достижений в области создания новейшего класса комплексированных изделий микроэлектроники — интегрированных микросистем, объединяющих на кристалле электронные устройства управления и микроэлектромеханические узлы. Основное внимание удалено изделиям, изготавливаемым фирмой SNL (США) в рамках технологических процессов *IMEMS*, *SUMMiT* и *SUMMiT-V*.

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) фирмы SNL (*Sandia National Laboratory*, США) представляют собой функционально сложные комплексированные изделия микросистемной техники, технологический процесс проектирования и изготовления которых предполагает объединение на поверхности и в объеме кристалла кремния КМОП сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) управления и исполнительных устройств микромеханотроники.

Технология МЭМС принципиально относится к микроэлектронным технологиям групповой обработки кремниевых пластин и кристаллов, использует максимум базовых и модифицированных технологических процессов и операций автоматизированного проектирования и изготовления СБИС и сохраняет преимущества массового производства изделий микроэлектроники (дешевизну, использование унифицированных архитектурно-алгоритмических, конструктивно-технологических и схемотехнических решений, методов и средств обеспечения и контроля качества).

Таким образом, изделия МЭМС обладают всеми признаками и преимуществами функционально сложных изделий микроэлектроники и максимально используют их современный и перспективный материаловедческий, конструкционный и элементно-технологический базисы, включая унифицированные библиотеки элементов в составе автоматизированных систем проектирования (САПР).

Создание МЭМС, безусловно, является новым этапом развития изделий микроэлектроники в направлении оптимизации их архитектурного построения, автоматизации и гибкости проектирования, совершенствования комплексированных и субмикронных технологий изготовления, использования функционально сложных унифицированных узлов, устройств и элементов (принцип агрегатируемости или модульности).

Преобразование крутящего момента является важнейшим принципом механики, используемым в узлах, устройствах и системах микромеханотроники. Любой, кто имел дело со спортивным велосипедом и въезжал на высокой скорости в гору, наверняка испытал существенные преимущества использования специального механизма малых передач (так называемой "звездочки"), который значительно облегчает процесс вращения педалей.

Этот принцип используется и во многих других механических системах, что позволяет снизить требования к мощности двигателя или к источнику питания двигателя. Осуществляемое через редукторы преобразование крутящего момента порой дает удивительные результаты.

Например, маленькая батарейка вполне может запустить двигатель отвертки, с помощью которой можно легко ввинтить 4-дюймовый винт в блок древесины без предварительного бурения отверстия. Так, при соотношении передач в редукторе-преобразователе 10:1 для выполнения работы на одну условную единицу можно использовать двигатель в одну десятую мощности.

Аналогичное происходит и с частотой вращения элементов механизмов, с точностью их перемещений и всевозможных подстроек. Например, перемещение механизма по шкале "грубо" обеспечивает в этом случае регулировки устройств по шкале "точно" в соответствии с пропорциями, установленными для вращающих моментов их деталей.

Получаемые преимущества активно используются в МЭМС. Например, кремниевые механизмы площадью менее  $1 \text{ mm}^2$  (рис. 1, *a*), приводимые в действие микродвигателем и обеспечивающие преобразование вращающего момента в соотношении  $3 \cdot 10^6:1$  (рис. 1, *b*), могут осуществлять регулировочные и прецизионные перемещения узлов на 0,08 нм. При сборке механизма использовано шесть идентичных систем передачи. Каждая имеет по два механизма, один с коэффициентом передачи 3:1 и один с коэффициентом 4:1, которые вместе формируют отношение 12:1 (рис. 1, *c*). Механизм сцепления обеспечивает каскадное соединение ме-

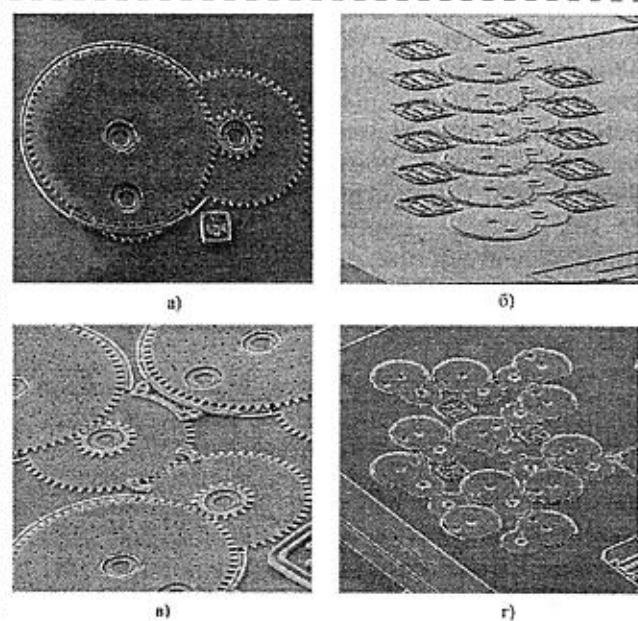


Рис. 1. Конструктивно-технологическое исполнение узлов и механизмов МЭМС:  
а — узел передачи (трансмиссии); б — редуктор преобразователя с передаточным числом (крутящим моментом)  $3 \cdot 10^6$ ; в — система передач 12:1; г — каскадное соединение механизмов

ханизмов преобразования (рис. 1, г) и получение большого передаточного числа путем перемножения малых. Механизм сцепления имеет тот же самый профиль зуба и плоскостную ориентацию, что и микродвигатель.

Тем самым обеспечен принцип агрегатируемости при построении унифицированных механизмов МЭМС. Высокое передаточное число непосредственно связано с повышением частоты вращения механизмов МЭМС.

**Гребенчатые микродвигатели.** Наивысшим достижением в классе двигателей с конфигурацией рабочей поверхности в виде гребенок является пока приложение силы порядка 25 мН. В большинстве же практических случаев требуются значения указанной величины на уровне единиц Ньютона. Описанный выше подход к увеличению коэффициента передачи путем каскадного соединения для таких двигателей мало приемлем, поскольку при этом значительно увеличиваются их линейные размеры. Для решения данной проблемы применено техническое решение, аналогичное используемому в коробке передач автомобиля.

Скорость перемещения гребенки непосредственно связана с электростатическими характеристиками микродвигателей, для которых скорость вращения более  $250 \text{ мин}^{-1}$  обычна. При коэффициенте передачи редуктора-преобразователя 10:1 эффективная скорость может быть понижена до  $25 \text{ мин}^{-1}$ . Еще одно такое устройство может снизить частоту вращения до  $2,5 \text{ с}^{-1}$ , что является ти-

повой частотой вращения в механике (например, для работы двигателя автомобиля на холостом ходу).

Устройство выполнено на основе трехслойной кремниевой структуры и использует два основных элемента — гребенчатую линейку и исполнительный механизм, соединенный с микродвигателем (рис. 2). Конструкция управляет микродвигателем с зубчиками, линейный размер которых меньше диаметра человеческого волоса, а угол давления составляет  $20^\circ$  (рис. 3, см. вторую сторону обложки).

Области элементов должны иметь высокую плоскостность поверхности для обеспечения последующего изготовления механизмов верхнего уровня. Типовая толщина рабочих кремниевых слоев конструкции составляет 4 мкм.

**Зубчатые микродвигатели.** В состав библиотеки стандартных элементов кремниевых MEMS включен также зубчатый микродвигатель, обеспечивающий прецизионные повороты (вращения) элементов устройств на заданные значения (углы, минуты, секунды). Такие устройства используются в системах типа "захват", "задвижка", "счетчик", "шаговый искатель", "одометр" (устройство для определения пройденного расстояния) и т. д.

Микродвигатель предназначен для контроля точности вращения (перемещения) механических элементов МЭМС и обеспечивает частоту вращения от 1 до более 200 перемещений "зуба" в секунду (1 шаг в 5 мс), что определяется размером "зуба"

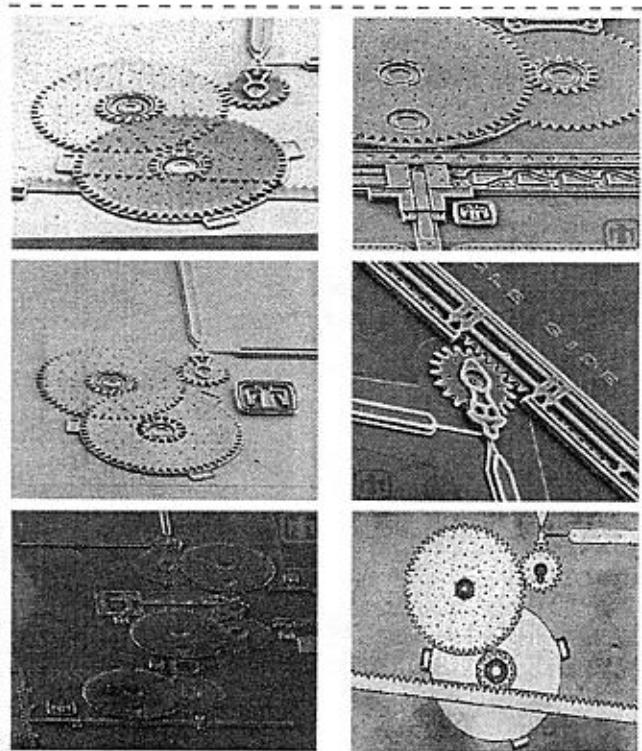


Рис. 2. Типовые конструкции механизмов гребенчатых микродвигателей МЭМС и устройств на их основе

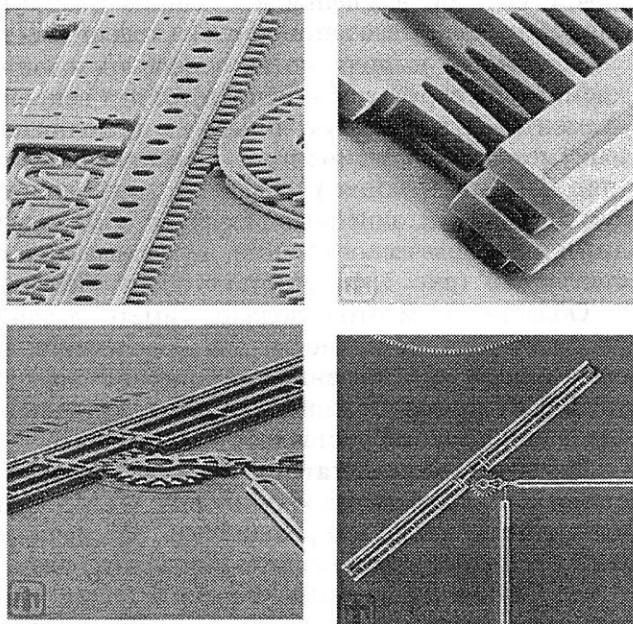


Рис. 5. Конструкции сдвигающей линейки, управляемой приводом на основе зубчатых и гребенчатых микродвигателей

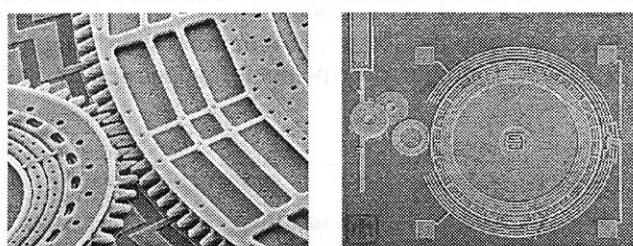


Рис. 6. Конструкция и организация привода микродвигателей МЭМС роторного типа

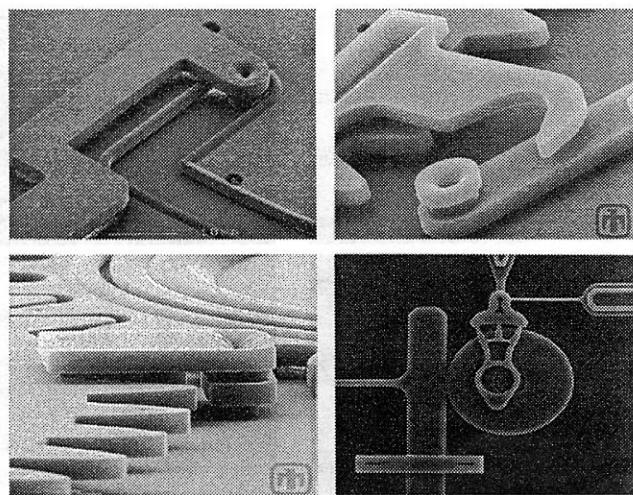


Рис. 7. Примеры конструкций кремниевых механизмов фиксации МЭМС

(рис. 4, см. вторую сторону обложки). Управляется микродвигатель импульсами. Очевидно, что чем больше диаметр вращающегося элемента микродвигателя, тем большее число мелких "зубов" на нем может быть размещено и тем выше точность производимых и контролируемых перемещений элементов и устройств МЭМС.

Техническая концепция построения такого микродвигателя может быть положена в основу действия и других конфигураций устройств МЭМС, например, перемещающих (сдвигающих) линеек (рис. 5).

**Роторные микродвигатели.** Микродвигатели роторного типа с повышенной частотой вращения используют тот же принцип приведения в действие механизмов, что и в двух предыдущих случаях. Отличие состоит в том, что гребенки у такого микродвигателя сомкнуты в круг и образуют многослойную поликремниевую роторную конструкцию (рис. 6).

Микродвигатель управляет сравнительно низким напряжением питания и обеспечивает вращательные перемещения устройств с высокой точностью. Кроме того, он способен работать в пошаговом (дискретном) режиме.

**Устройства фиксации.** Устройства фиксации используются для прерывания, предотвращения доступа к другим элементам МЭМС в целях их активации. Примерами таких механизмов являются кремниевые замки, крючки, захваты (рис. 7). В них использован принцип жесткого блокирования перемещений элементов, как это показано на рис. 8.

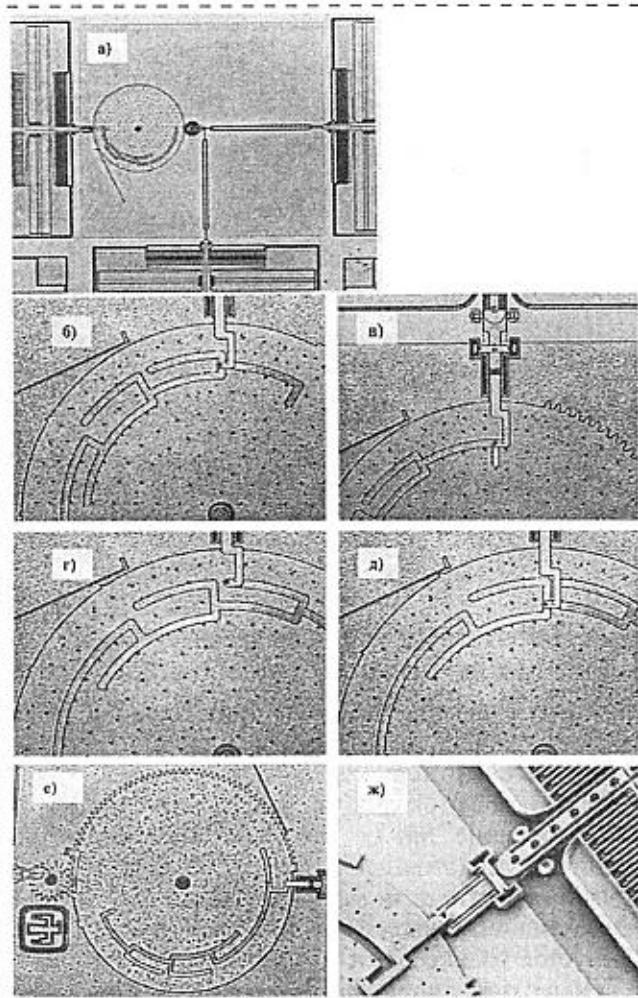
Последовательность работы механизма такова:

- блокирование заданного элемента;
- подъем и перемещение штифта;
- блокирование следующего элемента и т. д.

На рис. 8 видно, что блокирующий штифт перемещается с помощью штанги по специальным направляющим пазам. В исходном состоянии (б) узел вращения МЭМС блокирован штифтом, находящимся в глубине паза. По сигналу управления штифт с помощью штанги перемещается в пазе до точки разблокирования, и узел вращения начинает перемещаться до момента упора штифта в новый ограничитель паза (в). Далее узел вращения вновь блокируется до момента перемещения (г) штифта штангой в новый направляющий паз, узел вращения готов к перемещению на его линейную длину. В положении (д) узел вращения вновь блокируется.

Укрупненный вид узла вращения (е) позволяет различить узел антиверса, который обеспечивает четкость управления штангой при перемещениях гребенчатого микродвигателя (ж) и исключает сбои в выполнении команд (несанкционированный возврат штифта в предыдущее состояние).

Таким образом, узел вращения не может осуществлять движение, если штифт находится в положениях (в) и (ж) на рис. 8. При нахождении штифта в положениях (б), (г) и (д) микродвигатель



**Рис. 8. Принцип действия механизмов фиксации МЭМС:**  
**a** — общий вид устройства; **б** — узел вращения деблокируется и переходит в фазу движения; **в** — узел вращения вновь блокируется; **г** — штифт перемещен в новый направляющий паз, узел вращения готов к перемещению на линейную длину паза; **д** — узел вращения вновь заблокирован; **е** — укрупненный вид элемента вращения с узлом антиреверса (слева); **ж** — механизм управления штангой

свободно перемещает элемент вращения. На рис. 9 (см. третью сторону обложки) представлены варианты конструкций узлов антиреверса МЭМС.

**Микрорычаги.** К механическим устройствам МЭМС предъявляются достаточно высокие требования по эффективному приложению силы (при силе 1 мкН должно обеспечиваться смещение 10 мкм линейных механизмов). В то же время достигаемое при групповой технологии значение для приводов головок составляет, например, только 2 мкм. Это вынуждает при изготовлении привода головок микрорычагов использовать механические узлы со смещенной точкой опоры в направлении приложения силы. Тем самым обеспечивается приведение микрорычагов в действие при меньшем значении приложенной силы. Однако механические узлы со смещением могут создаваться только под

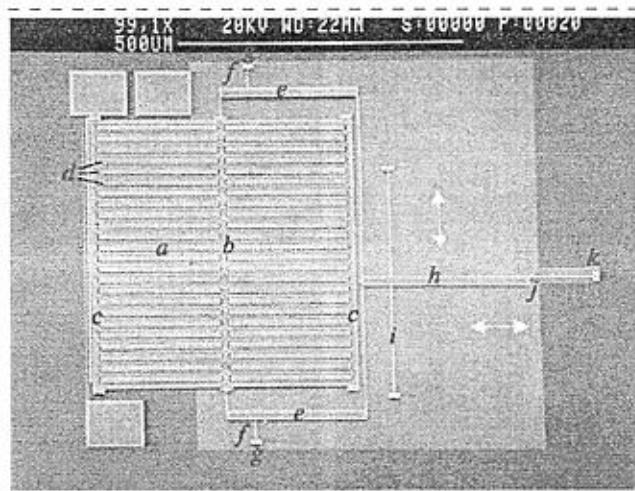
конкретную техническую или топологическую задачу МЭМС в ущерб унификации.

Известные конструкции микрорычагов обеспечивают выигрыш в силе до 20:1. Привод головок микрорычагов изготавливается на основе многослойного поликремния толщиной 2 мкм.

Внешний вид конструкции и принцип действия механизма актиоатора на основе линейки конденсаторов с изменяющимися значениями емкостей, управляемого системой микрорычагов, показаны на рис. 10.

Множество обкладок-электродов нижнего уровня (**а**), неподвижно размещенных на микростанине (**с**), образует линейку конденсаторов с множеством (**б**) обкладок-электродов верхнего уровня с двусторонним размещением контактов и путем перемещения обкладок конденсатора с помощью системы микрорычагов (**е** и **ж**) изменяется его емкость. Точка опоры (**и**) центрального микрорычага выполнена в виде балки.

Любой из неподвижных электродов-обкладок (**д**) в составе множества (**а**), будь то "центральный", "левый" или "правый" электроды, образуют конденсаторы с электродами-обкладками множества (**б**) верхнего уровня в результате поступательно-возвратного приложения силы и перемещения обкладок микрорычагами (**е** и **ж**) в горизонтальном или вертикальном направлениях. Это обеспечивается гибким соединением узлов механизма в точках (**ф**, **г**, **ж**).



**Рис. 10. Внешний вид микрорычага и иллюстрация принципа его действия в составе механизма МЭМС (актиоатора на основе линейки конденсаторов с изменяющимися значениями емкости):**  
**а** — множество обкладок конденсаторов нижнего "стационарного" уровня; **б** — множество обкладок конденсаторов верхнего "перемещаемого" уровня с двусторонним размещением контактов; **с** — микростанина для размещения элементов устройства; **д** — неподвижные "центральный", "левый" и "правый" электроды обкладок конденсаторов (условно во всем множестве **а**); **е** — краевые микрорычаги; **ж** — точка эластичного сопряжения; **г** — элементы крепления краевых рычагов к основанию устройства; **и** — центральный рычаг (тяга); **л** — точка опоры (балка); **к** — точка сопряжения центрального рычага с пружинным кронштейном; **л** — пружинный кронштейн

Вся система приводится в действие микродвигателем (напряжение питания 5 В) путем присоединения к нему микрорычагов через пружинный кронштейн (*k*).

**Отражатели.** Одной из технологических проблем проектирования и изготовления элементов МЭМС, которые имеют площади сечения от нескольких единиц до тысяч микрометров, является получение "толстых" объемных конструкций, изготавливаемых методами литографии путем накладывания одного рабочего слоя на другой (рис. 11, см. третью сторону обложки).

Для решения этой проблемы специально разработана технология создания сложных трехмерных структур из унифицированных функциональных элементов, которая позволяет строить узлы МЭМС типа "отражатель", "щит", "лифт", "ползунок" и др. (рис. 12).

Кремниевые пластины-отражатели, поставленные на пути лазерных лучей, способны пресекать их распространение, направлять под различными углами и т. п. Изменение пространственного положения отражателей осуществляется по сигналам управления.

Типовая конструкция отражателя состоит из двух соединенных в замок (рис. 13, см. третью сторону обложки) пластин (200 и 400 мкм), упоров и направляющих ползунков, управляемых стержнями-тягами (рис. 12, *a*). Приложение силы через стержень к узлу ползунка (точка *A* на рис. 12, *a*)

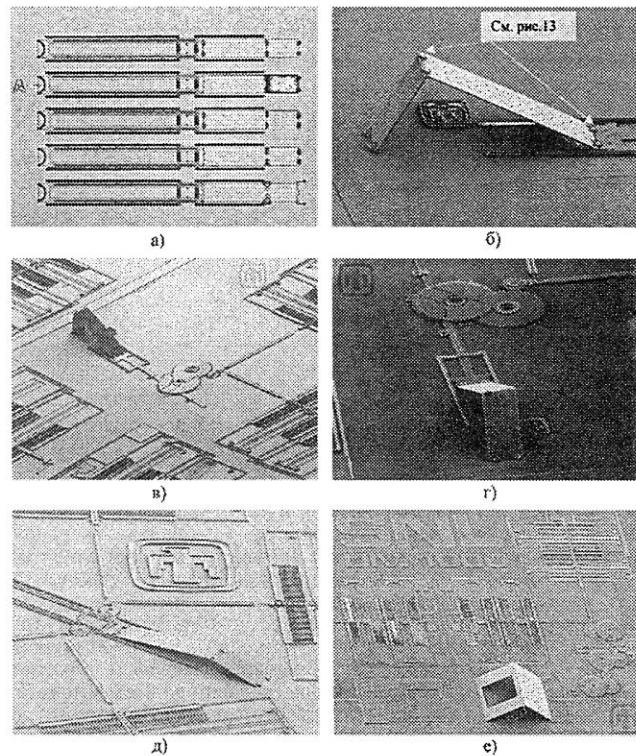


Рис. 12. Конструкции механизмов микроотражателей

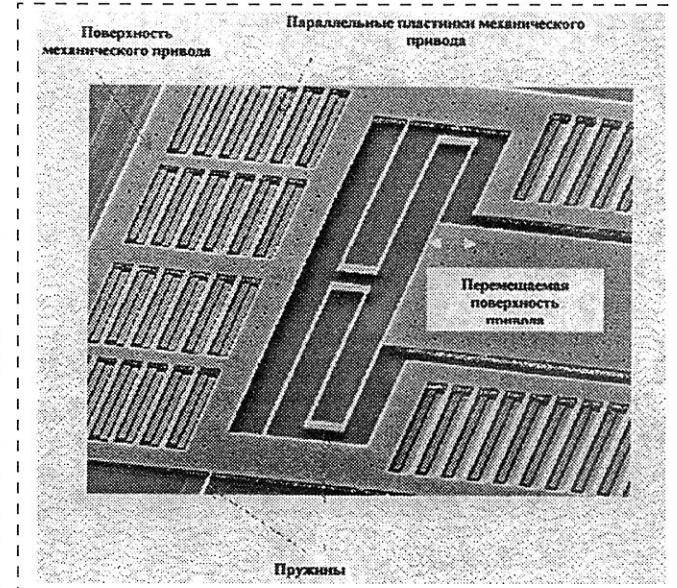


Рис. 14. Конструкция микрогенератора-вибратора

приводит к изгибу пластиин-отражателей в месте замкового сочленения и их вертикальному подъему относительно плоскости упора (рис. 12, *b*—*e*).

Механизмы отражателей, как правило, приводятся в движение двумя микродвигателями, чтобы обеспечить достаточный для подъема пластиин-отражателей передаточный момент. Однако для управления механизмом подъема отражателей (рис. 12, *c*) используется только один микродвигатель.

**Генераторы-вибраторы.** Сдвоенный генератор-вибратор одновременно обеспечивает подъем и механическое перемещение объектов нагрузки. Механическое тело генератора-вибратора состоит из двух частей: неподвижной и перемещаемой.

Принцип действия этого устройства основан на вибрации и поглощении поверхностных динамических волн и реализуется с помощью поочередно возвышающихся параллельных 10-миллиметровых пластиин привода, приводимых в движение пружинами. Последовательное сжатие и ослабление пружин осуществляется с помощью перемещаемой поверхности привода. Тем самым обеспечивается возвратно-поступательное движение объектов относительно поверхности (пластины) привода (рис. 14). Вибрации имеют амплитуду 4 мкм и задаются микродвигателем с рабочим напряжением питания 4 В.

Это устройство может быть использовано как агрегатный элемент генератора-вибратора гирроскопа и не требует герметизации в защитном корпусе.

**Устройства фотоники.** Технология МЭМС позволяет создавать комплексированные МЭМС с элементами квантовой электроники. В основе такой технологии лежит микромеханическая обработка поверхности поликремниевых структур.

Простейшее устройство фотоники МЭМС состоит из двух функциональных элементов: фоточувств-

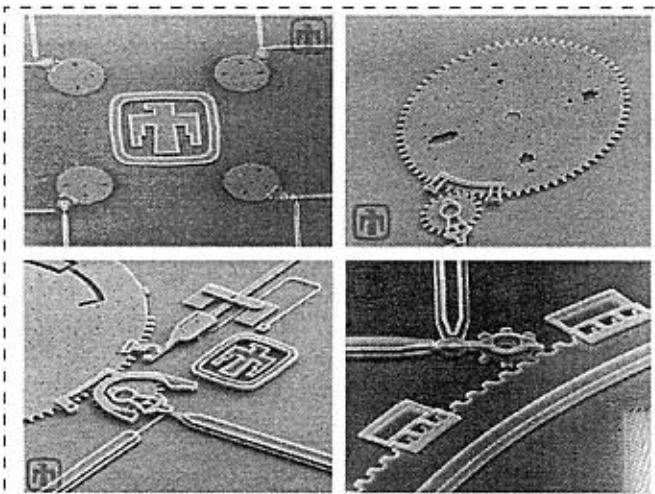


Рис. 15. Конструкция устройств фотоники МЭМС и микромеханических узлов

вительной ячейки и связанных с ней микромеханических узлов, например блокировки (рис. 15).

Ячейка вырабатывает необходимое для управления напряжение 75 В при попадании на нее через волоконно-оптический световод лазерного излучения диода с длиной волны 850 нм. Так как кремниевый фотоэлемент способен вырабатывать напряжение 1 В, то в конечном устройстве методом групповой технологии используется 75 ячеек фотоэлементов.

Вращающийся элемент управляет электрическими сигналами, в то время как элемент блокировки — сигналом оптическим. Очевидно, что недостатком данной конструкции является использование "высоковольтного" микродвигателя. В то же время устройство демонстрирует принципиальную возможность использования световой энергии для управления элементами и устройствами МЭМС.

В зависимости от поступающих сигналов управления оптическая задвижка может вращаться в любом направлении и с разными скоростями. Таким образом, блокируя или пропуская лазерный луч, устройство осуществляет управление МЭМС с помощью оптических средств.

Непрозрачность кремниевых элементов для лазерного излучения обеспечивается низкотемпературным (во избежание коробления) напылением на них тонких пленок золота или сплавов (например, Ti и Au).

В перспективе использование лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм, для которого пластиинки кремния являются «прозрачными», открывает новые возможности для конструирования и эксплуатации МЭМС.

**Газовые детекторы.** Газы метан, водород и ряд других создают реальную опасность взрыва при скоплении в атмосфере в критических концентрациях.

Уровень концентрации традиционно оценивают с помощью электрически нагретой платиновой нити или керамических шариков, входящих в состав каталитических газовых датчиков. На изменение температуры окружающей среды, вызванное горением, датчики реагируют изменением удельного сопротивления. Очевидно, что они имеют значительные массу и габаритные размеры, низкое быстродействие и срабатывают по факту проявления аварийной ситуации.

Указанные недостатки преодолеваются с использованием кремниевой технологии, позволяющей создавать мультидатчиковые системы с повышенной чувствительностью к изменению температуры окружающей среды (калометрический эффект).

Используя поверхностную микромеханическую обработку и метод химического осаждения из паровой фазы, получают две поликремниевые (нитрид-кремниевые) микронити с последующим осаждением на них тонкой пленки платины (рис. 16, *a, b*, см. четвертую сторону обложки). Получаемый чувствительный элемент датчика (ЧЭД) с габаритными размерами  $2 \times 10 \times 100$  мкм нагревается до температуры 500 °C за 0,5 с при мощности потребления 70 мВт.

За счет высокой температуры на поверхности микронитей происходит возгорание окружающей горючей газовой смеси, что приводит к возрастанию поверхностного сопротивления ЧЭД (рис. 16, *в—е*). По возрастанию сопротивления определяется значение концентрации газа путем подачи компенсирующего напряжения до восстановления контролируемого тока, протекающего в цепи (рис. 16, *ж*).

Точность и скорость проявления эффекта возрастания поверхностного сопротивления микронитей ЧЭД обусловлены толщиной и равномерностью нанесения платиновой пленки обратной экспоненциальной зависимостью.

**Микроустройства подрыва.** До недавнего времени единственным и относительно эффективным способом обеспечения безопасности при работе со взрывчатыми веществами было использование плавкого предохранителя. Технология МЭМС позволила создать принципиально новый класс изделий того же целевого назначения. В состав их кон-

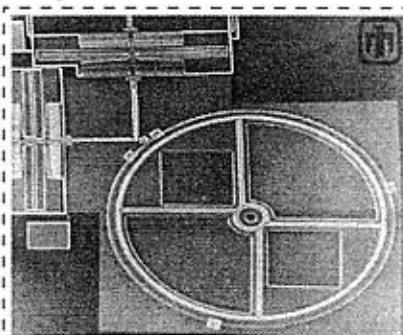


Рис. 17. Оптическая заслонка в устройстве подрыва МЭМС

струкции входят микрозамок (механизм фиксации) и оптическая заслонка для предотвращения случайного взрыва. Микроустройства имеют сечение в поп-перечнике, меньшее диаметра головки булавки.

Принцип их работы состоит в механическом перемещении оптической заслонки диаметром 1,6 мм на 1/4 окружности по часовой стрелке только при подаче специального электрического сигнала. Прогощдение оптического сигнала (лазерного луча) через систему обеспечивает взрыв (рис. 17).

В данной системе используются уже известные механизмы и узлы фиксации, которые блокируют систему в случае прихода неверного сигнала управления. По управляющему сигналу захват перемещается по часовой стрелке и освобождает штифт блокировки. Микродвигатель перемещает задвижку, и оптический сигнал проникает через отверстия в ней. Время срабатывания микроустройства 0,1 с.

**Микродинамометры.** На рис. 18 (см. четвертую сторону обложки) представлена конструкция динамометра МЭМС в составе устройства для измерения динамического и статического коэффициентов трения. Такая конструкция позволяет проводить измерение нормально приложенной силы, а

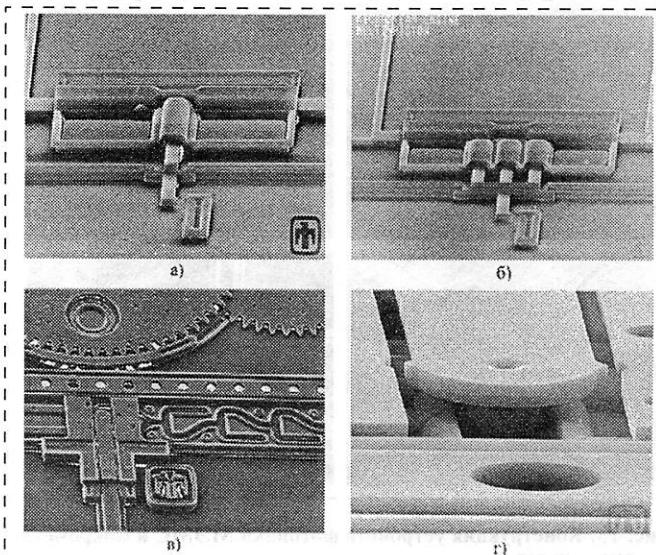


Рис. 20. Конструкции и механизмы МЭМС на основе микропоршней:

а, б — однопоршневая и трехпоршневая, управляемые паровым микродвигателем; в, г — однопоршневые в составе микроблокираторов (фрагменты)

также тангенциальной силы, которая может использоваться для вычисления коэффициента трения.

**Микроблокираторы.** На рис. 19 представлена конструкция микроблокиратора и его типовых узлов (зубцов, элементов крепления и др.). Как и многие из механизмов МЭМС, описанных выше, микроблокираторы управляются специальными сигналами (в том числе цифровым кодом), которые управляют перемещениями. В случае подачи неверного сигнала управления рассматриваемые механизмы блокируют функционирование МЭМС с помощью зацепов и задвижек. Микроблокираторы реализуются в трех вращающихся уровнях, выполненных в слоях поликремния. Каждый такой уровень несет в себе самостоятельную механическую конструкцию, управляемую индивидуально.

**Микропоршни.** Может показаться странным, но технология МЭМС позволяет создавать поршни и узлы на их основе, управляемые... паровыми микродвигателями на кремнии (рис. 20, а, б). Жидкость внутри одного или трех цилиндров нагревается электрическим током, испаряется и приводит в движение (выдавливает) поршни. Капиллярная сила втягивает поршни по мере уменьшения силы тока и уровня нагрева.

Однако более широко в МЭМС используются микропоршни, управляемые традиционными механизмами (микродвигателями гребенчатыми, роторными, зубчатыми и др.).

Авторы выражают благодарность Ю. С. Нежной за помощь, оказанную при подготовке материала статьи.

#### Источники

<http://www.mdl/sandia/gov/>

УДК 543.253.257.1

**В. П. Галкин, В. И. Лукьянычева, канд. хим. наук, М. Г. Фомичева, канд. хим. наук, Е. Л. Протасова, В. Е. Казаринов**, акад. РАН, Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва.

## МИКРОПРОЦЕССОРНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДА МАК-Т-01 И МАК-П-01

*Описаны схемы и принцип действия анализаторов кислорода, созданных на основе микропроцессорной техники. Анализаторы кислорода предназначены для определения содержания молекулярного кислорода в жидких и газообразных средах. В приборах реализуются способы определения кислорода на диффузионном и адсорбционном принципах.*

Для определения содержания молекулярного кислорода в жидких и газообразных средах методом  $i/\tau$ -кривых и методом спада потенциала в условиях разомкнутой цепи с использованием двухэлектродного датчика с индикаторным электродом из платины и хлорсеребряного электрода сравнения разработаны и изготовлены микропроцессорные анализаторы кислорода МАК-Т-01 с информативным параметром по току ( $T$ ) и МАК-П-01 с информативным параметром по потенциальному разомкнутой цепи ( $\Pi$ ), реализующие ранее разработанные способы определения кислорода на диффузионном [1] и адсорбционном [2] принципах.

Отличительной особенностью анализаторов является программируемая обработка электрода на основе введения в режим поляризации прямоугольных импульсов напряжения заданной амплитуды и длительности, обеспечивающих в циклическом режиме поляризации датчика очистку и контролируемые воспроизводимые свойства поверхности платины перед каждым измерением информативного параметра при  $E = -0,7$  В по нормальному водородному электроду сравнения.

Микропроцессорные анализаторы кислорода состоят из электронного измерительного блока и электрохимического датчика. Управление работой микропроцессорных анализаторов осуществляется с использованием специально разработанного программного обеспечения.

Электронный измерительный блок анализаторов состоит из аналоговой и цифровой частей, соединенных с блоком питания и датчиком. Аналоговая часть включает в себя задатчик поляризующего напряжения, потенциостат, усилители и преобразователи сигналов. Цифровая часть состоит из микроконтроллера, в который входят микроЭВМ

PCF80C552 фирмы PHILIPS, жидкокристаллический дисплей и кнопки управления.

Датчик представляет собой двухэлектродную электрохимическую ячейку, которая отделена от среды измерения мембраной, проницаемой для кислорода. Рабочим (индикаторным) электродом (ИЭ) является торец платиновой проволоки, впаянный в стекло. Электродом сравнения (ЭС) служит хлорсеребряный электрод. Электролит —  $\text{KHSO}_3 + 0,2M \text{ KCl}$ . Датчик присоединяется к измерительному блоку кабелем. Конструкция датчика изображена на рис. 1.

**Анализатор МАК-Т-01.** Принцип работы анализатора МАК-Т-01 основан на методе  $i/\tau$ -кривых в сочетании с программируированной обработкой поверхности платинового ИЭ перед измерением (один раз в секунду) с регистрацией значения тока при заданном времени регистрации [1]. Предварительная очистка поверхности электрода заключается в наложении прямоугольных импульсов (ступени 1, 2, 3) с временем выдержки на каждой ступени  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  и значением потенциалов  $E_1, E_2, E_3$  (рис. 2). После окончания электрохимической очистки при переходе с 3-й ступени потенциала на 4-ю при  $E = -0,7$  В на кривой спада тока во времени ( $i/\tau$ -кривой) измеряют информативный па-

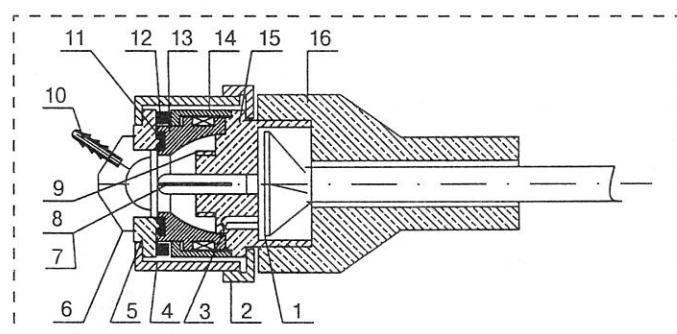


Рис. 1. Электрохимический датчик для определения содержания кислорода в газообразных средах:

1 — шайба; 2, 4 — прижимные гайки; 3 — терморезистор; 5 — прижимное кольцо мембранные; 6, 10 — вход и выход газа; 7 — мембра газопроницаемая; 8 — платиновый индикаторный электрод; 9 — хлорсеребряный электрод сравнения (ЭС); 11 — резиновая прокладка; 12 — кольцо для натяжения пленки; 13, 15 — корпус датчика; 14 — защитное кольцо; 16 — кожух датчика

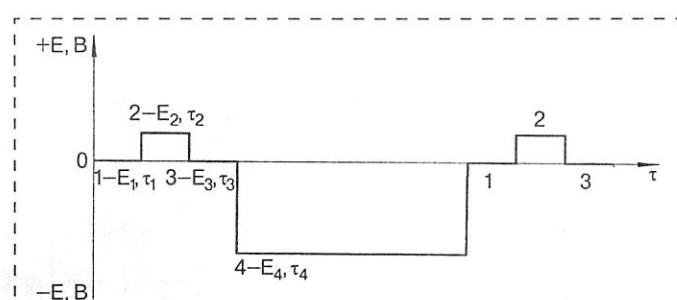


Рис. 2. Циклограмма режима работы МАК-Т-01

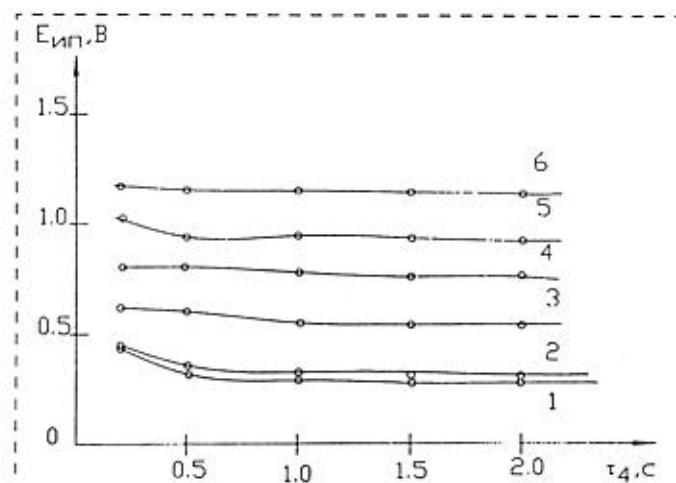


Рис. 3.  $i/\tau$ -кривые зависимости информативного параметра ( $J_{ip}$ ) от  $t_4$  для чистого азота и смесей азота с кислородом:  
1 — азот; 2 — 0,54%; 3 — 5,04%; 4 — 11,8%; 5 — 14,9%; 6 — 21% (воздух)

метр  $E_{ip}$  при  $t_4 = \text{const}$ . На рис. 3 представлены типичные  $i/\tau$ -кривые при  $E = -0,7$  В на 4-й ступени, полученные по точкам после программированной обработки перед каждым измерением для различного процентного содержания молекулярного кислорода в газовой среде. В интервале времени  $t_4 = 1,5 \div 2,0$  с на  $i/\tau$ -кривых информационный параметр достигает постоянного значения, которое выбрано в качестве информативного параметра. В этом интервале времени процесс диффузии молекулярного кислорода через пленку и последующее его восстановление становится стационарным.

Градуировочная зависимость анализатора при  $t_4 = 1,5 \div 2,0$  с характеризуется воспроизводимостью и стабильностью.

На рис. 4 приведена структурная схема MAK-T-01, где 1 — блок питания, 2 — блок формирования эталонных напряжений, 3 — блок формирования напряжения поляризации, 4 — потенциостат, 5 — измерительный резистор, 6 — преобразователь ток — напряжение, 7 — потенциометр регулировки напряжения смещения, 8 — схема выделения або-

лютного значения сигнала, 9 — электрохимический датчик кислорода, 10 — масштабный усилитель, 11 — потенциометр изменения крутизны преобразования, 12 — преобразователь сопротивление — напряжение, 13 — контроллер, 14 — дисплей (жидкокристаллический индикатор), 15 — блок управления.

**Анализатор MAK-P-01.** Принцип работы анализатора MAK-P-01 основан на адсорбционно-кинетическом методе (АДК) спада потенциала в условиях разомкнутой цепи в сочетании с программированной обработкой поверхности платинового ИЭ перед измерением с регистрацией изменения потенциала  $\Delta E_x$  при заданном времени спада ( $t_5 = \text{const}$ ), пропорционального скорости адсорбции молекулярного кислорода на индикаторном электроде [2]. На рис. 5 представлена циклограмма режима работы анализатора MAK-P-01, согласно которой происходит поляризация датчика кислорода. Электрод поляризуют прямоугольными импульсами (ступени 1—4) со значением потенциалов ( $E_1, E_2, E_3, E_4$ ) и временем выдержки на каждой ступени ( $t_1, t_2, t_3, t_4$ ). На 4-й ступени после выдержки  $t_4$  при рабочем потенциале  $E_4 = -0,7$  В цепь размыкают и через заданный интервал времени  $t_5$  регистрируют изменение потенциала  $\Delta E_x$ . Значения потенциалов  $E$  предварительной обработки поверхности и времени выдержки на различных ступенях  $\tau$ , использованные в MAK-P-01, приведены в таблице.

№ ступени	1	2	3	4	5
$E, \text{ В}$	0,0	0,2	0,0	-0,7	$\Delta E_x$
$t, \text{ мс}$	100	100	100	50—1000	0—1000

В условиях разомкнутой цепи в результате адсорбции  $O_2$  на поверхности платинового ИЭ и образования адсорбционного слоя молекулярного кислорода его потенциал сдвигается в положительную сторону. Сдвиг потенциала, зарегистрированный за определенный интервал времени, служит мерой содержания  $O_2$  в исследуемом объекте. Для повышения метрологических характеристик ана-

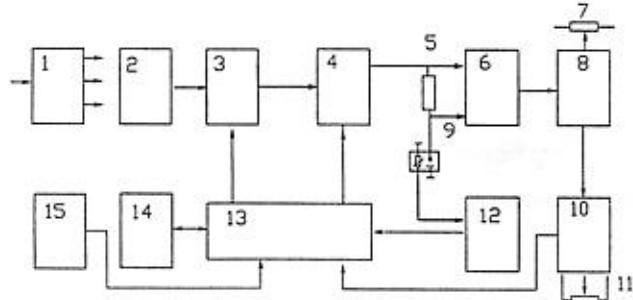


Рис. 4. Структурная схема анализатора кислорода MAK-T-01

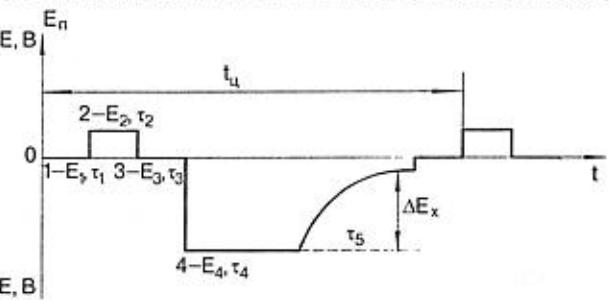


Рис. 5. Циклограмма режима работы MAK-P-01

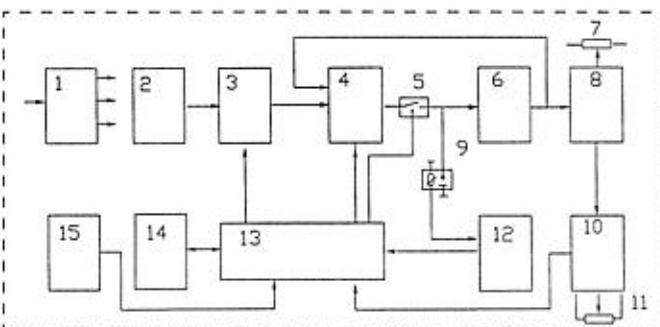


Рис. 6. Структурная схема анализатора кислорода МАК-П-01

лизатора МАК-П-01 измерения проводят в циклическом режиме с длительностью цикла  $\tau_{\text{ц}}$ .

Структурная схема МАК-П-01 представлена на рис. 6, где в отличие от схемы, приведенной на рис. 4, блок 5 — электронный ключ, 6 — повторитель напряжения.

Работу всех составных частей анализаторов МАК-Т-01 и МАК-П-01 обеспечивает программа "OXIGEN", созданная в Институте электрохимии.

Встроенный в анализатор микроконтроллер решает задачи по формированию временной циклограммы, обработке сигналов управления, выработке сигналов обмена информацией с символьным ЖКИ дисплеем. Он также контролирует наличие датчика кислорода, формирует программируемые и фиксированные временные интервалы, преобразует сигналы датчиков в соответствующие выходные параметры, корректирует температурные зависимости контролируемого параметра, проводит математическую обработку результатов измерений (вычисление среднего значения, интерполяцию данных и т. д.).

Анализаторы МАК-Т-01 и МАК-П-01 предназначены для экспресс-анализа кислорода в жидких и газообразных средах. По сравнению с аналогичными приборами эти приборы отличаются повышенным быстродействием, минимальным потреблением кислорода в процессе измерения, возможностью измерения парциального давления кислорода (отсутствует зависимость от давления), минимальным влиянием динамической составляющей среды (МАК-П-01).

Анализаторы имеют следующие основные технические характеристики:

Диапазон измерения кислорода, % об. . . . . 0—30

Погрешность измерения, % . . . . . 3

Время одного цикла измерения

(в зависимости от условий), с . . . . . 2—15

Максимальное число циклов измерения . . . 100

Диапазон измерения температуры контролируемой среды, °C . . . . . 10—40

Погрешность измерения температуры, °C . . . . .	0,2
Питание от сети переменного тока частотой 50 Гц, В . . . . .	220
Мощность потребления, ВА . . . . .	<10
Габаритные размеры, мм . . . . .	220 × 200 × 70

Анализатор позволяет проводить усреднение результатов измерения по сериям от 2 до 100 измерений, запоминать результаты последних 100 измерений в энергонезависимой памяти с последующим выводом их на дисплей или внешнюю ЭВМ посредством встроенного интерфейса "RS232". Результаты измерений отображаются на символьном ЖКИ (24 × 2) дисплее.

Градуировка анализатора может быть проведена по поверочным газовым смесям (ПГС) кислорода с азотом или по воздуху.

АДК-метод совместно с ранее разработанным анализатором кислорода "ИЭЛАН" прошел апробацию в лаборатории Института электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, лаборатории Института общей и неорганической химии РАН, Институте нефтехимического синтеза РАН, НИИ скорой помощи им. Н. В. Склифосовского, РНИИ космического приборостроения для решения конкретных задач. Получены положительные результаты, которые позволили разработать вышеописанные анализаторы МАК-Т-01 и МАК-П-01 с улучшенными параметрами.

Анализаторы кислорода необходимы для контроля в производственных процессах на предприятиях химической, металлургической промышленности, в биологии, медицине, а также для охраны труда и техники безопасности на предприятиях, где применяются инертные газы, для решения задач экологии, сельского хозяйства и пищевой промышленности.

Функциональные возможности анализаторов могут быть расширены за счет использования соответствующих программ. Так, МАК-П-01 может быть применен для изучения адсорбционных и электрокаталитических процессов на платиновом электроде методом спада потенциала с участием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и определения pH.

#### Список литературы

1. Лукьяновичева В. И., Толмачев В. Е., Каракетов В. А. Способ электрохимического определения содержания молекулярного кислорода в биологических объектах, жидких и газообразных средах и устройство для его осуществления. А. с. № 1722150 AI G 01 N 27/48. 1991.
2. Лукьяновичева В. И., Леницер Б. И., Шумилова Н. А., Багцкий В. С. и др. Способ электрохимического определения содержания молекулярного кислорода в биологических объектах, жидких и газообразных средах и устройство для его осуществления. А. с. SU 1345105 AI G 01 N 27/48. 1987.

# Конструирование и моделирование МСТ

УДК 571.354:543.274

С. М. Репинский, д-р хим. наук,  
Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск

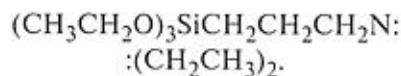
## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ<sup>1</sup>

Часть вторая<sup>2</sup>

*Закономерности рецепции газов рассматриваются как адсорбционно-десорбционный процесс, характеристики которого определяют основные параметры твердотельных химических газовых сенсоров такие, как чувствительность, порог обнаружения и быстродействие. Проблема технологии получения чувствительного слоя сенсора сводится к задаче создания организованных молекулярных ансамблей, содержащих необходимый набор рецепторных центров. Физико-химический подход демонстрируется на примерах интегрально-емкостного, поляризационно-оптического и микроакустического типов твердотельных газовых сенсоров  $\text{SO}_2$ .*

### Чувствительный слой на основе полисилоксанов [1–3]

В качестве исходного вещества для создания модифицированных полисилоксановых слоев использовали диэтиламинонпропилтриэтоксисилан



Путем гидролиза и поликонденсации этого вещества в контролируемых условиях получали гель аллоксиполисилоксана, который в виде раствора в этиловом или метиловом спиртах наносили центрифугированием на полированые кремниевые пластины. Затем образцы высушивали в экскаторе и в вакууме при 300 °C.

Полученные таким образом слои полисилоксанов имеют удельную площадь поверхности около 550 м<sup>2</sup>/г, с характерным размером пор порядка 2,5 нм. Исследование адсорбции  $\text{SO}_2$  про-

водили на автоматическом эллипсометре в высоковакуумной камере.

В целом эффект воздействия  $\text{SO}_2$  полностью обратим в последовательности циклов напуск-откачка. Из рис. 1 видно, что характер изменения поляризационного угла таков, что для толщины слоя 64 нм эффект взаимодействия заканчивается за время, не превышающее 1 мин при нормальной температуре. В случае образца с толщиной слоя 438 нм взаимодействие протекает замедленно и завершается за время, превышающее 10 мин.

Динамика взаимодействия рецептор — агент в такой системе будет определяться совокупностью протекания двух процессов с различными постоянными времени: во-первых, быстрое установление адсорбционного равновесия на наружной поверхности слоя и, во-вторых, замедленное проникновение молекул  $\text{SO}_2$  в глубь слоя.

Указанные особенности обнаруживаются на зависимостях изменения поляризационных уг-

лов во времени при напусках  $\text{SO}_2$ . На рис. 1 представлены такие зависимости для набора слоев различной толщины — 64, 167 и 438 нм. Эти зависимости получаются как в последовательности кратковременных напусков, так и при длительной экспозиции образцов в  $\text{SO}_2$ . При адсорбции  $\text{SO}_2$  показатель преломления увеличивается и достигает максимального изменения  $\Delta n \approx 0,03$  при давлениях 0,3 Торр и толщинах слоев от 40 до 100 нм. Наблюдаемый эффект связан с тем, что при адсорбции в толстых слоях оптические характеристики меняются не во всем объеме слоя, а только на глубине проникновения газа в открытые поры, длина которых составляет 100 нм. При толщинах меньше 100 нм газ проникает сразу на всю глубину.

На рис. 2 приведены зависимости изменения толщины пленки ( $\Delta d$ ) и показателя преломления ( $\Delta n$ ) от давления  $\text{SO}_2$  в диапазоне от 0,04 до 0,3 Торр, отвечающие равновесным условиям. Для температур 22, 32 и 42 °C зависимости имеют вид кривых с насыщением. Максимальное изменение толщины пленки  $\Delta d \approx 3$  нм наблюдается при 22 °C. При температуре 10 °C возрастание вели-

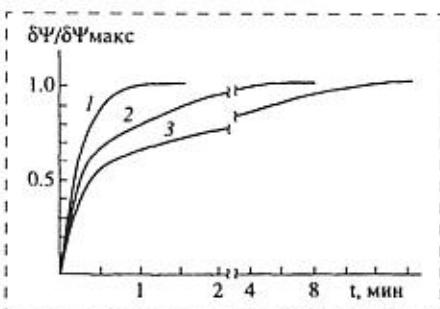


Рис. 1. Относительные изменения поляризационного угла  $\Psi$  во времени при адсорбции  $\text{SO}_2$  на модифицированных полисилоксанных слоях с толщинами:  
 1 — 64 нм; 2 — 167 нм; 3 — 438 нм. Напуск  $\text{SO}_2$  ~0,2 Торр, 300 °C

<sup>1</sup> Работа ведется при поддержке РФФИ, проекты 01-03-32795 и 01-03-32796.

<sup>2</sup> Часть первая статьи опубликована в № 9, 2001 г.

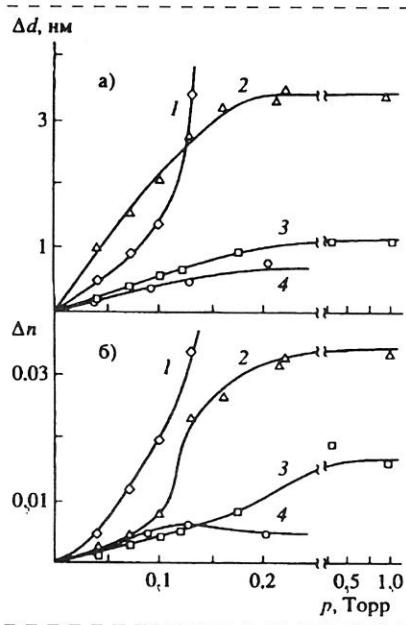


Рис. 2. Зависимости изменения толщины —  $\Delta d$  (а) и показателя преломления —  $\Delta n$  (б) слоя полисилоксана от давления  $\text{SO}_2$  в условиях равновесия при температурах образца ( $^{\circ}\text{C}$ ):  
1 — 10; 2 — 22; 3 — 32; 4 — 42. Толщина пленки 100 нм

чин  $\Delta n$  и  $\Delta d$  происходит уже при давлении 0,1 Торр. Начальная толщина пленки составляла 100 нм, показатель преломления — 1,505.

На начальной стадии процесса эллипсометрические углы достигают максимальных значений, отвечающих адсорбционному равновесию, менее чем за 1 мин. Время достижения равновесия и равновесные значения эллипсометрических углов возрастают с понижением температуры. На рис. 3 приведены зависимости равновесных значений от давления  $\text{SO}_2$ , полученные для пленки толщиной 73 нм при разных температурах, которые имеют вид изотерм Ленгмюра. Выше 60 °C не происходит изменений эллипсометрических углов, отвечающих адсорбции  $\text{SO}_2$ . Исходя из этих данных получено значение теплоты адсорбции  $\text{SO}_2$  на исследуемых слоях, равное 54 кДж/моль.

Приведенные результаты убеждают в том, что взаимодействие молекул  $\text{SO}_2$  с центрами диэтилпропиламина, встроенными в матрицу полисилоксанового геля, представляет собой процесс обратимой

адсорбции, и в случае слоев, полностью проницаемых для молекул  $\text{SO}_2$ , сопровождается значительным изменением показателя преломления пленки ( $\Delta n = 0,03$ ). Этот факт можно рассматривать как указание на образование в процессе взаимодействия донорно-акцепторной связи в комплексе рецептор—агент. Важно обратить внимание на ИК-спектрологическое исследование этой системы [1], в котором было показано, что в спектре пропускания такой пленки в атмосфере  $\text{SO}_2$  появляются три новые полосы поглощения на частотах 1245, 948 и 643  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к нормальному колебаниям возмущенной молекулы  $\text{SO}_2$  в образующемся комплексе.

Для возникающего комплекса характерно образование значительного дипольного момента. Дипольный момент свободного рецепторного центра равен  $2,66D$ , а при адсорбции  $\text{SO}_2$  увеличивается до  $\sim 4,02D$ . Очевидно, что взаимодействие с  $\text{SO}_2$  сопровождается изменением диэлектрической проницаемости слоя и может быть зафиксировано при измерениях емкости плоских конденсаторов.

Анализ процессов взаимодействия диоксида серы со слоем полисилоксана можно провести в рамках одномерного приближения. Пусть координата  $X$  направлена от границы газ — слой по-

лисилоксана в глубину слоя, толщина которого  $d$ . В некоторый момент времени  $t$  после напуска  $\text{SO}_2$  в системе установится распределение концентрации такое, что можно выделить граничный слой толщиной  $X^* > 0$  с постоянной концентрацией комплекса  $c_o$ , определяемой лишь заданными значениями давления  $\text{SO}_2$  и температуры. В области  $X^* < X < d$  концентрация падает до нуля. В случае  $d < X^*$  легко реализуется условие равновесия и значение концентрации  $c_o$  определяется изотермой адсорбции. При толщинах слоя  $d > X^*$  через некоторый промежуток времени, необходимый для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, формируется поток из граничного слоя  $X^*$  в глубь пленки. Можно оценить порядок эффективного коэффициента диффузии исходя из представления, что диаметр пор в слое меньше длины свободного пробега молекул (условие кнудсеновского протекания) и равен коэффициенту газопроницаемости:

$$D^* = 1,27 \cdot 10^3 (T/M)^{1/2} \times (NR^3/\chi), \quad (1)$$

где  $T$  — температура (К);  $M$  — молекулярная масса  $\text{SO}_2$ ;  $R$  — радиус пор ( $\sim 2,5$  нм);  $N$  — число пор на единицу площади ( $2,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ );  $\chi$  — коэффициент извилистости ( $\sim 3$ ). Оценка дает  $D^* \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Известно, что в случае слоев диоксида кремния, получаемых осаждением из газовой фазы при окислении моносилана кислородом, слой, отвечающий свободной проницаемости пор (сквозных пор), имеет толщину ( $0,6$ – $0,8$ ) $10^{-5}$  см. Можно думать, что такая протяженность сквозных пор характерна для слоев диоксида кремния, получаемых при относительно низких температурах. При исследовании диффузии молекул воды в пористом кремнеземе наблюдается уменьшение коэффициента диффузии при снижении адсорбционного покрытия

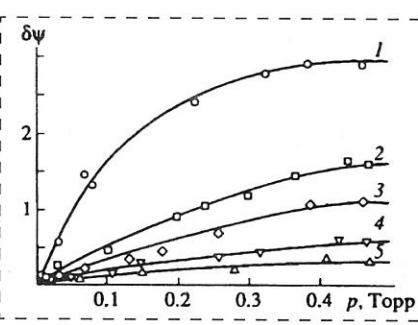


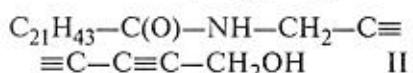
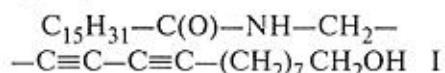
Рис. 3. Изменение эллипсометрического угла  $\Psi$  от давления газа при адсорбции  $\text{SO}_2$  на слое полисилоксана в условиях равновесия при температурах образца ( $^{\circ}\text{C}$ ):  
1 — 22; 2 — 32; 3 — 42; 4 — 50; 5 — 60 °C. Оптические характеристики пленки  $n = 1,5$ ,  $d = 73$  нм

поверхности пор ниже монослоя, как результат изменения механизма движения молекул от объемного к поверхностному. В этом отношении важно подчеркнуть, что использованное нами значение газопроницаемости  $D^*$  позволяет оценить лишь характеристики процесса образования граничного слоя. Распределение концентрации адсорбционных комплексов в глубине слоя  $X^* < X < d$  следует находить, пользуясь значением поверхностной диффузии. Оценки этой величины дают значение порядка  $10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Таким образом, исследование кинетики взаимодействия рецептор — агент в системе третичный амин — диоксид серы определяет возможность использования в качестве чувствительного слоя полиалкилсилоксанов, получаемых методом золь-гель технологии.

#### Чувствительный слой на основе мультимолекулярных систем (слои Ленгмюра—Блоджетт) [4]

Для получения мультимолекулярных слоев использовали амфильтные диацетиленовые соединения, содержащие в качестве рецепторных центров амидную группу — NH:



Изотермы сжатия монослоев на поверхности жидкой субфазы,

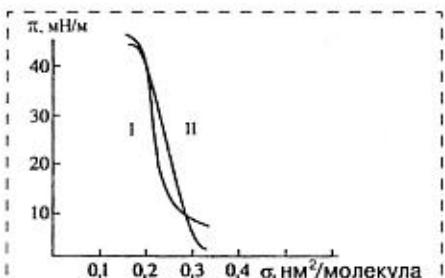


Рис. 4. Изотермы монослоев на поверхности жидкой субфазы для соединений I, II:  $\pi$  — поверхностное давление монослоя;  $\sigma$  — площадь, приходящаяся на одну молекулу ( $\pi$ - $\sigma$ -диаграммы, кривые I, II соответственно)

т. е. зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу, ( $\pi$ - $\sigma$ -диаграммы) приведены на рис. 4. Диацетиленовые амиды I и II образуют конденсированные монослои с давлением коллапса ~50 мН/м. На твердую подложку слои переносили в смеси с пентакоза-10,12-дийновой кислотой (PDA) в соотношении 1:1, при этом монослои получаются более конденсированными. Для исследования адсорбции газов использовали слои толщиной 6—40 монослоев.

Изменение толщины, наблюдаемое при адсорбции  $\text{SO}_2$ , характеризует количество адсорбированного газа. При исследовании субмонослойных покрытий методом эллипсометрии принято оценивать толщину адсорбционного покрытия  $d_{\text{эф}}$ , усредняя молекулярный объем единичной молекулы адсорбата на значение площади адсорбционного центра или  $d_{\text{эф}} = n_a 4/3(\pi r^3)$ , где  $n_a$  — поверхностная плотность молекул адсорбата, а  $r$  — ван-дер-ваальсов радиус. В нашем случае монослойное заполнение слоя соответствует толщине  $d_m = 4/3(\pi r^3/\sigma)$ , где  $\sigma$  — площадь единичного рецепторного центра. Значение  $\sigma$  находим из  $\pi$ - $\sigma$ -диаграммы, представленной на рис. 4. Экстраполяция зависимости на ось абсцисс дает значение площади, приходящейся на одну молекулу в монослое. Обозначим  $\gamma$  молекулярную долю рецепторных центров в монослое, тогда эффективная толщина адсорбционного слоя  $d_{\text{эф}} = \gamma d_m = \gamma 4/3(\pi r^3/\sigma)$ . Отсюда видно, что адсорбционное заполнение  $d_{\text{эф}}$  линейно возрастает с увеличением молекулярной доли рецепторных центров в монослое.

На рис. 5 и 6 показаны кинетические кривые изменения эффективной толщины смешанной пленки II + PDA в процессе адсорбции  $\text{SO}_2$  при последовательных циклах напуска и откачки газа. Характер изменения эллипсометрических углов при адсорбции  $\text{SO}_2$  свидетельствует об обратимости процесса адсорбции, так

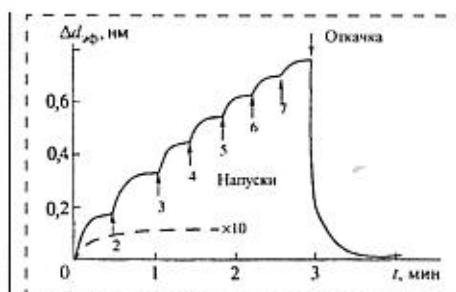


Рис. 5. Изменение толщины адсорбционного слоя во времени при последовательных напусках  $\text{SO}_2$  0,2 Торр и откачке (40 монослоев, полимер). Для сравнения штриховой линией показаны изменения при напуске  $\text{H}_2\text{S}$  (0,2 Торр)

как при откачке камеры наблюдается возвращение углов к их начальным значениям. Изотерма адсорбции имеет характерный для зависимости Ленгмюра вид (рис. 6). Участок изотермы, соответствующий насыщению, расположен в области относительно низких значений давления газа (1—1,2 Торр). В виде полимера слои соединений I и II адсорбируют  $\text{SO}_2$  в 2—3 раза больше, чем в состоянии мономера. Время установления адсорбционно-десорбционного равновесия, так же как и равновесное количество адсорбированного газа, зависело как от давления газа при напуске, так и от относительного количества вещества, содержащего рецепторные центры в смешанной пленке.

На рис. 7 приведены равновесные значения толщин адсорбционного слоя  $\text{SO}_2$  в зависимости от толщины исходной мультимоле-

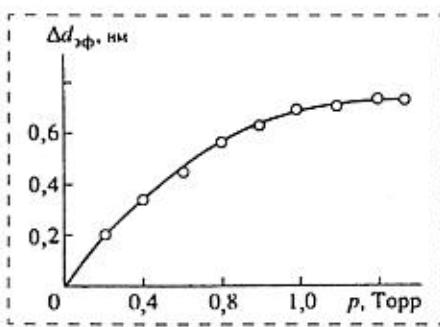


Рис. 6. Изменение толщины адсорбционного слоя в мультимолекулярной системе от давления  $\text{SO}_2$  в условиях равновесия

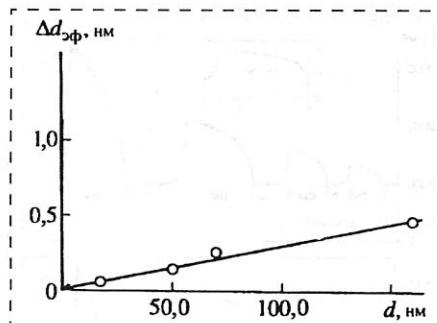


Рис. 7. Изменение толщины  $\Delta d_{\text{адсорб.}}$  адсорбционного слоя  $\text{SO}_2$  в мультимолекулярной системе в условиях равновесия в зависимости от исходной толщины  $d$  чувствительного слоя

кулярной пленки. Видно, что количество адсорбированного газа растет прямо пропорционально увеличению толщины пленки до 1300 Å (130 нм). Исследование показало, что при адсорбции  $\text{SO}_2$  наблюдается смещение полосы 1640  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям амидной группы, в область низких частот. После откачки  $\text{SO}_2$  спектр пленки не отличался от спектра исходного образца. Эти наблюдения свидетельствуют об образовании слабой связи между амидной группой и адсорбированными молекулами  $\text{SO}_2$ .

Все исследованные слои имеют строение Y-типа, т. е. рецепторные центры отделены от газовой среды слоем толщиной в длину углеводородной цепи и разделены между собой слоями с толщиной, равной удвоенной длине цепей. Это означает, что процессу адсорбции предшествует стадия диффузии молекул газовой фазы в глубину слоя на расстояние до 3 нм. Можно провести оценку характерного времени проникновения газа к рецепторному центру. Используем выражение для коэффициента диффузии  $D_0 = 1/2\lambda^2 v$ , где  $\lambda$  — длина элементарного диффузионного перемещения ( $\lambda = 0,3$  нм),  $a v$  — частота термических колебаний, равная  $1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Очевидно, что энергия активации миграции молекул  $\text{SO}_2$  не может превышать значения барьера для вращения групп

$\text{CH}_2$ , т. е. 15 кДж/моль. Отсюда для  $T = 300 \text{ К}$  значение  $D = 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ , и это означает, что время проникновения молекул до адсорбционного центра порядка  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . Более того, легко оценить, что диффузионный фронт проходит ленгмюровский слой толщиной 100 нм за время меньшее, чем  $10^{-3} \text{ с}$ . Это означает, что в условиях эксперимента стадии массопереноса адсорбата не ограничивают скорость адсорбции. Диффузионных ограничений можно ожидать, начиная лишь с толщины порядка 1 мкм. Важно, что действующая поверхность адсорбента определяется произведением числа монослоев на значение действующей поверхности единичного монослоя.

Ясно, что слои Ленгмюра—Блоджетт образуют двумерно упорядоченный молекулярный ансамбль рецепторных центров, взаимодействие которых с молекулами газа не лимитируется диффузионными процессами.

В качестве примеров применения изложенного подхода к разработке новых твердотельных сенсоров рассмотрим три типа датчиков.

### Емкостной датчик $\text{SO}_2$ [2]

При емкостном методе регистрации используется описанная ранее особенность полисилоксановых производных третичных аминов адсорбировать  $\text{SO}_2$  с из-

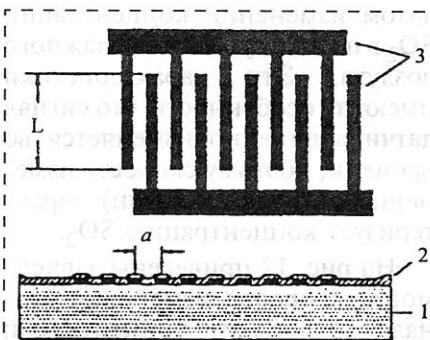


Рис. 8. Схема емкостного датчика на  $\text{SO}_2$  (вверху вид в плане, внизу — в разрезе): 1 — подложка из ситалла; 2 — чувствительный слой, содержащий рецепторные центры; 3 — металлические электроды

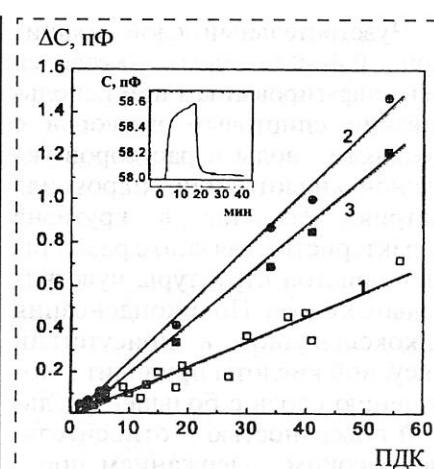


Рис. 9. Характеристика емкостного датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе алкилполисилоксанов, полученных из метанол-водных растворов (1), из метанол-водных растворов с добавками уксусной кислоты (2) и добавками гидроксида натрия (3). На вставке показана временная характеристика для чувствительного слоя типа (1). Концентрации выражены в единицах ПДК

менением диэлектрической проницаемости слоя. На рис. 8 показана схема емкостного датчика с никелевыми электродами встречно-штыревой топологии, нанесенными на подложки из ситалла. Емкость датчика  $C_\Sigma$  определяется суммированием емкостей единичных ячеек  $C_{ic}$ , образованных электродами длиной  $L$ , толщиной  $h$  и разделенных расстоянием  $a$ :

$$C_{ic} = C_0 + \epsilon_0 \epsilon_s \frac{h}{a}; \quad (2)$$

$$C_\Sigma = C_{ic}(N - 1)L. \quad (3)$$

Здесь  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_s$  — диэлектрические проницаемости вакуума и чувствительного слоя,  $N$  — общее число электродов и  $C_0$  — емкость структуры без чувствительного слоя.

На рис. 9 приведена характеристика датчика, для которого расстояние между электродами  $a = 10 \text{ мкм}$ ,  $h = 0,3 \text{ мкм}$ , общее число электродов 311, а общая длина электродов 180 см. Площадь такой структуры —  $6 \times 6 \text{ мм}^2$ , исходная емкость без чувствительного слоя — 30—40 пФ.

Чувствительный слой толщиной 0,4–0,6 мкм наносился центрифугированием при использовании спиртовых растворов с добавками воды и растворов уксусной кислоты или гидроксида натрия. Различие в крутизне характеристики связано с различием пористой структуры чувствительных слоев. Поликонденсация аллоксисиланов в присутствии уксусной кислоты приводит к получению слоев с большей удельной поверхностью и относительно высоким содержанием пор с радиусом 5,0 и 10,5 нм.

Можно видеть, что датчик имеет линейную характеристику с порогом регистрации  $\text{SO}_2$  на уровне 1 млн<sup>-1</sup>.

#### Поляризационно-оптический датчик $\text{SO}_2$ [4]

Схема поляризационно-оптического датчика представлена на рис. 10. Активным элементом датчика служит призма, на отражающую грань которой нанесен чувствительный слой. Излучение от источника 1 проходит через поляризатор 2, четвертьволновую пластинку 3, попадает на призму 4, отражаясь частично или полностью на одной из границ раздела пленка—призма или пленка—воздух, излучение делится по фронту световой волны на два

лучка и проходит поляризаторы 7, плоскости поляризации которых развернуты на 90° относительно друг друга, и затем попадает на фотодиоды 8. Сигналы с фотодиодов поступают на блок обработки 9 и далее в систему регистрации 10. Выходной сигнал блока обработки  $I_\Delta$  связан с входными сигналами соотношением

$$I_\Delta = K \sin(2p + \Delta), \quad (4)$$

где  $K$  — константа;  $p$  — азимут ориентации поляризатора 2;  $\Delta$  — сдвиг фазы поляризации излучения, обусловленный полным внутренним отражением. При ориентации поляризатора 2 в положение  $2p + \Delta = 90^\circ$  изменение выходного сигнала  $\delta I_\Delta$  пропорционально  $\delta\Delta$ :

$$\delta I_\Delta = K \delta\Delta. \quad (5)$$

Изменение параметров поляризации световой волны связано с изменением фазы поляризации  $\Delta$  и регистрируется с помощью поляризационного датчика.

Датчик имеет следующие технические характеристики: точность измерения  $\Delta$  — примерно 0,002° при линейном диапазоне измерений  $\Delta \pm 10^\circ$ ; точность измерения показателя преломления  $\delta n \approx 5 \cdot 10^{-6}$ ;  $K = 500 \text{ мВ/град}$ , потребляемая мощность — 15 мВт, масса 50 г и габаритные размеры 42 × 25 × 13 мм<sup>3</sup>.

На рис. 11 приведены типичные переходные характеристики датчика, полученные при ступенчатом изменении концентрации  $\text{SO}_2$  в потоке сухого или влажного воздуха. Эти характеристики имеют ту особенность, что сигнал датчика линейно изменяется во времени, поэтому скорость изменения сигнала (мВ/мин) характеризует концентрацию  $\text{SO}_2$ .

На рис. 12 приведены зависимости скорости изменения сигнала сенсора от концентрации  $\text{SO}_2$  в сухой и влажной атмосфере. В серии экспериментов с чувствительными слоями толщиной более 2000 нм установлено, что скорость изменения сигнала

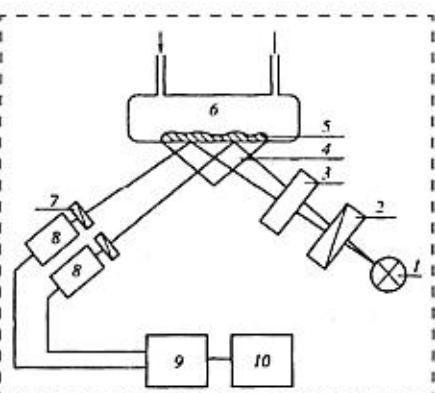


Рис. 10. Схема поляризационно-оптического датчика:

1 — источник излучения; 2 — поляризатор; 3 — фазовая пластина; 4 — призма; 5 — чувствительный слой; 6 — проточная рабочая камера; 7 — поляризаторы; 8 — фотодиоды; 9 — блок обработки; 10 — система регистрации

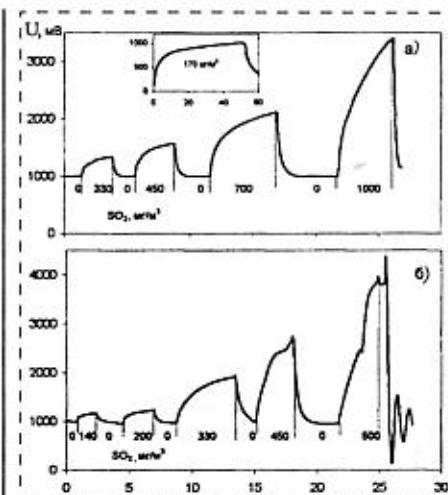


Рис. 11. Переходные характеристики поляризационно-оптического датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе алкилполисилоксанов:  
а — в потоке сухого воздуха (на вставке показана длительная экспозиция при содержании  $\text{SO}_2$  170  $\text{мг}/\text{м}^3$ ); б — во влажном воздухе (-50 % отн. влажности)

пропорциональна концентрации в газовом потоке до 1000  $\text{мг}/\text{м}^3$   $\text{SO}_2$ .

При этом предел обнаружения  $\text{SO}_2$  в сухом воздухе составляет 20–30  $\text{мг}/\text{м}^3$ .

На рис. 13, 14 приведены характеристики поляризационно-оптического датчика при использовании в качестве чувствительного слоя мультимолекулярной системы на основе замещенного амина с формулой  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOCCH}_3$ .

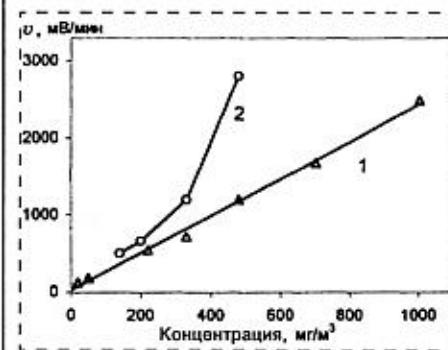


Рис. 12. Зависимость скорости изменения сигнала поляризационно-оптического датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе алкилполисилоксанов в начале переходного процесса от концентрации  $\text{SO}_2$ :  
1 — сухая атмосфера; 2 — влажная атмосфера

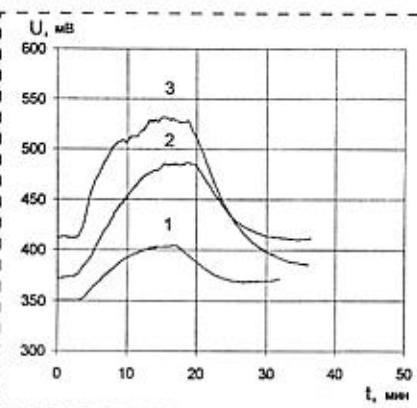


Рис. 13. Переходные характеристики поляризационно-оптического датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе мультимолекулярной системы. Толщина слоя Ленгмиора-Блоджетт 14,0 нм. Содержание  $\text{SO}_2$  в газе в единицах ПДК: 1 — 52; 2 — 81; 3 — 135

Видно, что чувствительность датчика возрастает с увеличением числа слоев в мультимолекулярной системе, при этом предел обнаружения  $\text{SO}_2$  составляет примерно  $50 \text{ mg/m}^3$ .

### Микроакустический датчик $\text{SO}_2$ [5]

Принцип работы микроакустического датчика заключается в измерении сдвига опорной частоты  $f_0$  поверхностной акустической волны при адсорбции газа на поверхности резонатора. Сдвиг частоты  $\Delta f$  определяется по формуле

$$\Delta f = (A\rho - B)f_0^2 h, \quad (6)$$

где  $A$  и  $B$  — константы для подложки и чувствительного слоя;  $\rho$  —

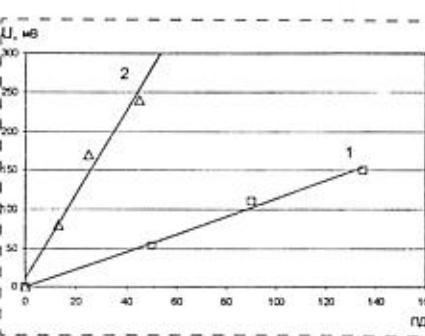


Рис. 14. Характеристика поляризационно-оптического датчика  $\text{SO}_2$  с мультимолекулярным чувствительным слоем. Толщина слоя Ленгмиора-Блоджетт: 1 — 14,0 нм; 2 — 64,0 нм

плотность;  $h$  — толщина чувствительного слоя.

Типичная конструкция микроакустического датчика — это автогенератор на поверхностных акустических волнах, представляющий собой акустоэлектронный элемент, включенный в цепь обратной связи электронного усилителя. Электронная схема измерения состоит из двух усилителей, опорного резонатора, смесителя и буферного каскада. Рабочий и опорный резонаторы включаются в цепь обратной связи усилителей, образуя два автогенератора. Сигналы с выходов автогенераторов поступают на вход смесителя, а разностная частота с выхода смесителя через буферный каскад регистрируется частотомером.

Обычно чувствительный элемент изготавливают на основе пьезоэлектрического кристалла с резонатором и тонкопленочным терморезистором. В рассматриваемом ниже примере чувствительные слои наносились на поверхность звукопровода, изготовленного из пьезокварца ST, X среза. Центральная частота резонатора чувствительного элемента и опорного резонатора выбраны вблизи 360 МГц.

Кратковременная стабильность разностной частоты равна 10 Гц.

На рис. 15 и 16 показаны зависимости изменения частоты резонатора при напусках  $\text{SO}_2$  для случаев мультимолекулярных и полисилоксановых чувствительных слоев. Чувствительность мультимолекулярных слоев составляла 15 Гц, а полисилоксановых слоев 1000 Гц при изменении содержания  $\text{SO}_2$  на  $1 \text{ млн}^{-1}$ . Это означает, что предел регистрации содержания  $\text{SO}_2$  соответствует для мультимолекулярных слоев примерно  $1 \text{ млн}^{-1}$ , а для полисилоксановых слоев  $10^{-2} \text{ млн}^{-1}$ .

### Заключение

Итак, в настоящей работе мы рассмотрели проблемы рецепции газов как адсорбционно-десорб-

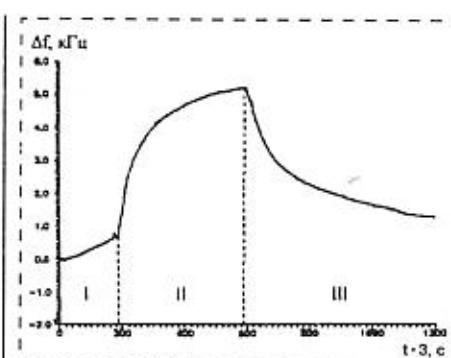


Рис. 15. Изменение дифференциальной частоты микроакустического датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе мультимолекулярной системы во времени. Толщина слоя Ленгмиора-Блоджетт 14,0 нм: I — вакуум; II — напуск  $\text{SO}_2$  при разбавлении  $60 \text{ млн}^{-1}$ ; III — откачка

ционного процесса и показали, что характеристики такого взаимодействия в системе газ — чувствительный слой определяют основные параметры твердотельных химических газовых сенсоров, включая такие, как чувствительность, порог обнаружения и быстродействие. Проблема технологии получения чувствительного слоя сенсора сводится к задаче создания организованных молекулярных ансамблей, содержащих необходимый выбор рецепторных центров. Есть все научные основания при проектировании

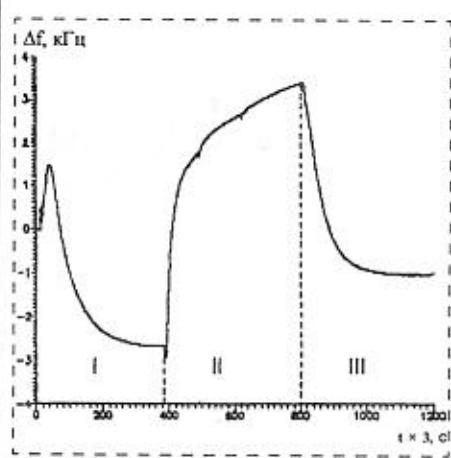


Рис. 16. Изменение дифференциальной частоты микроакустического датчика  $\text{SO}_2$  с чувствительным слоем на основе алкилполисилоксана во времени, толщина слоя 50,0 нм: I — вакуум; II — напуск  $\text{SO}_2$  при разбавлении  $60 \text{ млн}^{-1}$ ; III — откачка

вании твердотельных газовых датчиков корректно ставить и выполнять задачу проектирования и создания чувствительных слоев применительно к конкретным задачам детектирования газовых сред. Этот подход был иллюстрирован примерами создания трех типов твердотельных газовых сенсоров  $\text{SO}_2$  таких, как емкостной, поляризационно-оптический и микроакустический.

В описанных датчиках применялись чувствительные слои, приготовленные на основе золь-гель технологии (слои алcoxиполисилоксанов) или технологии Ленгмюра—Блоджетт (мультимолекулярные системы). Этими методами, конечно, не исчерпываются возможности создания чувствительных слоев. Следует сказать, что такая задача может решаться и при использовании методов вакуумного распыления, методов химического осаждения из газовой фазы, методов молекулярного наслаждения или молекулярно-лучевой эпитаксии.

Из приведенных примеров можно было видеть, что использование слоев замещенных полисилоксанов обеспечивает более высокую чувствительность датчиков  $\text{SO}_2$  по сравнению со слоями на основе мультимолекулярных систем, особенно в варианте

микроакустического сенсора. Названная особенность может быть связана с тем, что в слоях замещенных полисилоксанов удается создавать более высокую концентрацию рецепторных центров. Очевидное достоинство мультимолекулярных систем заключается в том, что при технологии Ленгмюра—Блоджетт все процессы ведутся лишь при нормальных температурах. Особенно широки возможности использования слоев Ленгмюра—Блоджетт при создании биосенсоров. В этом отношении важно обратить внимание на такую недавно сформулированную задачу, как совершенствование интерорецепторных сенсорных систем человека [6].

Новые рецепторные технологии могут расширить возможности хеморецепции человека, создав детекторы, непосредственно информирующие человека через его центральную нервную систему об опасных химических агентах — метане, угарном газе, фосфороганических пестицидах и ядах. Системы непрерывного мониторинга лекарственных средств, глюкозы, мочевины, холестерина, молочной и мочевой кислот, этанола и ацетальдегида, окиси азота и других ключевых метаболитов могут качественно изменить природу

медицинской диагностики и вывести ее на уровень индивидуального постоянного контроля.

*Автор искренне благодарен канд. хим. наук Л. Л. Васильевой и канд. хим. наук Л. Л. Свешниковой за помощь в работе и полезные обсуждения.*

#### Список литературы

1. Vasiljeva L. L., Dultsev F. N., Milekhin A. H. IR spectroscopy study of  $\text{SO}_2$  adsorption on polysiloxane layers containing tertiary amino groups. *Thin Solid Films* 1995. V. 261. P. 296—298.
2. Dultsev F. N., Vasiljeva L. L. The effect of catalyzing additives on sol-gel process of formation and on properties of modified polysiloxane layers. *Thin Solid Films* 1999. V. 353. P. 108—112.
3. Кручинин В. Н., Свешникова Л. Л., Репинский С. М. и др. Эллипсометрическое исследование процессов адсорбции газов слоями Ленгмюра—Блоджетт // Журнал физической химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1470—1475
4. Васильева Л. Л., Кушкова А. С., Репинский С. М., Федоринин В. Н. Поляризационный газовый датчик на диоксиде серы // Журнал аналитической химии. 2000. 55. № 7. С. 764—769.
5. Yakovkin I. B., Kozlov A. S., Repinsky S. M. Microacoustic sensors for environmental monitoring Proceeding IIIrd NEX-USPAK Workshop Microsystems Environmental Monitoring. 1996. December Moscow. С. 23—32.
6. Варфоломеев С. Д., Ефимов Ю. М., Островский М. А. Сенсорная биология, сенсорные технологии и создание новых органов чувств человека // Вестник РАН, 2000. Т. 70. № 2. С. 99—108.

*В октябре 2001 года в г. Звенигороде состоялась*  
**Всероссийская научно-техническая конференция  
 "МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА—2001" (МНЭ-2001)**

Председатель программного комитета К. А. Валиев (ФТИАН)  
 Сопредседатели А. А. Орликовский (ФТИАН), Ю. А. Чаплыгин (МИЭТ)

#### Основные секции конференции:

- Нанотранзисторы
- Разработки: технология (плазменные процессы, МЛЭ, литография), моделирование, диагностика
- Микросистемная техника и микромеханика
- Перспективные приборы микро- и наноэлектроники
- Магнитные микро- и наноструктуры
- Элементы квантовой информатики
- Оптические кремниевые микроструктуры
- Наноструктуры, биомолекулярные структуры
- Моделирование технологических процессов и приборов микроэлектроники

# МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 66.017

**В. П. Попов, канд. физ.-мат. наук,  
И. В. Антонова, канд. физ.-мат. наук,  
А. А. Французов, д-р физ.-мат. наук,  
О. В. Наумова, канд. физ.-мат. наук,  
Н. В. Сапожникова,**  
Институт физики полупроводников СО РАН  
(Новосибирск)

## КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ: МАТЕРИАЛ И ПРИБОРНЫЕ СТРУКТУРЫ

*Разработана технология изготовления структур кремний-на-изоляторе (КНИ) методом "DeleteCut" (ion irradiated Deleted oxide Cut — or DC SOI) [1]. Метод является модификацией известного метода Smart Cut®. Предложенный метод позволяет создавать бездислокационные КНИ-слои с высокой однородностью по толщине. Изготовлены экспериментальные партии КНИ-структур на пластинах диаметром 100–150 мм и исследованы их электрофизические свойства. Качество структур подтверждено изготовлением на них нескольких типов субмикронных тестовых КМОП интегральных схем (КНИ КМОП ИС). Получены КНИ МОП-транзисторы и элементарные логические схемы и исследованы их характеристики. Показана возможность переноса на КНИ технологии, разработанной для объемного кремния.*

### Введение

Минимальный размер ключевых элементов интегральных схем в настоящее время быстро приближается к 50 нм, а переключаемый заряд снижается до 1000 или менее электронов. Несмотря на прорывы отдельных фирм (*Intel, NEC, Lucent Technology*) за область 50 нм [2], физические пределы (квантовые эффекты и неопределенность поведения малых токов), а также технологические пределы (ограниченная рассеиваемая мощность, сложность топологии и туннельные токи) могут существенно затормозить прогресс микроэлектроники на основе масштабированного уменьшения размеров элементов в рамках стандартной КМОП-технологии на объемном кремнии.

Использование КНИ позволяет уменьшать длину канала МОП-транзистора до 15 нм (см., например, [2]), а дизайн двойного затвора позволяет достичь длины канала 5–6 нм [2]. Однако переход на новые типы приборов требует обширной деятельности по разработке и проектированию новых то-

ологических элементов, технологических процессов, логических элементов и архитектуры чипов. Вместе с тем сохраняются возможности адаптации существующих конструктивных и технологических решений стандартной КМОП-технологии к КНИ-подложкам. Сочетание этих двух подходов уже продемонстрировали корпорации *IBM, Sony* и *Toshiba*, объявившие в марте 2001 г. о создании корпорации для разработки технологии производства "суперкомпьютеров-на-чипе". Главным материалом таких чипов будут структуры кремний-на-изоляторе. Фирма *IBM* имеет опыт создания и производства трех поколений RISC-процессоров типа RS-6000 на КНИ-пластинах собственного производства (*IBM*, 1999). Аналогичный альянс создан фирмами *Motorola* и *Advanced Micro Devices* (AMD) для адаптации технологии изготовления их 64-разрядных процессоров G4 PowerPC и Hammer, выполненных на объемном кремнии, к 0,18-микрометровой КНИ-технологии (*Motorola*, 2000).

Интерес к КНИ-структурам вызван не только перспективностью данного материала для миниатюризации ИС и возможностью перехода к нанотехнологии, а также тем, что КНИ-подложки обеспечивают полную электрическую изоляцию отдельных приборов на чипе. Это обуславливает целый набор достоинств, среди которых — увеличение быстродействия, снижение энергопотребления, возможность создания радиационно стойких схем и схем, работающих при высоких температурах (до 350 °C).

В настоящее время в мире используются два основных метода создания КНИ-пластин (зарубежное название Silicon On Insulator — SOI):

- имплантационный метод — внедрение в глубину кристалла ионов кислорода (Silicon Implanted by Oxygen — SIMOX) с последующим синтезом скрытого оксида при отжиге;
- прямое сращивание (бондинг) облученной водородом донорной окисленной пластины кремния с опорной подложкой с последующим почти полным удалением донорной пластины путем ее скола имплантированным водородом (метод водородного переноса кремния с оксидом — Smart-Cut® SOI [3]).

Целью данной статьи было сравнение свойств КНИ-структур, полученных методом DeleCut, с КНИ-пластинами, изготовленными по другим технологиям (Smart-Cut®, SIMOX). В статье приводятся параметры тестовых КНИ КМОП-приборов и некоторых тестовых схем.

## Краткое описание технологии изготовления DeleCut КНИ-структур

Принцип создания КНИ-структур методами DeleCut и Smart-Cut® представлен на рис. 1. В предварительно окисленную кремниевую пластину (толщина оксида — несколько десятков нанометров) проводится имплантация водорода. Необходимая доза зависит от используемой энергии и толщины  $\text{SiO}_2$  и лежит в диапазоне  $(2\text{--}8)\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Пленка  $\text{SiO}_2$  играет роль защитного слоя при ионной имплантации и в дальнейшем удаляется. Вторая пластина кремния в методе DeleCut также окисляется до толщины оксида, необходимой в конечной КНИ-структуре. В методе Smart-Cut® в качестве скрытого диэлектрика используют оксид облучаемой (донорной) пластины. Обычно применяются оксиды толщиной 0,2—0,4 мкм.

Процесс бондинга пластин кремния состоит в основном из двух этапов:

- соединение пластин планарными сторонами внутрь при нормальной температуре за счет ван-дер-ваальсовых сил и дипольного взаимодействия адсорбированных на поверхности радикалов;
- нагрев этой соединенной пары при повышенной температуре (800—1200 °C) для замены слабых межмолекулярных связей прочными ковалентными.

Наиболее важной проблемой в сращивании является обеспечение контакта по всей поверхности, т. е. необходимость добиваться отсутствия макро- и микропустот, возникающих из-за микрочастиц, оставшихся на поверхности, и из-за неровной поверхности. Эти пустоты уменьшают силу связывания между пластинами кремния, в результате чего снижается выход годных структур [4]. Второе требование, предъявляемое к процессу сращивания, — чистота поверхности пластин.

Наиболее распространенным способом очистки является RCA-очистка [4], т. е. обработка в пере-

кисно-аммиачном растворе, снятие естественного оксида в разбавленной плавиковой кислоте и обработка в перекисно-кислотном растворе. Этот способ очистки применялся и в данной работе. После каждой операции выполнялась тщательная промывка в десионизированной воде марки (A). Сращивание проводилось между гидрофильтрами поверхностями, полученными обработкой в перекисно-аммиачных растворах разного соотношения, которые имели контактный угол смачивания от 0 до 10° и для кремния и для  $\text{SiO}_2$ . После гидрофилизации осуществлялась сушка в центрифуге и соединение пластин в пары в специальном прижимном устройстве (установке бондинга). Качество соединения контролировалось по изображению на просвет в ближнем ИК диапазоне ( $\lambda = 1,1 \text{ мкм}$ ) с помощью ПЗС-камеры, что позволяло сразу отбраковывать пластины.

Последующая термообработка при температурах 400—600 °C приводит к соединению кремниевых пластин с одновременным расщеплением по слою, где сосредоточен имплантированный водород. В результате тонкая пленка кремния переносится с донорной пластины на окисленную поверхность опорной.

Заключительной операцией создания КНИ является отжиг при 1100—1200 °C, который позволяет убрать радиационные дефекты и водород, введенные при имплантации, и укрепить связи на границе соединения. Сечение полученной в результате КНИ структуры представлено на рис. 2. Толщина отсеченного слоя кремния определяется использованной энергией ионов водорода и может варьироваться. Разброс толщины отсеченного слоя кремния обычно не превышает 5 нм [5]. Толщина скрытого диэлектрика также может варьироваться в широких пределах в зависимости от дальнейшего применения структур. С помощью послойного термического окисления были получены КНИ-пластины с рекордно тонкими пленками монокристаллического кремния с толщиной ~3 нм [5]. Ультратонкие слои пригодны для создания на них одноэлектронных МОП-транзисторов и элементов памяти, работающих при нормальных температурах.



Рис. 1. Общая схема создания структур кремний-на-изоляторе: слева — методом DeleCut, справа — методом Smart-Cut®, отличающиеся операцией 2. Изолирующий оксид в схеме, использующей метод DeleCut, находится на опорной пластине A и не облучается

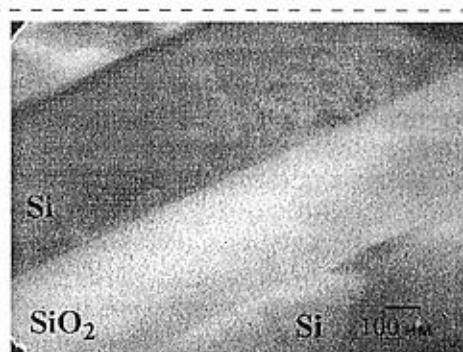


Рис. 2. Сечение полученной КНИ-структуры

## Параметры КНИ-структур и их сравнение с зарубежными аналогами

Так как граница сращивания при создании КНИ-структур методом DeleCut находится между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком, очень важным моментом становится чистота сращиваемых поверхностей. В процессе сращивания может иметь место достаточно сильное загрязнение поверхностей с последующей деградацией электрофизических параметров структуры. В данном разделе приведены результаты исследования электрофизическими параметров КНИ-структур, включающих в себя:

- проводимость отсеченного слоя кремния;
- центры с глубокими уровнями в отсеченном слое кремния;
- состояния на границах раздела;
- заряд в скрытом диэлектрике.

Толщина отсеченного слоя кремния составляла во всех случаях 0,5 мкм. Для исследований использовались методы измерения эффекта Холла и вольт-фарадных характеристик, емкостная и зарядовая спектроскопия глубоких уровней (С-, Q-DLTS), масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС).

Было обнаружено, что отсеченный слой кремния в КНИ-структуре, как правило, имеет *n*-тип проводимости, даже если в качестве исходного материала был использован кремний *p*-типа проводимости [6, 7]. Концентрация доноров для материала со средним уровнем легирования ( $10^{14}$ – $10^{15}$  см $^{-3}$ ) составляет примерно  $(2$ – $4)10^{15}$  см $^{-3}$ . Экспериментальные результаты [6, 7] позволяют высказать предположение об участии водорода в формировании донорных центров, стабильных до высоких температур (1100 °C). Вывод основан на том, что концентрация доноров уменьшается при использовании таких режимов изготовления КНИ, при которых концентрация остаточного водорода, присущего в КНИ после отщепления, уменьшается [7]. Стабильность данных центров, скорее всего, определяется стабильностью остаточных нарушений, которые, как предполагается, также участвуют в образовании донорных центров. Нужно отметить, что формирование донорных центров в отсеченном слое кремния имеет место не только для КНИ-структур, полученных методом DeleCut, но и для структур, полученных методом Smart-Cut®. Кроме того, было обнаружено, что варьируя условия изготовления КНИ, можно выбрать режим, когда проводимость отсеченного слоя КНИ будет соответствовать проводимости исходного материала [7].

Подвижность носителей в отсеченном слое по данным измерения эффекта Холла составляет 400–550 см $^2$ /(В·с) (*n*-тип) при использовании исходного материала со средним уровнем легирования ( $10^{14}$ – $10^{15}$  см $^{-3}$ ) и исходной подвижностью 1100 см $^2$ /(В·с) для кремния *n*-типа и 350 см $^2$ /(В·с) —

для *p*-типа. Подвижность носителей заряда в случае изготовления КНИ из сильно легированного материала *p*-типа ( $2 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ) с исходной подвижностью 106 см $^2$ /(В·с) составляет 80 см $^2$ /(В·с).

Исследование центров с глубокими уровнями в отсеченном слое кремния методом DLTS показало [8], что в КНИ-структурах таких центров не наблюдается в слое кремния толщиной до 0,3 мкм от границы со скрытым диэлектриком. В приповерхностном слое толщиной до 0,21 мкм кремния наблюдаются два центра с уровнями 0,39 и 0,58 эВ, которые предположительно связаны с остаточными постимплантационными дефектами. Этот факт позволяет однозначно утверждать, что сращивание пластин на границе отсеченный слой кремния — скрытый диэлектрик не сопровождается ухудшением электрофизических характеристик КНИ-структур по сравнению со Smart-Cut®.

Не менее важным параметром КНИ-структуры являются ловушки на границе раздела. Методика Q-DLTS, имеющая относительно низкую рабочую частоту (1 кГц), обладает рядом преимуществ по сравнению с классической высокочастотной DLTS и позволяет проводить исследования границ раздела в КНИ-структурах [8]. Показано, что в КНИ-структурах на границе подложка — термический оксид распределение состояний по запрещенной зоне является непрерывным и близким к тому, что наблюдается при исследовании состояний на границе Si — термический SiO<sub>2</sub> в обычных МДП-структурах (см., например, [9]). Распределение состояний в верхней половине запрещенной зоны для сращенной Si/SiO<sub>2</sub>-границы характеризуется относительно узкой полосой состояний в пределах от 0,17 до 0,36 эВ. Такое изменение спектра ловушек на сращенной границе, скорее всего, не связано с пассивацией водородом, так как водород практически в одинаковой концентрации присутствовал во время изготовления КНИ на обеих границах [7]. Интегральная плотность ловушек на сращенной границе оказывается меньше, чем на границе подложка — термический оксид.

Методом DLTS было проведено исследование изменений при дополнительном отжиге в атмосфере водорода спектра состояний на обеих границах в КНИ-структурах [10]. Отжиг КНИ проводился при 430 °C в течение 15 мин в атмосфере водорода, что соответствует стандартному режиму пассивации состояний на Si/SiO<sub>2</sub>-границе. Показано, что для границы Si/термический SiO<sub>2</sub> в КНИ-структуре имеет место пассивация граничных состояний водородом, в результате чего плотность ловушек существенно уменьшается и непрерывный спектр состояний во всей зоне заменяется полосой состояний в интервале энергий 0,1—0,35 эВ. Для ловушек на сращенной Si/SiO<sub>2</sub>-границе происходит трансформация центров, а именно, наблюдается смещение полосы энергий состояний от 0,17—0,36 до 0,08—0,22 эВ, сечение захвата на ловушки умень-

Таблица 1

Значения заряда в скрытом диэлектрике для КНИ-структур, получаемых разными методами

Типы КНИ	$Q_f, \text{ см}^{-2}$	$Q_{ss}, \text{ см}^{-2}$
DeleCut	$(2-4) \cdot 10^{11}$	$(1,2-5) \cdot 10^{11}$
Smart-Cut®	$-4 \cdot 10^{11*}$	$3,5 \cdot 10^{10*}$
SIMOX	$(1-3) \cdot 10^{11}$	$(1-3) \cdot 10^{11}$

\* Значения приведены по данным, полученным для одной структуры без учета статистики

шается примерно на порядок, а плотность наблюдаемых ловушек несколько увеличивается.

В табл. 1 представлены значения фиксированного заряда  $Q_f$  и плотности  $Q_{ss}$  поверхностных состояний на границе отсеченный слой кремния — скрытый диэлектрик, полученные из CV-характеристик. Эти же параметры приведены и для КНИ, полученных методом Smart-Cut® (фирма SOITEC), и SIMOX-структур. Как видно, значение встроенного заряда практически одинаково для всех структур и составляет  $(1-3)10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Не-

сколько иная ситуация получается с плотностью состояний на границах раздела. В структурах DeleCut величина  $Q_{ss}$  близка к тому, что наблюдается для SIMOX-структур. КНИ-структуры, изготовленные фирмой SOITEC, имеют меньшую плотность поверхностных состояний.

### Создание и проведение исследования параметров тестовых приборов на КНИ-структуратах

Для исследования параметров тестовых приборов на КНИ-структуратах была разработана топология двух тестовых кристаллов с топологическими нормами 3—20 мкм (партия I) и 0,2—0,5 мкм (партия II). Тестовый кристалл включал в себя 26 типов *n*- и *p*-канальных МОП-транзисторов с различной концентрацией примеси в базовом слое, линейной и кольцевой геометрией, а также другие тестовые структуры. У всех транзисторов были предусмотрены контакты к базовому слою и к основной подложке.

На рис. 3 показана конструкция двух типов линейных транзисторов. В одном из них имеется отдельный контакт к базовому слою, в другом базовый слой соединен с истоком.

Из анализа измерений сток-затворных характеристик ( $I_{ds}-V_g$ ) были определены следующие параметры лицевого транзистора: порог  $V_T$ , подвижность  $\mu$ , наклон подпороговой характеристики  $S$  и плотность поверхностных состояний  $D_{it}$  на границе подзатворный диэлектрик — отсеченный слой кремния. Из характеристик тылового транзистора были определены заряд и плотность поверхностных состояний на границе отсеченного слоя кремния (базового слоя) и захороненного оксила.

Таблица 2  
Конструктивные и электрические параметры партии I тестовых структур

Конструктивные параметры		Значение
$d_{Si}$		400 нм
$d_{ox1}$		40 нм
$d_{ox2}$		280 нм
$L$		20; 5; 3 мкм
$W$		20—60 мкм
Легирование базового слоя		
<i>n</i> -канал $N_a$		$5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
<i>p</i> -канал $N_d$		$< 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
Электрические параметры		Значение
<i>n</i> -канал	Порог $V_{T1}$	$0,9 \pm 0,05 \text{ В}$
	$\mu_n$	$450-520 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$S$	$125 \pm 5 \text{ мВ/дек}$
	Плотность поверхностных состояний $D_{it1}$	$(1-5)10^{11} \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-2}$
	Порог $V_{T2}$	
<i>p</i> -канал	Заряд на 2-й границе $Q_{it2}$	$8 \pm 2 \text{ В}$
	Плотность поверхностных состояний $D_{it2}$	$2,5 \cdot 10^{-8} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$
	Порог $V_{T1}$	$10^{12} \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-2}$
	$\mu_p$	
<i>p</i> -канал	Порог $V_{T1}$	$-1,15 \pm 0,07 \text{ В}$
	$\mu_p$	$230-260 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$S$	$145 \pm 10 \text{ мВ/дек}$
<i>p</i> -канал	Порог $V_{T2}$	$-9 \pm 1 \text{ В}$

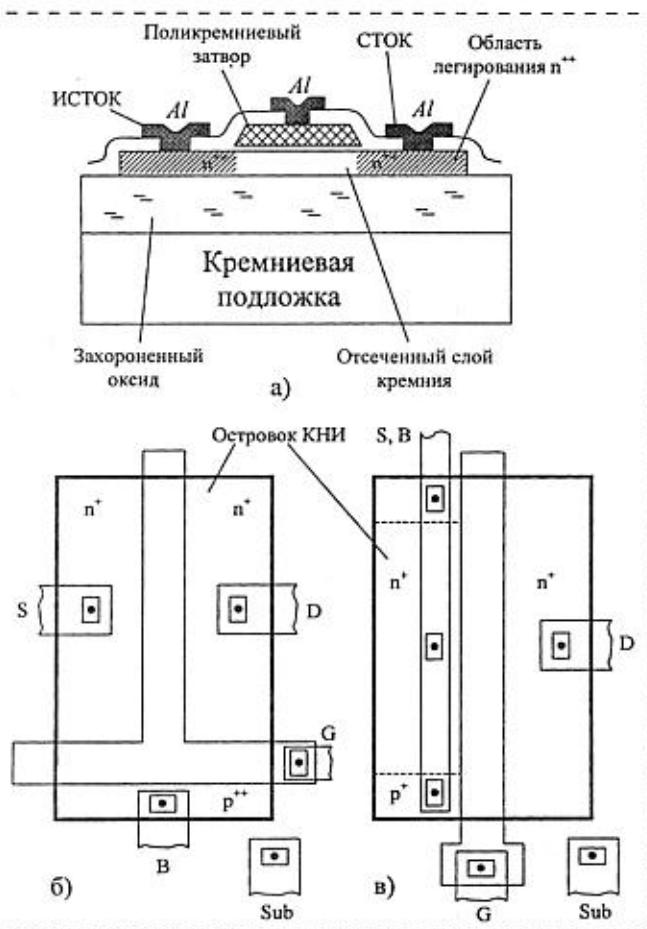


Рис. 3. Конструкция тестовых транзисторов:

*a* — вид в разрезе; *b* — транзистор с отдельным контактом к базовому слою; *c* — транзистор с соединенными контактами к истоку и базовому слою; *S* — исток; *D* — сток; *G* — затвор; *B* — база транзистора (отсеченный слой кремния); *Sub* — подложка

Таблица 3

Конструктивные и электрические параметры партии II тестовых структур

Конструктивные параметры		Значение
$d_{Si}$		100 нм
$d_{ox1}$		12 нм
$d_{ox2}$		280 нм
$L$		20; 0,5; 0,3 мкм
$W$		15–50 мкм
Легирование базового слоя		
$n$ -канал $N_a$		$(3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
$p$ -канал $N_d$		$(3-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
Электрические параметры		Значение
$n$ -канал	Порог $V_{T1}$	$0,60 \pm 0,05 \text{ В}$
	$\mu_n$ при $L = 20 \text{ мкм}$	$350 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$L = 0,5 \text{ мкм}$	$60 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$L = 0,3 \text{ мкм}$	$45 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
$p$ -канал	$S$	$100 \text{ мВ/дек}$
	Порог тылового транзистора $V_{T2}$	9 В
	Порог $V_{T1}$	$-1,3 \text{ В}$
	$\mu_p$ при $L = 20 \text{ мкм}$	$125 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$L = 0,5 \text{ мкм}$	$45 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$L = 0,3 \text{ мкм}$	$35 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
	$S$	$120 \text{ мВ/дек}$
	Плотность поверхностных состояний $D_{it1}$	$10^{12} \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-2}$
	Порог $V_{T2}$	$-12 \text{ В}$
	Плотность поверхностных состояний $D_{it2}$	$(2-5) \cdot 10^{11} \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-2}$

В табл. 2 представлены конструктивные и электрофизические параметры этих транзисторов. Индекс 1 относится к лицевому транзистору, индекс 2 — к тыловому транзистору, в котором роль затвора выполняет скрытый оксид.

Отметим, что наличие встроенного положительного заряда в скрытом  $\text{SiO}_2$  (см. табл. 1) приводит к образованию аккумулирующего слоя в исходной пленке  $n\text{-Si}$  вблизи границы со скрытым оксидом. Поэтому для  $n$ -канальных МОП-транзисторов для оптимизации подпороговых токов требуется легирование базового слоя. Испытания изготовленных тестовых транзисторов партии I показали, что наилучшие значения порогов получаются на  $n$ -канальных транзисторах, база которых легирована бором до концентрации  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и на  $p$ -канальных, база которых не легирована и концентрация легирующих примесей не превышала  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Конструктивные и электрофизические параметры партии II транзисторов представлены в табл. 3.

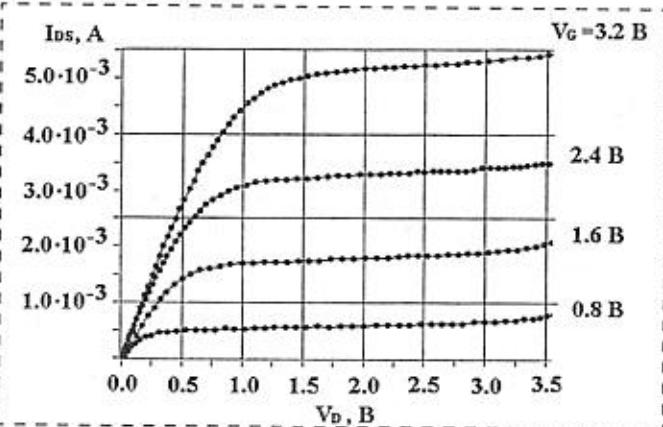
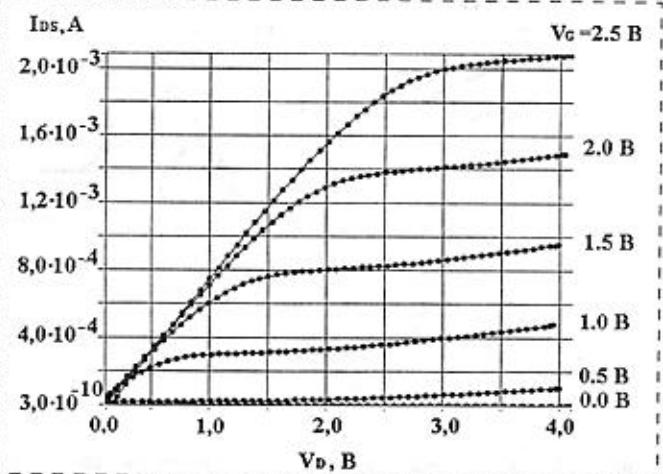
Такие параметры, как толщина пленки  $d_{Si}$ , толщина подзатворного  $d_{ox1}$  и скрытого  $d_{ox2}$  оксидов, концентрация легирующей примеси в пленке, определялись исходя из требований к длине затвора  $L$  и порогового напряжения  $V_T$ .

Из табл. 3 видно, что наблюдается уменьшение эффективной подвижности электронов и дырок в канале по мере уменьшения длины канала. На контрольной пластине, на которой транзисторы

изготавливались на объемном материале,  $\mu$  также уменьшалась с  $550$  до  $170 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при уменьшении длины канала от  $20$  до  $0,3 \text{ мкм}$ . Это говорит о необходимости оптимизации технологии создания короткоканальных транзисторов (режимов имплантации и активации примеси, утончения кремниевой пленки).

Как и ожидалось, для МОП-транзисторов с длиной канала  $0,5-0,3 \text{ мкм}$  проявляются уже размерные эффекты. На рис. 4 представлены стоковые характеристики кольцевых  $n$ -канальных транзисторов с длиной канала  $3 \text{ мкм}$ . На характеристиках не заметно ни кинк-эффекта, ни влияния смыкания истока со стоком. Для сравнения на рис. 5 приведены стоковые характеристики  $n$ -канального транзистора с длиной канала  $0,3 \text{ мкм}$ . Как видно на рис. 5, ток не насыщается при  $V_D > V_G - V_T$ , а продолжает возрастать, и, кроме того, заметна некоторая сверхлинейность на этом участке характеристики.

На рис. 6 показаны затворные характеристики  $p$ -канальных транзисторов с длиной канала  $0,5$  и  $0,35 \text{ мкм}$ . Видно, что подпороговые токи на транзисторе с  $L = 0,35 \text{ мкм}$  больше, чем на транзисторе

Рис. 4. Стоковые характеристики  $n$ -канального КНИ-МОП-транзистора с длиной канала  $3 \text{ мкм}$ Рис. 5. Стоковые характеристики  $n$ -канального транзистора с длиной канала  $0,3 \text{ мкм}$

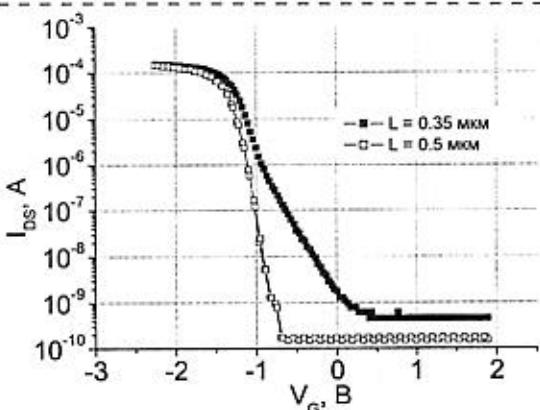


Рис. 6. Затворные характеристики  $p$ -канальных транзисторов с длинами канала 0,3 и 0,5 мкм в логарифмическом масштабе. Напряжение стока  $V_D = 0,15$  В

с  $L = 0,5$  мкм, что, по-видимому, объясняется влиянием смыкания стока с истоком.

Из анализа транзисторных характеристик получено, что  $n$ -канальные транзисторы при  $V_G = V_D = -3$  В имеют ток насыщения канала  $1,3 \text{ A}/\text{см}^2$  и удельную проводимость канала при малых  $V_D$ , равную  $0,5 \text{ См}/\text{см}$ . Ток канала  $p$ -канальных транзисторов при  $V_G = V_D = -3$  В составляет  $0,7 \text{ A}/\text{см}^2$ , а удельная проводимость при малых  $V_D$  равна  $0,2 \text{ См}/\text{см}$ . Токи утечки транзисторов не превышают  $10^{-9}$  А при ширине канала 20 мкм.

На рис. 7 показана характеристика инвертора. Характеристика имеет обычную форму. Токи, потребляемые из источника питания, не превышают  $10^{-9}$  А. Действующими также оказались схемы 2И и кольцевого генератора. По-видимому, из-за низких значений подвижности (табл. 3) рабочая частота генератора оказалась меньше расчетной и составляла 14 МГц.

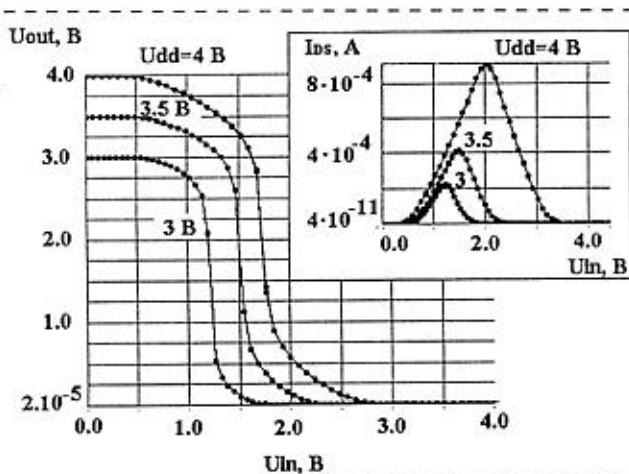


Рис. 7. Характеристика переключения инвертора на транзисторах с длиной канала 0,5 мкм при разных напряжениях питания  $V_{dd}$ . На вставке — зависимость тока цепи питания от входного напряжения

В целом, анализ работоспособности выполненных на основе КНИ-структур МОП-транзисторов и элементарных логических схем показал возможность использования технологии, разработанной для объемного кремния.

\* \* \*

Полученные КНИ-структуры обладают высокими электрофизическими характеристиками, пригодными для создания СБИС: концентрация электронов до  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижность более  $500 \text{ см}/(\text{В} \cdot \text{с})$ ; плотность состояний на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$   $(1-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , заряд в захороненном окисле  $\text{SiO}_2 \sim (2-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , пробивное поле более  $5 \cdot 10^6 \text{ В}/\text{см}$ .

Разработка технологии водородного переноса и создание пилотной линии обеспечило коллектиvu Института физики полупроводников СО РАН лидирующее положение в России по созданию высококачественных структур кремний-на-изоляторе (КНИ) для микроэлектроники. На технологию DeleCut получен Российский патент. Следует особо отметить, что в России в настоящее время не существует альтернативных конкурентоспособных вариантов создания КНИ-структур.

Показана работоспособность КНИ МОП-транзисторов и элементарных логических схем и возможность переноса технологии, разработанной для объемного кремния. Получено, что  $n$ -канальные транзисторы при  $V_G = V_D = -3$  В имеют ток насыщения канала  $1,3 \text{ A}/\text{см}^2$  и удельную проводимость канала при малых  $V_D = 0,5 \text{ См}/\text{см}$ . Ток насыщения канала  $p$ -канальных транзисторов при  $V_G = V_D = -3$  В составляет  $0,7 \text{ A}/\text{см}^2$ , а удельная проводимость при малых  $V_D$  равна  $0,2 \text{ См}/\text{см}$ . Токи утечки транзисторов не превышают  $10^{-9}$  А при ширине канала 20 мкм.

#### Список литературы

- Попов В. П., Антонова А. И., Миронова Л. В., Стась В. Ф. Патент РФ № 99120527/28(021735) от 28.09.99 г.
- Chau R., Kavalieros J., Schenker R., Roberds B., Lionberger D., Barlage D., Doyle B., Arghavani R. and Murthy F. Abstracts of Session 3: CMOS Devices- Sub-50nm Devices // Abstracts of International Electron Device Meeting. Technical Program, San-Francisco, 2000.
- Bruel M. // Electron. Lett. 31, 1201. 1995.
- Tong Q.-Y. and Goesele U. Wafer bonding // Wiley-Interscience Publication, NY, 1999. P. 52.
- Popov V.P., Antonova I.V., Stas V. F., Mironova L. V., Gutakovskii A. K., Spesivtsev E. V., Franzusov A. A., Mardegov A. S., Feofanov G. // Mat. Science&Engineering. B73. 82. 2000.
- Antonova I.V., Popov V.P., Stas V. F., Gutakovskii A. K., Plotnikov A. E., Obodnikov V. I. // Microelectronic Engineering. 48. 383. 1999.
- Антонова И. В., Стась В. Ф., Попов В. П., Ободников В. И., Гутаковский А. К. // ФТП. 34. 1095. 2000.
- Антонова И. В., Стано Й., Николаев Д. В., Наумова О. В., Попов В. П., Скуратов В. А. // ФТП. 35. 948. 2001.
- Farmer J. W., Lamp C. D., Meese J. M. // Appl. Phys. Lett. 41. 1064. 1982.
- Антонова И. В., Стано Й., Николаев Д. В., Наумова О. В., Попов В. П., Скуратов В. А. // ФТП (в печати).

УДК 621.3.002

**В. В. Слепцов<sup>1</sup>**, д-р техн. наук,  
**А. А. Бизюков<sup>2</sup>**, канд. техн. наук, **С. А. Федоров<sup>1</sup>**,  
<sup>1</sup>МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского,  
<sup>2</sup>Харьковский Национальный Университет

## ИМПУЛЬСНОЕ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОЕ НАНЕСЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ЦИЛИНДРЫ

*Рассматривается метод формирования защитного покрытия на основе углерода для электрофотографического барабана. Основной особенностью здесь является то, что необходимо сформировать на поверхности барабана покрытие нанометровой толщины, обладающее совокупностью механических, оптических и пластических характеристик. Это достигается применением импульсного ВЧ диодного нанесения пленок с контролем "in situ". При этом контролируется как толщина, так и плотность покрытия, что позволяет оценивать воспроизводимость результата. Полученные экспериментальные результаты показали, что удалось увеличить срок службы барабана и полностью сохранить его потребительские свойства.*

Копировальная техника за последние десятилетия активно внедрилась в жизнь и быт человека. Это, без сомнения, показывает ее высокую актуальность и полезность. Поэтому повышение качества самой копировальной техники и условий ее эксплуатации также является актуальной и своеобразной задачей.

Центральным элементом копировальной техники является фоточувствительный барабан. Срок службы этого барабана и количество активной полимерной или селеновой пыли, выбрасываемой в окружающую среду, взаимосвязаны. Чем меньше срок службы, тем больше концентрация пыли, так как срок службы связан с истиранием фоточувствительного слоя.

При эксплуатации копировальной техники были выявлены недостатки и слабые места, которые требуют устранения. Одно из них — короткий срок службы фоточувствительных слоев электрофотографических цилиндров, в качестве которых чаще всего используются фотополимеры различных составов, а также селен и его сплавы, обладающие высокой разрешающей способностью и воспроизводимостью электрофотопечати, однако имеющие невысокую механическую прочность (что повышает интенсивность изнашивания). Кроме того,

аморфный селен имеет недостаточную структурную стабильность, в результате чего под воздействием озона и ультрафиолета происходит его кристаллизация и, как следствие, утрата нужных электрофизических свойств.

Если принять во внимание, что стоимость электрофотографического цилиндра составляет порядка 20–40 % стоимости множительно-копировального аппарата, то решение задачи увеличения срока службы электрофотографического цилиндра является весьма актуальной на сегодняшний день. Вместе с тем при активном использовании копировально-множительной техники частицы, образующиеся в результате изнашивания, попадают в окружающую среду и могут негативно сказать на здоровье людей.

Повысить срок службы электрофотографического цилиндра можно путем нанесения на поверхность изделия пассивирующего защитного износостойкого покрытия, обладающего большой прочностью связи с материалом подложки, которое при этом сохраняет оптико-электрические параметры электрофотографического цилиндра, а именно: удержание заряда и минимальное его растекание по поверхности (разрешающая способность); высокую прозрачность в видимом диапазоне длин волн 400–900 нм (наиболее часто для засветки в копировальных аппаратах с полимерными фоторецепторами используется зеленый свет с длиной волны 560 нм).

Одним из материалов, с помощью которого можно добиться реализации вышеперечисленных особенностей, является углерод, в частности, алмазоподобные пленки (DLC), которые представляют собой полимерную матрицу с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей валентных электронов углерода с  $sp^3$ -гибридизованными кластерными алмазоподобными включениями в этой матрице. Число алмазных микрокристаллов может превышать 90 % объема алмазоподобной пленки, а их размер может быть менее 10 нм. Выбор типа защитного покрытия обосновывается комплексом уникальных свойств, которыми обладают алмазоподобные пленки, а именно: высокой твердостью; химической инертностью; прозрачностью в ИК (а при определенных условиях получения и в видимой) области спектра.

Для практической реализации вышеописанных покрытий был выбран низкотемпературный процесс нанесения упрочняющего покрытия на основе пленки DLC с помощью импульсного высокочастотного (ВЧ) разряда. Высокочастотный разряд обусловлен следующим:

- в качестве наносимого материала выбран диэлектрик;
- диодная система позволяет получить объемную плазму тлеющего разряда, обеспечивающую со всех сторон равномерное нанесение покрытия;

- импульсный режим разряда обеспечивает низкую температуру процесса.

Требования по температуре процесса определяются тем, что температура размягчения многослойного фотополимера не более 80 °С, а температура кристаллизации селена составляет лишь 60 °С.

Еще одним достоинством ВЧ диодной системы является легкость ее переналадки при переходе от одного типоразмера изделия к другому.

В связи с тем, что стоимость электрофотографического цилиндра достаточно велика, отработка технологического процесса нанесения покрытия проводилась в два этапа.

1. Покрытие с заданными характеристиками моделировалось на экспериментальной ВЧ диодной установке с рентгеновским "in-situ" контролем. В одном технологическом цикле пленка одновременно наносилась на несколько типов подложек. Здесь целью являлось измерение характеристик получаемых покрытий в зависимости от газовой среды в вакуумной камере и мощности, прилагаемой к импульсной ВЧ диодной системе. Из полученных экспериментальных данных в результате последовательного приближения был выявлен наиболее оптимальный с точки зрения требуемых параметров технологический процесс.

2. Была проведена адаптация полученного технологического процесса нанесения алмазоподобных углеродных покрытий непосредственно на электрофотографические цилиндры и получены адекватные результаты. Для нанесения покрытий на изделие использовалась установка, выполненная на базе серийной вакуумной установки УВН71-П, оснащенной ВЧ диодной системой, ВЧ генератором УВ-5 мощностью 1 кВт, частотой 13,56 МГц и импульсным модулятором ВЧ напряжения. При изменении импульсной ВЧ мощности в диапазоне 100–1000 Вт импульсное ВЧ напряжение и напряжение автосмещения на ВЧ электроде диодной системы, на котором располагались электрофотографические барабаны, изменялись прямо пропорционально соответственно в диапазонах 100–800 В и 50–500 В. Длительность импульса ВЧ напряжения регулировалась в пределах  $T_1 = 10^{-4} \div 10^{-3}$  с, период следования импульсов  $T_2 = 10^{-3} \div 10^{-2}$  с. Средняя мощность ВЧ тлеющего разряда регулировалась скважностью подачи импульсов ВЧ напряжения и в процессах осаждения DLC изменялась в диапазоне 1–50 Вт, поскольку большие мощности и, следовательно, большие температурные нагрузки на фоточувствительный поверхностный слой электрофотографических барабанов в процессе осаждения могут привести к значительному газовыделению из слоя и к "взрывному" отслаиванию защитного покрытия (фотополимерные слои электрофотографических цилиндров содержат большое количество растворителя, оставшегося в них после сушки),

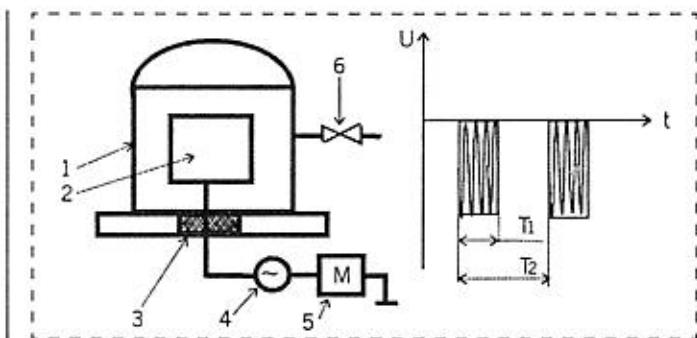


Рис. 1. Схема устройства для нанесения алмазоподобных углеродных пленок на электрофотографические цилиндры и структура импульсов ВЧ напряжения на разряде:

1 — вакуумная камера; 2 — электрофотографический барабан; 3 — изолятор; 4 — ВЧ генератор; 5 — модулятор импульсов; 6 — натекатель

а также усадке полимера, которая также приводит к отслаиванию покрытия.

Схема устройства установки нанесения и форма и длительность импульсов представлены на рис. 1.

Неравномерность нанесения покрытия составляла менее 2 %.

Результаты исследований микромеханических и трибологических характеристик, представленных на рис. 2, выявили, что с ростом фактора энергетической активации растет микротвердость  $H$  и падает коэффициент трения  $\mu$  покрытий (давление  $P = 6,65$  Па).

Кроме того, пленки обладают высоким коэффициентом упругой релаксации  $K_e = 96,4 \div 99,3$ , что свидетельствует об уникальном сочетании высокой твердости и высокой эластичности.

Данные по микромеханическим и трибологическим характеристикам коррелировали с составом алмазоподобных пленок, полученным методом ИК нарушенного полного внутреннего отражения и оже-спектроскопии. В спектре (рис. 3) наблюдается интенсивная полоса поглощения ( $2986 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующая валентным колебаниям C—H-связи в  $sp^3$ -гибритизованном состоянии (значительное

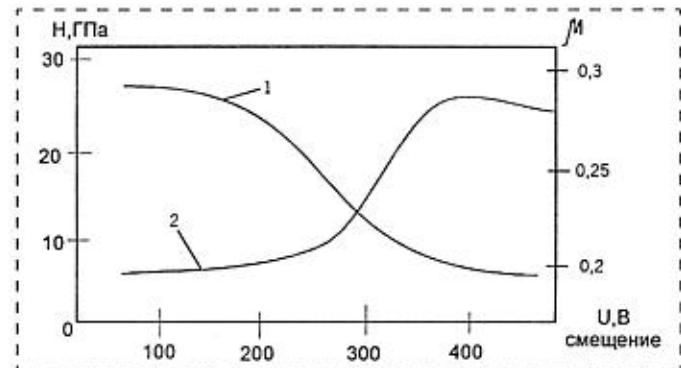


Рис. 2. Зависимость микротвердости  $H$  (кривая 1) и коэффициента трения  $\mu$  (кривая 2) от напряжения смещения

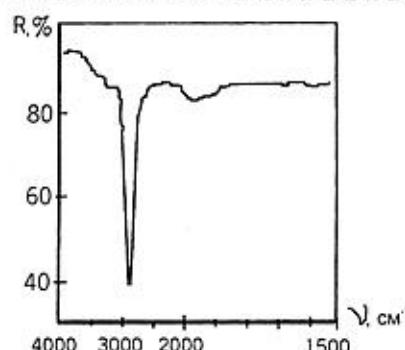


Рис. 3. Спектр поглощения, полученный методом ИК нарушенного полного внутреннего отражения и оже-спектроскопии

содержание  $sp^{-3}$ -углерода в пленке дает высокий коэффициент микротвердости и низкий коэффициент трения, а также объясняет высокую прозрачность пленок), и небольшая полоса поглощения, характерная для валентных колебаний карбоноподобного компонента ( $2200-1900\text{ cm}^{-1}$ ). В свою очередь, полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям  $sp^2$ -составляющей, в спектре отсутствует.

Что касается оптических свойств покрытий (рис. 4), то был отмечен рост коэффициента экстинкции и коэффициента преломления с ростом фактора энергетической активации. Исследование зависимостей пропускания и отражения от длины волны показало, что при  $\lambda = 560\text{ nm}$  пропускание пленки составляет 77 %, отражение 20 %, т. е. поглощение оказывается порядка 3 %. Основное уменьшение светового потока, проходящего через пленку, связано с отражением, определяемым высоким коэффициентом преломления.

Таким образом, для увеличения прозрачности (коэффициента пропускания) защитное покрытие должно обладать не очень высоким коэффициентом преломления, что ограничивает значение фактора энергетической активации сверху, или необходимо применять многослойные просветляющие покрытия.

Также стоит отметить, что на электрофотографические свойства барабана влияет толщина покрытия, которая различна для селеновых и полимерных фотодиодов. Если для селеновых фотодиодов толщина защитного покрытия 200 нм

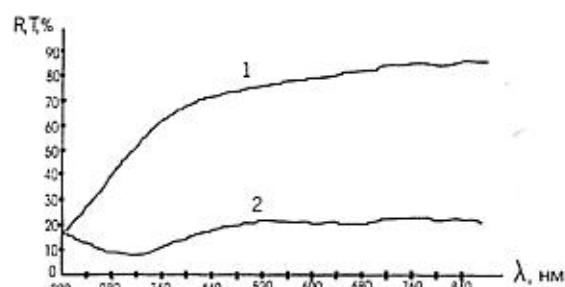


Рис. 4. Оптические спектры пропускания  $T$  (кривая 1) и отражения  $R$  (кривая 2) пленок

не ухудшает электрофотографических характеристик, а по некоторым параметрам (темновой спад, остаточное напряжение) наблюдается некоторое улучшение, то для полимерных фотодиодов оптимальная толщина покрытия составляет 100–150 нм, при больших толщинах возникает значительный темновой спад. Это связано, во-первых, с различием в фоточувствительности данных материалов (у селена — больше) и, во-вторых, с различием их природы и, соответственно, поведения как объекта нанесения покрытия.

\*\*\*

В заключение следует сказать, что были проведены испытания электрофотографических цилиндров с защитными покрытиями в различных организациях. Результаты испытаний показали, что применение покрытия с оптимальной толщиной для данного конкретного изделия не ухудшает электрофотографических характеристик цилиндров. В некоторых случаях наблюдалось увеличение контрастности изображения (за счет уменьшения темновых токов — просветляющий эффект). Срок службы подобных изделий повышался в 2–3 раза.

#### Список литературы

1. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973.
2. Кондрашов Г. Е., Мироненко П. С., Слепцов В. В. Исследование защитных свойств тонкопленочных углеродных покрытий // Материалы и приборы электронной техники. М.: МИЭТ. 1988. С. 2–6.

# Новости нанотехнологий

**М. А. Ананян,** канд. техн. наук,  
**А. Г. Алексенко,** д-р техн. наук, проф., МИФИ,  
**В. Л. Дшхунян,** ОАО "Российская электроника"  
 (Москва),  
**Г. П. Воронин,** Госстандарт,  
**М. И. Киселев,** д-р техн. наук, проф.,  
 МГТУ им. Н. Э. Баумана,  
**Б. Н. Оныкий,** МИФИ,  
**Л. Н. Патрикеев,** МИФИ,  
**Ю. П. Попов,**  
 Институт прикладной математики  
 им. М. В. Келдыша РАН (Москва),  
**А. С. Сигов,** д-р физ.-мат. наук, проф.,  
 МИРЭА,  
**А. С. Цыбин,**  
 Международная академия наук высшей школы  
 (Москва),  
**В. Е. Шукшунов,**  
 Международная академия наук высшей школы  
 (Москва)

## КОНЦЕРН "НАНОИНДУСТРИЯ" И ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ КАДРОВ

В основу стратегии социально-экономических преобразований в России сегодня положены принципы перехода к рынку, демократическому устройству общества и интеграции в европейское и мировое сообщество. На практике все эти принципы реализуются исключительно медленно. В то же время мировой научно-технический прогресс развивается настолько стремительно, что сегодня все Человечество Земли стоит на пороге новой научно-технической революции. Эта революция может быть названа нанотехнической. Под *нанотехникой* (или *нанотехнологией*) понимают оборудование и процедуры сборки любых объектов при использовании атомов и молекул в качестве исходных ресурсов, а в качестве аппаратуры для сборки — самоорганизующиеся репликаторы, снабженные искусственным интеллектом. Последствия нанотехнической революции вполне предсказуемы, в самые ближайшие 5–10 лет они скажутся на всех сферах человеческой деятельности, отношениях между людьми, а также отношениях человека с природой.

По мнению специалистов, те технологии, финансирование которых ежегодно удваивается, относятся к передовым и определяющим экономический прогресс общества. Именно таковыми в настоящее время являются нанотехнологии. С финансированием нанотехнологий происходит то же самое, что в более ранний период происходило с био- и интегрально-полупроводниковыми технологиями. Поэтому симбиоз нанотехнологий с интегрально-полупроводниковыми и особенно биотехнологиями — при ведущей роли нанотехнологий — будет

определять социально-экономический прогресс в XXI в. Далеко не случайно Конгресс США вслед за Японией и другими развитыми странами принял в 2000 г. десятилетнюю программу "Национальной нанотехнологической инициативы" и выделил на ее развитие в текущем финансовом году как на высший приоритет (495 млн. долл.), что составляет 20 % всех бюджетных ассигнований на науку США. При этом объем вложений промышленных предприятий превышает 5 млрд. долл.

По множественным прогнозам специалистов уже к 2010 г. в практику войдет молекулярная нанохирургия, наноремонт биологических клеток, самопроизводство нанороботов, появятся нанолекарства от старения, широко станут использоваться гибридные и собственно наноразмерные элементы электроники, в том числе для работы в условиях космоса и при ядерных взрывах, появится, наконец, первый нанокомпьютер.

В несколько более отдаленной перспективе нанотехника пополнится молекулярными самовоспроизводящимися роботами, способными осуществлять: сборку (асSEMBЛИРОВАНИЕ) молекул или их разборку (декомпозицию); запись в память нанокомпьютера программ воспроизведения (репликации); реализацию программ репликации (самовоспроизводство или размножение).

Стремительное развитие нанотехнологий охватило все развитые страны. В России авторы настоящего сообщения, представляющие ряд коммерческих и некоммерческих акционерных обществ и государственных организаций, прилагают активные усилия для создания *концерна "Наноиндустрия"*. Это объединение ориентировано на:

- проведение научно-исследовательских работ по материаловедению, физике, химии, медицине, биологии, системному инжинирингу в целях развития комплексных микросистемных решений;
- дальнейшее развитие собственно нанотехнологических процессов, конструирование и производство соответствующего промышленного технологического оборудования;
- создание на первых порах гибридных микроэлектронных и наноэлектронных структур и скорейшее их внедрение на рынок терабитных запоминающих устройств и сверхбыстро действующих процессоров;
- освоение новых высокоэффективных нанооптических излучателей с электрически перестраиваемым спектром, индикаторов, транспарантов и фотоприемников;
- разработку интеллектуальных микро- и нанороботов для автоматизированных производств или для сбора и переработки информации в различных средах — от атмосферы космических объектов до внутренних органов человека;
- внедрение методов математического моделирования в синтез и производство нанолекарств и препаратов, стимулирующих жизнедеятельность растений и человека.

Микросистемные технологии включают в себя наноэлектромеханические и наномикрооптикоэлектромеханические технологии, инженерный дизайн микросистем, нанодатчики и воздействующие устройства. Нанотехнологии требуют реализации способностей производить работы на атомно-молекулярном уровне и сочетать достижения различных научных дисциплин для создания микросистем с новыми фундаментальными свойствами.

Все это требует подготовки высококвалифицированных кадров практически по всем современным специальностям. Поэтому становится актуальной проблема быстрейшего обновления соответствующих учебных планов и стандартов специальностей.

Нанотехника родилась задолго до сегодняшнего дня. В 1928 г. Г. А. Гамов, профессор Санкт-Петербургского технологического института, исследуя строение атомного ядра и явление радиоактивности, разработал основы теории туннельного переноса заряда. В 1959 г. Нобелевский лауреат Р. Фейнман написал: "Насколько я вижу, принципы физики не запрещают манипулировать отдельными атомами". В 1966 г. Р. Янг предложил идею пьезодвигателя, который ныне обеспечивает перемещение подложки под острием туннельного зонда нанотехнологической установки с точностью до 0,01–0,001 нм! В 1985 г. Х. Крото, Р. Кёрл и Р. Смоли открыли фуллерены и предопределили стремительный взлет техники так называемых нанотрубок. В 1986 г. Г. Бининг и Г. Рорер создали первый туннельный микроскоп. Наконец, в 1986–1988 гг. в отечественном НИИ "Дельта" П. Н. Лускинович продемонстрировал в действии первую нанотехнологическую установку, где осуществлялась направленная термическая десорбция частиц с острия зонда [1].

Сегодня нанотехнологические установки типа "Луч-2" освоены в мелкосерийном производстве в Институте нанотехнологий Международного фонда конверсии (ИНАТ МФК) и, будучи изготовлены из коррозионно-стойких материалов, обеспечивают широкий спектр манипуляций с отдельными атомами и молекулами. В ОАО "Ангстрем" проводится разработка и подготавливается производство первой в России сверхбольшой наноинтегральной схемы туннельного датчика. Эта сверхБИС будет изделием двойного и при том необычайно широкого применения в различных отраслях народного хозяйства и спектротехники.

На опытном заводе НИИ Физпроблем освоено также производство высококачественных туннельных микроскопов, обеспечивающих метрологический контрольnanoструктур. НИИ "Микрон" производит гамму микромеханических устройств. Дальнейшее развитие отечественной нанотехники немыслимо без консолидации усилий многих предприятий, НИИ и вузов.

До сих пор в подавляющем большинстве случаев в вузах изучают мир, созданный не человеком. Для этой задачи достаточно было методологии познания, методологии поэтапного формирования умственных действий. Однако, чтобы как-то повлиять на мир и природу, стремительно изменяемую человеком, необходимо изучать и формировать его созидающую и преобразующую деятельность. Именно это новое понимание человека в сочетании с достижениями в области науки и техники является базой для становления социально-технологического способа развития. Человечество выживет и избежит опасности и экологической катастрофы, только если окажется в состоянии устойчиво управлять ноосферой Земли.

Сегодня нужны новые специалисты, специалисты-системщики, способные формировать и реализовывать в различных сферах человеческой деятельности такие концептуальные направления, как:

- гуманитаризация для технического образования;
- социальная инженерия для гуманитарного образования;
- инновационное образование и инновационная деятельность;
- ноосферная экология;
- сохранение и развитие интеллектуального потенциала и интеллектуальных ресурсов.

Нужны специалисты, способные концептуально решать:

- новые проблемы взаимоотношений человека и человекомашинных систем и интеллектуальных роботов;
- проблемы на стыке и разломе двух культур (гуманитарное и техническое, духовное и материальное, живое и неживое);
- развивать сложившиеся сферы профессиональной деятельности в таких областях, как человек и медицинская техника, генная инженерия, искусство и техническая среда обитания человека и т. д.

Новые специалисты предназначены для решения тех задач, где требуется не только сумма гуманитарных и технологических знаний, а необходим системный синтез подходов. Для устойчивого развития общества следует не только модернизировать и обновить программы обучения, но и обновить формы и методы подготовки специалистов для новых отраслей промышленности. Назрела необходимость реализации концепции гуманитарно-технического университета [2].

Одним из шагов, направленных на решение указанных выше задач, явилось введение Минобрзования РФ в 2000 г. по инициативе Санкт-Петербургского электротехнического университета новой специальности 201900 "Микросистемная техника". Эта специальность введена в целом ряде вузов (ТГРГУ, МИРЭА, МГИЭТ, С-ПбГЭТУ, МИСиС, Новосибирский и Красноярский технические университеты). Однако работы по введению в учебные планы этой специальности, нанотехнологий и начал гуманитаризации (наряду с микросистемными технологиями) еще только предстоят.

Микросистемы – это трансферт технологий, так как наноиндустрия ориентирована прежде всего на высокотехнологическое развитие. Любые микросистемы имеют двойное применение, поэтому становление образования на базе названной специальности может способствовать и укреплению национальной безопасности России.

Другим примером подготовки выпускников-концептуалистов можно назвать обучение по новым специализациям на факультетах вычислительной математики, химии и биологии МГУ им. М. В. Ломоносова. Специализация наноэлектроника (как составная часть, но не синоним нанотехники) открыта в МИРЭА и МИЭТ; специализации сверхпроводимость и физика nanoструктур, а также nanoструктуры и их применение – в МИФИ; специализации медицинские биороботы и нанометрология – в МГТУ им. Н. Э. Баумана.

В перечисленных вузах уже создаются и эксплуатируются новые лабораторно-экспериментальные комплексы. Однако весьма высокая стоимость технологического и метрологического оборудования вынуждает вузы обращаться за активной помощью к промышленным и научно-исследовательским организациям, без интеграции с которыми учебные проблемы не решить.

Идя навстречу таким просьбам, Международный фонд конверсий организовал в Москве при активном участии МИФИ научно-образовательный Наноцентр МФК [3], где преподаватели вузов уже сегодня могут повысить квалификацию в области нанотехнологий и пролушать лекции выдающихся отечественных ученых по большинству сопредельных проблем. В частности, на базе научно-образовательного Наноцентра МФК организован научный семинар ИПМ–ИНАТ–МИФИ по проблеме "Математическое моделирование нанотехнологических процессов и nanoструктур" [4]. В библиотеке научно-образовательного Наноцентра МФК имеется широкий подбор соответствующих литературных источников.

Важной задачей широкого и скорейшего развития образования в сфере нанотехнологий является подготовка к выпуску учебного пособия "Введение в нанотехнику" и многих других новых учебников и монографий по конкретным направлениям подготовки специалистов для наноиндустрии.

Организаторы концерна "Наноиндустрия" и научно-образовательного Наноцентра МФК приглашают всех заинтересованных лиц и организации к активному сотрудничеству по всему спектру затронутых здесь проблем, в том числе:

- участию в организации концерна "Наноиндустрия";
- эффективному использованию научно-образовательного Наноцентра МФК, в том числе путем дистанционного обучения студентов и специалистов;
- подготовке и выпуску учебных пособий, в первую очередь, пособия "Введение в нанотехнику";

- организации новых специальностей и разработке учебных планов гуманитарно-технического образования.

#### Список литературы

1. Владимиров Г. Г., Лускинович П. И., Никишин В. И. О возможности направленной термической десорбции частиц с острья // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. Вып. 5. С. 464–468.
2. Шукшунов В. Е. Концепция гуманитарно-технического университета. М.: МАН ВШ, 1995.
3. Патрикес Л. Н., Хмелинин А. Б., Алексенко А. Г., Анания М. А. Нанотехнологический учебно-научный центр коллективного пользования // Сб. трудов МИФИ. 2001. Т. 6. С. 36–37.
4. Математическое моделирование нанотехнологических процессов иnanoструктур // Труды научного семинара. М.: МИФИ, 2001. 116 с.

## РФФИ СТРАНИЧКА РФФИ

*В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1–9, 2001 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

<http://intra.rfbr.ru>

## АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

### Влияние жидкокристаллического состояния полимеров на их химическую структуру

Номер проекта: 97-03-32752-а

Год предоставления отчета: 1997

Объявленная в исходной заявке цель работы состояла в изучении возможности влияния жидкокристаллического упорядочения полимеров с мезогенными группами в основной цепи на стереохимические и химические превращения отдельных фрагментов макромолекулы. За отчетный период работы в этом направлении были сконцентрированы на исследовании стереохимических (конформационных и конфигурационных) превращений в полизифирах, содержащих стереохимически лабильные мезогенные группы. В ходе выполнения настоящего этапа проекта были получены следующие конкретные результаты.

1. Сконструированы макромолекулы с новым типом конформационно-лабильной мезогенной группы. Разработаны и реализованы подходы к синтезу полизифиров с конформационно-лабильными олигоароматическими группами на основе паракватерфенила и 4,4'-(1 или 2) динафтобифенила, включенных в полимерную цепь в положениях 2,3''. Установлено, что конформация ароматического блока в полимерах данного типа критически зависит от фазового состояния объекта. Переход в жидкокристаллическую fazu вызывает изменение стереохимического состояния мезогенной группы и замораживание *с*-транс конформеров, термодинамически невыгодных в изотропном состоянии.

2. Разработан синтез жидкокристаллических полимеров с конформационно-лабильными мезогенными группами на

основе 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты и алифатических диолов. Установлено, что в полизифирах указанного типа конформация мезогенного звена также зависит от фазового состояния полимера. Однако в данном случае эта зависимость несет менее выраженный характер по сравнению с полизифираами на основе 2,3''-кватерфенила и 3,3'-би-фенила, что связано с меньшим изменением анизометрии 6,6'-дизамещенного 2,2'-бифлуоренонового звена при вращении вокруг 2,2-связи.

3. Исследована реакция Е→Z изомеризации в жидкокристаллических полизифирах на основе 3,3'-диоксиазобензола. Показано, что в анизотропном расплаве энергия активации процесса Е→Z изомеризации азогруппы существенно ниже, чем в изотропном расплаве, что подтверждает влияние жидкокристаллического состояния системы на процесс конформационных превращений элементов полимерной цепи.

### Превращение и перенос электронной энергии возбуждения и заряда в полупроводниковых органических полимерах

Номер проекта: 97-03-32164-а

Год предоставления отчета: 1997

Изучен механизм фотогенерации свободных носителей заряда в полимерах типа полиариленвиниленов, чистых и с добавками акцепторных молекул.

Важной задачей широкого и скорейшего развития образования в сфере нанотехнологий является подготовка к выпуску учебного пособия "Введение в нанотехнику" и многих других новых учебников и монографий по конкретным направлениям подготовки специалистов для наноиндустрии.

Организаторы концерна "Наноиндустрия" и научно-образовательного Наноцентра МФК приглашают всех заинтересованных лиц и организации к активному сотрудничеству по всему спектру затронутых здесь проблем, в том числе:

- участию в организации концерна "Наноиндустрия";
- эффективному использованию научно-образовательного Наноцентра МФК, в том числе путем дистанционного обучения студентов и специалистов;
- подготовке и выпуску учебных пособий, в первую очередь, пособия "Введение в нанотехнику";

- организации новых специальностей и разработке учебных планов гуманитарно-технического образования.

#### Список литературы

1. Владимиров Г. Г., Лускинович П. И., Никишин В. И. О возможности направленной термической десорбции частиц с острья // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. Вып. 5. С. 464–468.
2. Шукшунов В. Е. Концепция гуманитарно-технического университета. М.: МАН ВШ, 1995.
3. Патрикес Л. Н., Хмелинин А. Б., Алексенко А. Г., Анания М. А. Нанотехнологический учебно-научный центр коллективного пользования // Сб. трудов МИФИ. 2001. Т. 6. С. 36–37.
4. Математическое моделирование нанотехнологических процессов иnanoструктур // Труды научного семинара. М.: МИФИ, 2001. 116 с.

## РФФИ СТРАНИЧКА РФФИ

*В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1–9, 2001 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

<http://intra.rfbr.ru>

## АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

### Влияние жидкокристаллического состояния полимеров на их химическую структуру

Номер проекта: 97-03-32752-а

Год предоставления отчета: 1997

Объявленная в исходной заявке цель работы состояла в изучении возможности влияния жидкокристаллического упорядочения полимеров с мезогенными группами в основной цепи на стереохимические и химические превращения отдельных фрагментов макромолекулы. За отчетный период работы в этом направлении были сконцентрированы на исследовании стереохимических (конформационных и конфигурационных) превращений в полизифирах, содержащих стереохимически лабильные мезогенные группы. В ходе выполнения настоящего этапа проекта были получены следующие конкретные результаты.

1. Сконструированы макромолекулы с новым типом конформационно-лабильной мезогенной группы. Разработаны и реализованы подходы к синтезу полизифиров с конформационно-лабильными олигоароматическими группами на основе паракватерфенила и 4,4'-(1 или 2) динафтобифенила, включенных в полимерную цепь в положениях 2,3''. Установлено, что конформация ароматического блока в полимерах данного типа критически зависит от фазового состояния объекта. Переход в жидкокристаллическую fazu вызывает изменение стереохимического состояния мезогенной группы и замораживание *z*-транс конформеров, термодинамически невыгодных в изотропном состоянии.

2. Разработан синтез жидкокристаллических полимеров с конформационно-лабильными мезогенными группами на

основе 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты и алифатических диолов. Установлено, что в полизифирах указанного типа конформация мезогенного звена также зависит от фазового состояния полимера. Однако в данном случае эта зависимость несет менее выраженный характер по сравнению с полизифираами на основе 2,3''-кватерфенила и 3,3'-би-фенила, что связано с меньшим изменением анизометрии 6,6'-дизамещенного 2,2'-бифлуоренонового звена при вращении вокруг 2,2-связи.

3. Исследована реакция E-Z изомеризации в жидкокристаллических полизифирах на основе 3,3'-диоксиазобензола. Показано, что в анизотропном расплаве энергия активации процесса E-Z изомеризации азогруппы существенно ниже, чем в изотропном расплаве, что подтверждает влияние жидкокристаллического состояния системы на процесс конформационных превращений элементов полимерной цепи.

### Превращение и перенос электронной энергии возбуждения и заряда в полупроводниковых органических полимерах

Номер проекта: 97-03-32164-а

Год предоставления отчета: 1997

Изучен механизм фотогенерации свободных носителей заряда в полимерах типа полиариленвиниленов, чистых и с добавками акцепторных молекул.

Использовались методы, основанные на магнитных свойствах состояний, образующихся при фотовозбуждении, — метод магнитного резонанса, детектируемого по флюoresценции (PLDRM), метод магнитного резонанса, возбуждаемого светом (LESR). Показано, что предшественниками свободных зарядов в полифениленвинилене (PPV) являются полярные пары, проявляющие себя в магнитной модуляции флюoresценции. В композиционных системах PPV-C60 изучен фотоперенос электрона, приводящий к появлению парных сигналов LESR. Интерпретация особенностей этих сигналов позволит понять причины высокой фотопроводимости подобных систем.

Предложен и рассчитан новый метод исследования электронно-возбужденных состояний молекулярных твердых тел и полимеров, основанный на изучении токов смещения при импульсном фотовозбуждении образцов.

## **Микрогетерогенные организованные среды на основе супра- и надмолекулярных систем в аналитической химии**

Номер проекта: 97-03-33393-а

Год предоставления отчета: 1997

Методами стационарной и импульсной флуориметрии исследованы процессы дезактивации возбужденных состояний молекул поликилических ароматических углеводородов (ПАУ) в водно-спиртовых средах и водно-мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДС), относящегося к классу анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что солубилизация в мицеллах ПАВ влияет на эффективность как внутримолекулярных (растет интенсивность флюoresценции, увеличивается вероятность и скорость интеркомбинационной конверсии), так и межмолекулярных (возрастает эффективность гомо- и гетеромолекулярного переноса энергии возбуждения) процессов преобразования энергии электронного возбуждения молекул ПАУ.

На основании эффектов, наблюдавшихся при воздействии магнитного поля на возбужденные триплетные уровни молекул ПАУ и красителей, показано наличие процесса триплет-триплетной (T-T) аннигиляции, следствием которой является эффект замедленной флюoresценции. Установлено, что добавление в указанный мицеллярный раствор ионов таллия (I) приводит к дезактивации синглетного состояния молекул ПАУ, стимулированию процесса интеркомбинационной конверсии и реализации явления флюoresценции при нормальной температуре (ФКТ), которое обычно наблюдается при 77 К. Впервые показана возможность реализации другого пути возникновения ФКТ, не имеющего запрета по спину — через T-T перенос в мицеллах ДС.

Определены кинетические параметры скоростей дезактивации возбужденных состояний ПАУ в водно-спиртовых и водно-мицеллярных средах, квантовые выходы излучательных переходов.

Полученные результаты и закономерности фундаментального характера могут быть использованы для повышения чувствительности и избирательности люминесцентного метода определения ПАУ. Построена фазовая диаграмма микроэмulsion на основе ДС пентанола и додекана. Определены рРК диссоциации двух индикаторов в микроэмulsion на основе хлорида цетилпиридиния. Апробирована воз-

можность получения пленки Ленгмюра—Блоджетта на основе флюресцентного и ред-окс индикаторов.

## **Теория магнитных эффектов в химических реакциях в конденсированной фазе. Проявление особенностей относительного движения и взаимодействия молекул**

Номер проекта: 97-03-33704-а

Год предоставления отчета: 1997

В рамках подхода, основанного на использовании экспоненциального стохастического уравнения Лиувилля, исследовано проявление электронного обменного взаимодействия в спектрах детектируемого по выходу реакций магнитного резонанса, стимулированной поляризации и ЭПР радикальных пар, захваченных в клетку (радикальные пары в мицеллах, бирадикалы и т. д.). Получены простые выражения для формы времязарешенных спектров и дана качественная интерпретация этих выражений. Сравнение с точным численным расчетом показало их хорошую точность.

Проведенный анализ позволил установить, что не только обменное взаимодействие, но и релаксация, индуцированная им, существенно проявляется в упомянутых спектрах. Более того, обменная релаксация приводит к изменению не только формы, но и знака спектров. Эти предсказания находятся в согласии с имеющимися экспериментальными результатами. Показано, что обменная релаксация также существенно определяет условия насыщения и так называемого спин-локинга.

## **Сканирующая зондовая микроскопия полимеров**

Номер проекта: 97-03-32778-а

Год предоставления отчета: 1997

В 1997 году освоены новые методы наблюдения морфологии поверхности и локальных свойств полимеров с субнанометровым пространственным разрешением, в том числе ультразондовая туннельная микроскопия (туннельные токи в фемтоамперном диапазоне значений), атомно-силовая микроскопия *in situ* в проточных растворах. Исследования в жидких средах позволили минимизировать силу воздействия на образец до уровня десятков пиконьютонов, а также наблюдать структуру невозмущенной поверхности полимерных материалов и биополимеров с низкой механической жесткостью. Так, впервые удалось наблюдать рост белкового кристалла лизоцима *in situ* при визуализации отдельных белковых молекул и кинетики их движения. Получены экспериментальные данные о механизме одномерного зародышебразования. Методами атомно-силовой микроскопии изучена наномеханика деформации полимеров с тонким металлическим покрытием. Охарактеризованы пленки амфи菲尔ных полиэлектролитов, перспективных для иммобилизации антител без нарушения биологической активности последних. Осуществлена визуализация структуры нанокомпозитных полимеров и гелей с металлическими кластерами.