

Элементы МСТ и микросистемы

УДК 621.3

П. Г. Катыс, канд. техн. наук,
НПО "Спецтехника и связь",
Г. П. Катыс, д-р техн. наук, акад. РАЕН,
МИРЭА

МИКРОДАТЧИКИ, РЕАЛИЗОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ МЭМС И МОЭМС

Рассмотрены принципы построения, основы функционирования и характеристики микродатчиков, основанных на использовании МЭМС- и МОЭМС-технологии.

В последний период времени научно-технические и технологические достижения микросистемной техники широко используются в различных областях информационной техники и, в том числе, при создании микродатчиков. Особые успехи в области микросистемной техники достигнуты в создании систем, которые в зарубежной литературе именуются как MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) и MOEMS (Micro-Optical-Electro-Mechanical System). На русский язык эти названия могут быть переведены соответственно как МЭМС и МОЭМС (микроэлектромеханические и микрооптоэлектромеханические системы). Эти классы систем широко применяют в различных параметрических микродатчиках и сенсорных системах. Существует большое число микродатчиков, основанных на использовании МЭМС и МОЭМС и предназначенных для контроля и анализа широкого спектра технических, физических и химических параметров. Разнообразные МОЭМС, применяемые для восприятия, анализа, обработки и отображения информации, представляют собой высокоеффективные оптико-электронные и микрозеркальные сканаторы и дефлекторы, использующие пьезоэлектрические,

электростатические, электромагнитные и электротермические микроприводы (актуаторы). Они находят широкое применение в пространственно-временных модуляторах света, в системах машинного видения, в лазерных проекционных дисплеях и в других информационных системах. Об актуальности этого направления развития информационной техники можно судить по большому объему публикаций результатов выполненных исследований и разработок. Так, по этой теме в США в течение 2000—2001 гг. изданы четыре обширных специализированных тома Proc. SPIE (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers) [1—4], которые в значительной степени послужили информационной основой данного обзора.

На основе использования МЭМС и МОЭМС созданы различные микродатчики давления, смещения, ускорения, угловых скоростей, удельного веса, магнитного поля, химических параметров и др. Их микроразмеры позволяют использовать при изготовлении новые высокоэффективные микротехнологии, а также реализовать возможность их совмещения с чипами электронной обработки измерительных сигналов.

В последнее время области применения мехатронных микродатчиков значительно расширились. Это определяется, во-первых, тем обстоятельством, что при создании мехатронных микродатчиков могут быть реализованы такие новые принципы преобразования неэлектрических параметров в электрические измерительные сигналы, которые не могут быть осуществлены в подобных устройствах, действующих на макроуровне. Во-вторых, в мехатронных микродатчиках могут быть применены новые дорогостоящие материалы, использовать которые в соответствующих устройствах, реализованных на макроуровне, по экономическим причинам не представляется возможным. В-третьих, динамические характеристики мехатронных микродатчиков вследствие минимальных размеров их чувствительных элементов значительно выше характеристик соответствующих датчиков других типов. В-четвертых, мехатронные микродатчики имеют значительно меньшее энергопотребление.

Применение МОЭМС дает большой эффект в лазерных проекционных дисплеях, предназначенные для воспроизведения двумерной и трехмерной визуальной информации как на больших экранах, так и в нашлемных микродисплеях. Преимуществом таких систем является то, что они обладают высокой яркостью и разрешающей способностью. Пространственно-временные модуляторы света, созданные на основе матриц МОЭМС, применяются в различных системах обработки визуальной информации.

Различные типы МОЭМС находят применение в системах машинного видения, а также для решения метрологических задач, когда требуется высокая точность контроля. Кроме того, эти уст-

ройства могут применяться в производственных системах анализа и контроля продукции, действующих на основе обработки визуальной информации; они используются в оптико-электронных системах контроля продукции в электронной промышленности, например, для автоконтроля плат или чипов.

Матрицы МОЭМС являются основой оптико-электронных многовариантных переключающих коммутирующих систем, которые могут в широком диапазоне изменять оптические связи между входным комплектом волоконно-оптических световодных каналов и соответствующим комплексом выходных световодных каналов. Такие устройства способны переключать и коммутировать большое число оптических каналов, причем они могут осуществлять различные преобразования изображений. Подобные многоканальные микрозеркальные устройства могут быть использованы для разных целей, в том числе для кодирования и декодирования информации.

Итак, МЭМС и МОЭМС различных типов сейчас эффективно используются в различных областях информационной техники. Широкое применение МЭМС и МОЭМС получили в различных микродатчиках, а МОЭМС — также и в системах обработки информации. Данная статья посвящена рассмотрению принципов действия, основ функционирования и характеристик различных классов микродатчиков, реализованных на основе МЭМС и МОЭМС.

В течение последних 20 лет наблюдается тенденция миниатюризации датчиков, при этом разработчики сенсорной техники стремились создать микродатчики, сопоставимые с микроэлектронными схемами с точки зрения такого показателя, как *производительность/стоимость*. Отсутствие микродатчиков такого типа сдерживало широкое применение микроэлектронных технологий в сенсорных системах. В по-

следнее время были созданы некоторые модели микродатчиков на основе МЭМС, которые были освоены в промышленном производстве: к ним относятся микродатчики давления и ускорения, магнитные микродатчики, вибрационные микрогироскопы и т. д. Такие микродатчики могли бы получить более широкое распространение при интенсивном развитии микроэлектронной совместимости. Кроме того, при создании МЭМС и микродатчиков на их основе необходимо совершенствовать такие параметры, как смещение нуля, уровень шума и нелинейность и др. Характеристики микродатчиков могут также совершенствоваться за счет использования новых, более качественных материалов и технологий производства. Очень важно обеспечить возможность оптимального интегрирования микродатчиков в информационные системы. Следует также обратить внимание на более широкое использование понятия интеллектуальности при создании микродатчиков и измерительных систем. Современные сенсорные системы обычно реализуют функции усиления и обработки сигнала, а также функции запоминания. В гибридных сенсорных микросистемах на электронном чипе должна быть предусмотрена возможность совмещения с чипами электронной обработки сигналов [5].

Микросистемы имеют существенные преимущества по сравнению с обычными системами на макроуровне. Во-первых, в них возможно усиление с пониженным уровнем внешней интерференции, коррекцией смещения нуля, самодиагностики и автокалибровки. Во-вторых, предусмотрена совместимость с системными шинами для интегрирования в другие системы автоматической обработки сигналов. В последнее время в технологии создания микродатчиков стали использоваться комбинированные методы на основе фотолитографических масок, послойного напыления, травле-

ния и легирования. При этом современные микротехнологии позволяют создавать новые типы микросхем на основе новых теоретических и экспериментальных исследований. Новые методы тонкопленочных технологий могут быть эффективно использованы при формировании микродатчиков, в частности, при создании первичных измерительных преобразователей неэлектрических величин (механических, поточных, магнитных, оптических, химических и биохимических). Комбинирование микротехнологий различного типа позволяет создавать новые миниатюрные конструктивные элементы, которые находят широкое применение в микродатчиках и сенсорной технике. Например, комбинирование микромеханических и микроэлектронных элементов в системе позволяет создавать сенсорные микросистемы с интегрированной цифровой электроникой [6].

Микроэлектромеханические системы разрабатываются на основе самых современных технологий. При создании микродатчиков на основе МЭМС и МОЭМС широко используется новый технологический процесс создания комплексных трехмерных микрообъектов, получивший название *микростереолитография* [7]. В последнее время разработана микростереолитографическая технология, имеющая субмикронное разрешение [8]. Существуют также различные варианты комбинированных методов микростереолитографии, в которых изготовление трехмерных микрообъектов осуществляется при помощи методов микростереолитографии и пленочной резистивной ультрафиолетовой литографии [9].

Наиболее важными характеристиками МЭМС являются [10]:

- незначительные затраты материалов и малое потребление электрической энергии;
- высокая эксплуатационная эффективность;
- малая стоимость;
- высокая надежность;

- возможность обеспечения локально распределенных интеллектуальных свойств.

В последнее время на основе МЭМС-технологий созданы различные интегральные микродатчики, предназначенные для контроля широкого ряда параметров [11]. Разработан ряд интеллектуальных микродатчиков, в которых реализуется концепция интегрального исполнения сенсора с микрокомпьютером. Это позволяет осуществлять корректирующее воздействие на сигнал, получаемый с микродатчика, например, компенсировать влияние помех [12]. Необходимо отметить, что микродатчики благодаря миниатюрным чувствительным элементам обладают очень высокими динамическими характеристиками, т. е. очень малой инерционностью.

Разработаны разнообразные микродатчики, предназначенные для контроля теплотехнических, физико-химических и других параметров [13]. Для контроля теплотехнических параметров, таких как температура и давление, создан ряд соответствующих микродатчиков, используемых при исследовании различных нестационарных и быстро изменяющихся тепловых процессов, а также в системах управления теплотехническими установками. Микродатчики, предназначенные для контроля температуры [14, 15], давления [16, 17], расходов и скоростей потоков [18, 19], обладающие высокой динамической точностью, получают все большее распространение. Вследствие миниатюрности такие микродатчики также используются для контроля параметрических полей.

На основе технологий МЭМС разработаны также микродатчики, предназначенные для контроля химических параметров [20]. Одной из важных проблем, возникающих при создании таких микродатчиков, является обеспечение высокой стабильности нулевого уровня измерительного сигнала. С использованием технологий

МЭМС разработаны микродатчики, предназначенные для контроля кинетических и динамических параметров, а также разнообразные высокочувствительные микроакселерометры. Созданы интегральные гибридные микроакселерометры, действующие с использованием CMOS-структур [21], на основе туннельного эффекта [22], а также на основе других принципов [23, 24]. Реализованы высокоточные микродатчики углового положения, основанные на использовании интегральной поверхностной микроструктуры типа CMOS [25, 26].

На основе технологий МЭМС разработаны вибрационные микрогироскопы. В вибрационных микрогироскопах камертонного типа пластины микрокамертона колеблются с резонансной частотой с помощью специальных микропьезоактуаторов, при этом определяются моды колебаний, возникающие во время изменения пространственной ориентации оси гироскопа [27, 28]. Такие микрогироскопы могут быть использованы при управлении малогабаритными дистанционно управляемыми летательными аппаратами [29, 30].

Рассмотрим более подробно характеристики, области применения и конструктивные особенности наиболее оригинальных реализаций микродатчиков на основе МЭМС. Благодаря большим успехам в развитии микромашинной технологии наибольшее практическое применение получили микродатчики механических и физических величин с пьезорезисторами и, в первую очередь, микродатчики давлений этого типа. Основные области применения таких микродатчиков давлений — это медицинская техника, где они применяются для измерения кровяного давления, а также автомобильная аппаратура, где они используются для измерения давлений газовых и жидкостей сред. В автомобильном оборудовании, кроме того, широко применяются микроакселерометры, выполняю-

щие в основном на пьезорезисторных сенсорах ускорений. Они используются в системах защиты водителей при наездах на препятствия, в системах автоматического торможения без проскальзывания колес и др. Также в автомобилестроении находят применение микродатчики угловых скоростей — так называемые кремниевые микрогироскопы. Они используются в системах управления подвесками рам автомобилей, а также в системах вычисления траекторий их движения [10].

Для измерений расходов газовых и жидкостей сред применяются микрорасходомеры с кремниевыми микросенсорами. Основные проблемы при разработке таких микрорасходомеров — это обеспечение высокой стойкости микросенсоров к воздействиям потоков, расходы которых измеряются, а также обеспечение высокой долговременной стабильности. Для измерений расходов воздушных потоков, поступающих в автомобильные двигатели, в основном применяются сенсоры скоростей этих потоков с миниатюрными терморезисторами (так называемые микротермоанемометры). В МЭМС достаточно широко применяются кремниевые детекторы ИК излучения, миниатюрные термоэлектрические сенсоры, используемые для дистанционного управления температурами, а также для регистрации температур специальных объектов, в том числе в системах безопасности.

Важным направлением работ в области МЭМС является создание инерционных микродатчиков. Разработано несколько вариантов микроакселерометров, которые обладают высокой точностью. В последние годы также проведена разработка микросенсоров угловых скоростей инерционного типа. Они выполнены на кремниевой подложке по микромашинной технологии с использованием пленки из поликристаллического кремния, из которой изготовлен круглый чувствительный инерционный элемент.

Чувствительному элементу задаются угловые колебания относительно центральной оси; в результате взаимодействия угловых колебаний и измеряемой угловой скорости возникают воздействующие на чувствительный элемент силы, которые возбуждают другую моду колебаний, измеряющую дополнительным сенсором колебаний. Разрешающая способность микросенсора угловой скорости, определяемая точностью регистрации второй моды колебаний, составляет около 0,1 % [5].

Сенсорные микродатчики на основе СБИС в настоящее время распространены достаточно широко. При изготовлении микродатчика магнитного поля на основе эффекта Холла использована стандартная технология формирования интегральных схем [5], которая позволяет реализовать достаточно высокую термостабильность. Наиболее высокую точность измерения магнитного поля удается получить на основе использования СБИС, содержащей кроме элемента Холла устройства концентрации магнитного потока и кондиционирования сигнала.

Большое распространение получили кремниевые пьезорезисторные микродатчики давлений, предназначенные в основном для измерений динамических давлений водных потоков, а также микродатчики скоростей жидкостных потоков, которые применяются в микрорасходомерах [31]. Диапазон измеряемых скоростей составляет от 0,2 до 30 м/с. Создан микродатчик скоростей воздушных потоков термоанеметрического типа, содержащий столбик из термоэлектрических (термопарных) преобразователей, закрепленный на кремниевой мемbrane, предварительно покрытой изолирующей пленкой из нитрида кремния [31].

Микродатчики давлений с полупроводниковыми тензорезисторами (пьезорезисторами) имеют небольшую стоимость и широкое промышленное применение. Их основные недостатки — относи-

тельно невысокая чувствительность при выходном электрическом сигнале 10–100 мВ и значительный температурный дрейф характеристик, требующий применения дополнительных компенсационных устройств и периодических калибровок. Эти недостатки в меньшей степени присущи емкостным микродатчикам давлений, которые изготавливаются по микромашинной технологии. Приемная мембра на такого датчика имеет квадратную форму с длиной сторон 400–500 мкм и толщиной около 20 мкм. Опорный чувствительный элемент микродатчика позволяет существенно снизить влияние паразитных емкостей на его показания. Площадь основания с обоими чувствительными элементами составляет $1,5 \times 1,9$ мм. Их начальные емкости составляют по 3,5 пФ, а изменение емкости рабочего чувствительного элемента под воздействием максимального измеряемого давления $68,6 \cdot 10^4$ Па составляет около 0,8 пФ.

В ряде случаев при проведении химического анализа необходимо определять плотность жидкостей, имеющихся в очень малых количествах. Для этих целей разработан микродатчик плотности жидкостей планарной конструкции с кремниевыми капиллярными трубками, изготавляемый как одно целое по микромашинной технологии, который позволяет определять плотности жидкостей в объемах, составляющих 0,0035 мл. Микродатчик содержит плоский прямоугольный рамочный корпус, внутри которого располагаются две трубчатые рамки, конструктивно закрепленные в опорном элементе. Через отверстия трубчатые рамки заполняются жидкостью, плотность которой измеряется. С помощью системы электростатического возбуждения рамкам задаются противофазные крутильные колебания относительно продольной оси на резонансной частоте. Благодаря симметричной конструкции микроплотномера и совершенным упругим свойствам

кремния, из которого изготавливается сенсор, добротность механической колебательной системы рамок в условиях воздушной атмосферы составляет около 3000. Благодаря этому обеспечиваются высокая разрешающая способность и стабильность работы микродатчика плотности [32]. Измерение частот и амплитуд резонансных колебаний рамок проводится с помощью оптической системы.

Приведенные примеры убедительно показывают высокую эффективность применения микротехнологий МЭМС при создании микродатчиков давления и ускорения, магнитоупругих микродатчиков, микрогироскопов, микродатчиков смещения и др. Новые высоконформативные микродатчики характеризуются оптимальным совмещением преимуществ микротехнологии и микросистемотехники. Некоторые физические эффекты могут быть реализованы только на основе МЭМС, т. е. при использовании минимальных объемов, поэтому применение МЭМС в соответствующих первичных измерительных преобразователях очень перспективно.

Список литературы

1. MOEMS technologies and applications. SPIE PRESS. 2000. Vol. PM85. 516 p.
2. MOEMS. Proc. SPIE. 2000. V. 4075. 766 p.
3. MOEMS and miniaturized systems. Proc. SPIE. 2000. Vol. 4178. 420 p.
4. Optomechatronic systems. Proc. SPIE. 2001. Vol. 4190. 350 p.
5. Popovic P. S. Sensor microsystems // Microelectron. Reliab. 1997. Vol. 37. N 9. P. 1401–1409.
6. Gatzen H. H. Anwendung der Mikrotechnologie in der Messtechnik // T. M. 1999. N 12. P. 476–484.
7. Beluse L. et al. Microstereolithography: a new process to build complex 3D objects // Proc. SPIE. 1999. Vol. 3680. P. 808–817.
8. Maruo S., Ikuta K. Two-photon micro stereolithography with submicron resolution // Proc. Eighth. Intern. Conf. of Rapid Prototyping. 2000. Japan. P. 201–206.
9. Bertsch A. et al. 3D microfabrication by combining microstereolithography and thick resist UV lithography // Sensors and Actuators. 1999. Vol. A73. P. 14–23.
10. Lang W. Microelectro mechanical systems: from research to application // Jpn. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 1. N 12B. P. 7047–7051.

11. Tsuruta K. et al. Micro sensor developments in Japan // Sensor review 1999. Vol. 19. N 1. P. 37–42.
12. Heschel M. et al. Integrated packaging concept for an intelligent transducer // Smart Electronics and MEMS. 1998. P. 344–352.
13. Eddy D., Sparks D. Application of MEMS technology in automotive sensors and actuators // Proc. IEEE. 1998. Vol. 86. N 8. P. 1747–1755.
14. Li X. P., Chan W. E. A microsensor for non contact temperature measurement // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 66–75.
15. Baltes H. et al. CMOS MEMS technology and CAD: the case of thermal microtranducers // Proc. SPIE. 1998. Vol. 3328. P. 2–12.
16. Schuster J. P., Czarnocki W. S. Automotive pressure sensors: evolution of a micromachined sensor application // Proc. 3-rd intern. symp. on microstructures and micromachines. 1997. P. 49–63.
17. Greenwood J., Dobre G. An optical pressure sensor for an aeronautical application using white light interferometry // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4075. P. 94–100.
18. Kong Y. et al. Novel self-oscillating anemometer with capacitance-based sensing // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 84–88.
19. Fitch J. S. et al. Pressure-based mass-flow control using thermopneumatically-actuated microvalves // Proc. of the Solid-state sensor and actuator workshop. 1998. P. 162–165.
20. Spiering V. L. et al. Novel microstructures and technologies applied in chemical analysis techniques // Intern Conf. on solid state sensors and actuators. 1997. P. 511–514.
21. Sparks D. et al. Angular rate sensor and accelerometer combined on the same micromachined CMOS chip // Microsystem tech. 1998. Vol. 4. P. 139–142.
22. Boyadzhyan V., Choma J. High temperature, high reliability, integrated hybrid packaging for radiation hardened spacecraft micromachined tunneling accelerometer // IEEE Intern workshop on integrated power packaging. 1998. P. 75–79.
23. Haronian D. A low-cost micromechanical accelerometer with integrated solid-state sensor // Sensor and actuator. 2000. P. 84–93.
24. Tay F. E. et al. Optimization metrolology for low. g. microaccelerometer // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 128–139.
25. Chang S. et al. An electroformed CMOS integrated angular rate sensor // Sensor and actuator. 1998. Vol. 66. P. 138–143.
26. Sparks D. et al. A CMOS integrated surface micromachined angular rate sensor // Transucer'97/ 1997. P. 851–854.
27. Logeeswaram V. J. et al. A new design concept for vibrating microgyroscope // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 109–118.
28. Oh Y. S. et al. A tunable vibratory microgyroscope // Sensor and actuator. 1998. Vol. A64. P. 51–56.
29. Tang T. K. et al. A packaged silicon MEMS vibratory gyroscope for microspacecraft // IEEE intern. workshop on integrated power packaging. 1998. P. 75–79.
30. Mochida Y. et al. A micromachined vibrating rate gyroscope with independent beams for the drive and detection modes // Proc. MEMS 99. 1999. P. 618–623.
31. Mastrangelo C. et al. Surface – micro machined capacitive differential pressure sensor with lithographically defined silicon diaphragm // J. of Micro-electromechanical System. 1996. Vol. 5. N 2. P. 98–105.
32. Enoksson P. et al. Vibration modes of a resonant silicon tube density sensor // J. of Microelectromechanical System. 1996. Vol. 5. N 1. P. 39–44.

УДК 543.257:621.3.035.33

И. В. Кузнецова, канд. хим. наук, С. С. Хмелев,
О. В. Сиванова, канд. хим. наук, Е. В. Герман,
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

"СЦЕНАРИИ" ПОВЕДЕНИЯ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА В БУФЕРНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Показаны единство электродной функции и химизма формирования потенциала и постоянство пределов обнаружения фторидселективного электрода как в катионных, так и в анионных буферных средах. Предложены уравнения, описывающие поведение фторидселективного электрода в любых буферах и во всем возможном интервале активностей.

Совершенствование любых аналитических методик направлено на улучшение их важнейших характеристик: селективности, избирательности, воспроизводимости, предела обнаружения и др. Но в потенциометрии поиски оптимума всегда ограничены возможностями используемого селективного электрода. Большинство авторов отмечают, что для фторидселективного электрода применение любых

буферных систем приводит к повышению избирательности и воспроизводимости и, чаще всего, к расширению области линейности градуировочной функции. В катионных буферах (Al^{3+} , Tn^{4+} , Zr^{4+} и т. п. ионы) область линейности продлевается вплоть до 10^{-8} – 10^{-9} моль/л [1–3], что весьма привлекательно для аналитиков-практиков. Причина такого поведения фторидселективного электрода в присутствии катионов-комплексообразователей — это образование прочных монофторидных комплексов. В анионных буферах (цитрат-, этилендиаминетрацетат-ионы и т. п.) положение менее однозначно. Одни авторы отмечают улучшение предела обнаружения до $3,0 \cdot 10^{-7}$ [4] и $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а при оптимальном подборе буфера — даже до $5,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л [5], т. е. область линейности расширяется. Другие авторы констатируют ухудшение предела до $2,2 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л по сравнению с $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л в отсутствие буфера [6], т. е. область линейности уменьшается. Но во всех цитированных работах и диапазон определяемых содержаний, и значения пределов обнаружения приведены в концентрациях, а электродный потенциал, как известно, является функцией равновесной активности. Переход от активности к концентрациям не обсуждается ни в одной работе. Также во всех работах для описания электродной функции фторидселективного электрода авторы пользуются

11. Tsuruta K. et al. Micro sensor developments in Japan // Sensor review 1999. Vol. 19. N 1. P. 37–42.
12. Heschel M. et al. Integrated packaging concept for an intelligent transducer // Smart Electronics and MEMS. 1998. P. 344–352.
13. Eddy D., Sparks D. Application of MEMS technology in automotive sensors and actuators // Proc. IEEE. 1998. Vol. 86. N 8. P. 1747–1755.
14. Li X. P., Chan W. E. A microsensor for non contact temperature measurement // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 66–75.
15. Baltes H. et al. CMOS MEMS technology and CAD: the case of thermal microtranducers // Proc. SPIE. 1998. Vol. 3328. P. 2–12.
16. Schuster J. P., Czarnocki W. S. Automotive pressure sensors: evolution of a micromachined sensor application // Proc. 3-rd intern. symp. on microstructures and micromachines. 1997. P. 49–63.
17. Greenwood J., Dobre G. An optical pressure sensor for an aeronautical application using white light interferometry // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4075. P. 94–100.
18. Kong Y. et al. Novel self-oscillating anemometer with capacitance-based sensing // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 84–88.
19. Fitch J. S. et al. Pressure-based mass-flow control using thermopneumatically-actuated microvalves // Proc. of the Solid-state sensor and actuator workshop. 1998. P. 162–165.
20. Spiering V. L. et al. Novel microstructures and technologies applied in chemical analysis techniques // Intern Conf. on solid state sensors and actuators. 1997. P. 511–514.
21. Sparks D. et al. Angular rate sensor and accelerometer combined on the same micromachined CMOS chip // Microsystem tech. 1998. Vol. 4. P. 139–142.
22. Boyadzhyan V., Choma J. High temperature, high reliability, integrated hybrid packaging for radiation hardened spacecraft micromachined tunneling accelerometer // IEEE Intern workshop on integrated power packaging. 1998. P. 75–79.
23. Haronian D. A low-cost micromechanical accelerometer with integrated solid-state sensor // Sensor and actuator. 2000. P. 84–93.
24. Tay F. E. et al. Optimization metrolology for low. g. microaccelerometer // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 128–139.
25. Chang S. et al. An electroformed CMOS integrated angular rate sensor // Sensor and actuator. 1998. Vol. 66. P. 138–143.
26. Sparks D. et al. A CMOS integrated surface micromachined angular rate sensor // Transucer'97/ 1997. P. 851–854.
27. Logeeswaram V. J. et al. A new design concept for vibrating microgyroscope // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4230. P. 109–118.
28. Oh Y. S. et al. A tunable vibratory microgyroscope // Sensor and actuator. 1998. Vol. A64. P. 51–56.
29. Tang T. K. et al. A packaged silicon MEMS vibratory gyroscope for microspacecraft // IEEE intern. workshop on integrated power packaging. 1998. P. 75–79.
30. Mochida Y. et al. A micromachined vibrating rate gyroscope with independent beams for the drive and detection modes // Proc. MEMS 99. 1999. P. 618–623.
31. Mastrangelo C. et al. Surface — micro machined capacitive differential pressure sensor with lithographically defined silicon diaphragm // J. of Micro-electromechanical System. 1996. Vol. 5. N 2. P. 98–105.
32. Enoksson P. et al. Vibration modes of a resonant silicon tube density sensor // J. of Microelectromechanical System. 1996. Vol. 5. N 1. P. 39–44.

УДК 543.257:621.3.035.33

И. В. Кузнецова, канд. хим. наук, С. С. Хмелев,
О. В. Сиванова, канд. хим. наук, Е. В. Герман,
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

"СЦЕНАРИИ" ПОВЕДЕНИЯ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА В БУФЕРНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Показаны единство электродной функции и химизма формирования потенциала и постоянство пределов обнаружения фторидселективного электрода как в катионных, так и в анионных буферных средах. Предложены уравнения, описывающие поведение фторидселективного электрода в любых буферах и во всем возможном интервале активностей.

Совершенствование любых аналитических методик направлено на улучшение их важнейших характеристик: селективности, избирательности, воспроизводимости, предела обнаружения и др. Но в потенциометрии поиски оптимума всегда ограничены возможностями используемого селективного электрода. Большинство авторов отмечают, что для фторидселективного электрода применение любых

буферных систем приводит к повышению избирательности и воспроизводимости и, чаще всего, к расширению области линейности градуировочной функции. В катионных буферах (Al^{3+} , Tn^{4+} , Zr^{4+} и т. п. ионы) область линейности продлевается вплоть до 10^{-8} – 10^{-9} моль/л [1–3], что весьма привлекательно для аналитиков-практиков. Причина такого поведения фторидселективного электрода в присутствии катионов-комплексообразователей — это образование прочных монофторидных комплексов. В анионных буферах (цитрат-, этилендиаминетрацетат-ионы и т. п.) положение менее однозначно. Одни авторы отмечают улучшение предела обнаружения до $3,0 \cdot 10^{-7}$ [4] и $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а при оптимальном подборе буфера — даже до $5,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л [5], т. е. область линейности расширяется. Другие авторы констатируют ухудшение предела до $2,2 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л по сравнению с $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л в отсутствие буфера [6], т. е. область линейности уменьшается. Но во всех цитированных работах и диапазон определяемых содержаний, и значения пределов обнаружения приведены в концентрациях, а электродный потенциал, как известно, является функцией равновесной активности. Переход от активности к концентрациям не обсуждается ни в одной работе. Также во всех работах для описания электродной функции фторидселективного электрода авторы пользуются

той формой уравнения Нернста, которая применима лишь к линейному диапазону, а общий вид электродной функции во всем интервале активностей, а также влияние на него присутствия различных комплексообразователей в этих работах отсутствуют. Отмеченные недостатки частично решены в работе [7] для растворов инертных электролитов KCl, NaCl и KNO₃. Целью данной статьи является исследование электродной функции фторидселективного электрода в катионных и анионных буферных средах во всем интервале активностей.

Экспериментальная часть

Для построения градуировочной функции фторидселективного электрода готовили стандартные растворы фторида натрия с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-1}$ — $1,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Концентрация гидроцитрата калия была равна $5,0 \cdot 10^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-1}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; азотной кислоты — $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л; нитрата алюминия — $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и хлорида алюминия — $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Постоянную ионную силу 2,0 и 3,0 моль/л поддерживали растворами хлорида и нитрата калия; 0,1 и 1,4 моль/л — раствором азотной кислоты. Водородный показатель pH растворов инертных электролитов и гидроцитрата калия был равен 5,0—5,5, что соответствует рабочей области кислотности фторидселективного электрода. Все растворы солей готовили по точной навеске на бидистиллированной воде из препаратов квалификации не ниже х. ч.

Измерения ЭДС проводили на цифровом вольтметре Щ1413 (класс точности 0,1 мВ) с фторидселективным электродом ЭФ-VI относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3. Измерения pH проводили на иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3. Для терmostатирования измерительной ячейки использовали термостат UT-2/77 с погрешностью $\pm 0,1$ °C. Перемешивание растворов осуществляли на магнитной мешалке ММ 2А со скоростями перемешивания 100—1000 об/мин с шагом 100 об/мин.

Методика определения предела обнаружения фторидселективного электрода в растворах гидроцитрата калия. В полиэтиленовую термостатируемую ячейку при $25,0 \pm 0,1$ °C помещали 50 мл раствора гидроцитрата калия с соответствующей концентрацией и ионной силой и вводили 8—15 добавок по 0,2 мл стандартного раствора NaF с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и с ионной силой, равной ионной силе раствора гидроцитрата калия. ЭДС растворов измеряли после каждой введенной добавки. По полученной экспериментальной зависимости ЭДС от концентрации фторид-ионов рассчитывали значения пределов обнаружения фторидселективного электрода по разработанной нами ранее программе [7]. Строгое соблюдение постоянства ионной силы в течение всего процесса титро-

вания гарантировало постоянство индивидуальных коэффициентов активности фторид-ионов, что позволяло при расчете сразу получать значения пределов обнаружения, приведенные к нулевой ионной силе.

Методика определения предела обнаружения фторидселективного электрода в растворах азотной кислоты и нитрата алюминия. В полиэтиленовую термостатируемую ячейку при $25,0 \pm 0,1$ °C помещали 50 мл соответствующего раствора и записывали кинетические кривые электродного потенциала (E_t) в интервале t от 0 до 220 мин с шагом 10 мин. Полученные экспериментальные зависимости линеаризовали в координатах $\tau/E_t - \tau$ [8], откуда предельное значение E_∞ рассчитывали как $E_\infty = 1/a$, где a — тангенс угла наклона. Затем по величине E_∞ рассчитывали значение предела обнаружения электрода ($\alpha_{\text{эксп}}^{eq}$), используя параметры уравнения градуировочной функции:

$$E_\infty = (66,1 \pm 0,8) - (57,3 \pm 0,3) \lg \alpha_{\text{эксп}}^{eq} + E_D. \quad (1)$$

Значения диффузионных потенциалов E_D рассчитывали по расширенному уравнению Планка [9]. Удовлетворительное совпадение значений наблюдается уже после третьей итерации.

Методика расчета предела обнаружения фторидселективного электрода в растворах азотной кислоты и нитрата алюминия ($\alpha_{\text{расч}}^{eq}$). Значения равновесной активности фторид-ионов в присутствии катионов-комплексообразователей рассчитывали по формуле

$$\alpha_{\text{расч}}^{eq} = \alpha(1 + \beta_{\text{AlF}} a_{\text{Al}} + \beta_{\text{HF}} a_{\text{H}})^{-1}, \quad (2)$$

где β_{AlF} — константа устойчивости моноядерного комплекса AlF²⁺; β_{HF} — величина, обратная константе диссоциации фтороводородной кислоты; α — общая фоновая активность фторид-ионов при данной ионной силе с учетом ассоциации, моль/л; a_{Al} и a_{H} — общие активности ионов алюминия и водорода соответственно, моль/л. Значения общих активностей находили с использованием индивидуальных коэффициентов активности γ_i , рассчитанных из соответствующих средних ионных коэффициентов активности γ_{\pm} на основании рекомендаций [9]. Величины γ_{F} находили из γ_{HF} , γ_{H} — из γ_{HNO_3} , γ_{Al} — из $\gamma_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$ при ионных силах, равных общим ионным сила姆 растворов [10], учет ассоциации фторид-ионов ионами водорода и натрия проводили, как описано в работе [11].

Результаты и их обсуждение

Градуировочные функции фторидселективного электрода в координатах "потенциал—концентрация фторид-ионов" в присутствии гидроцитрата ка-

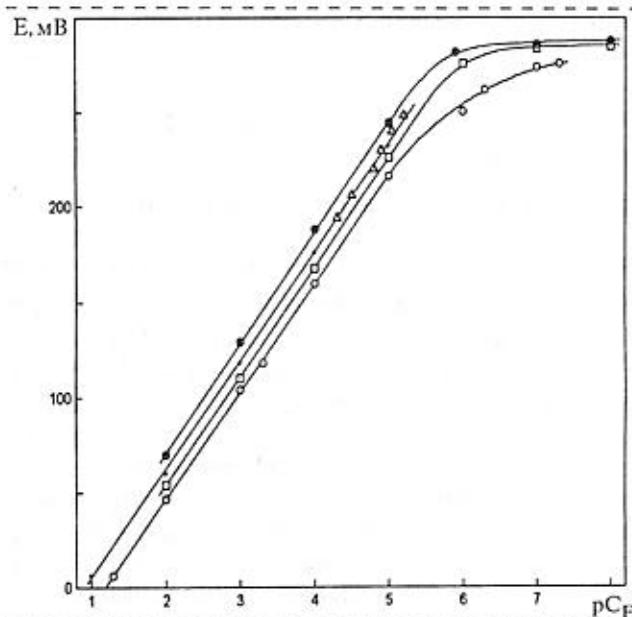


Рис. 1. Электродная функция фторидселективного электрода ЭФ-VI (25 °C) в растворах ионных электролитов и гидроцидата калия:
 ○ — H_2O ; ● — 2 моль/л KCl ; △ — $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{K}_2\text{H}_{\text{citr}}$ ($I_{\text{KCl}} = 2$ моль/л); □ — $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{K}_2\text{H}_{\text{citr}}$; ◇ — $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л $\text{K}_2\text{H}_{\text{citr}}$ ($I_{\text{KCl}} = 3$ моль/л)

лия представлены на рис. 1. Здесь же для сравнения приведены градуировочные функции в воде и в растворе хлорида калия (концентрация 2,0 моль/л). Видно, что введение как фонового электролита (KCl), так и гидроцидата калия не влияет на наклон градуировочной зависимости $S = 58,0 \pm 1,0$ мВ/Δp C_F , а приводит лишь к параллельному смещению кривых и небольшому продлению области линейности. Однако изменение диапазона линейности является кажущимся и объясняется только влиянием ионной силы раствора. Это подтверждается тем, что при пересчете концентрации фторид-ионов в активность (индивидуальный коэффициент активности $\gamma_F = 0,665$ [7] в растворах с ионной силой $I_{\text{KCl}} = 2,0$ моль/л) все кривые сливаются в одну в координатах "потенциал—активность фторид-ионов". Следовательно, электронная функция фторидселективного электрода во всем возможном интервале активностей в анионных бу-

ферных средах описывается уравнением, которое ранее было выведено нами [7] для небуферных сред:

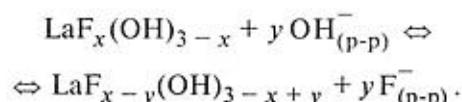
$$E = E^0 - S \lg(a_F + \alpha), \quad (3)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал, мВ; a_F — активность фторид-ионов в объеме раствора, моль/л; α — фоновая активность фторидселективного электрода или предел обнаружения по ИЮПАК, моль/л; S — наклон градуировочной функции.

Таким образом, S сохраняется постоянным во всем диапазоне активностей, а отклонения от линейности связаны только с откликом электрода от суммарной активности фторид-ионов.

Применимость уравнения (3) к описанию электродной функции в анионных средах была также подтверждена совпадением значений α в растворах гидроцидата калия и ионных электролитов. Найденные фоновые активности α и фоновые концентрации $\alpha_I = 0$ представлены в табл. 1.

Однородность дисперсий по критерию Бартлетта и однофакторный дисперсионный анализ средних $\alpha_I = 0$ указывает на их незначимую разницу. Объединенное значение, найденное взвешенным методом [12], составляет $\alpha_I = 0 = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Здесь общая средняя квадратичная ошибка получена методом усредненных частных. Подчеркнем, что постоянство пределов обнаружения означает и общий химизм формирования электродного потенциала, а именно, ионный обмен фторид- и гидроксид-ионов на границе раздела фаз мембрана/раствор [7]:



В анионных буферных средах для достижения стационарных значений потенциалов в области микроконцентраций принципиальна скорость перемешивания растворов. Поэтому нами были записаны кинетические кривые электродного потенциала при скоростях перемешивания $\omega = 500, 700$ и 900 об/мин (рис. 2). Видно, что оптимальной скоростью перемешивания, обеспечивающей минимальное время отклика, является $\omega = 700$ об/мин. Это объясняется, видимо, тем, что при больших скоростях перемешивания разрушается примем-

Таблица I
 Значения пределов обнаружения фторидселективного электрода в небуферных и анионных средах при $t = 25,0 \pm 0,1$ °C ($P = 0,95$; односторонний критерий)

Фоновый электролит	C , моль/л	I (KCl), моль/л	Число добавок	$(\alpha \pm \Delta\alpha) \cdot 10^6$, моль/л	$(\alpha_I = 0 \pm \Delta\alpha_I = 0) \cdot 10^6$, моль/л
$\text{KCl}, \text{KNO}_3, \text{NaCl}$	Var	—	22	Var	$3,9 \pm 0,6$
$\text{K}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,50	—	5	$3,0 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,6$
$\text{K}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,01	2,0	6	$2,9 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$
$\text{K}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,10	3,0	5	$2,7 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,5$

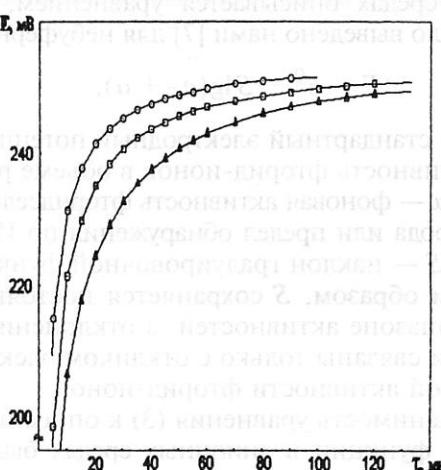


Рис. 2. Кинетические кривые электродного потенциала фторидселективного электрода ЭФ-VI (25°C) при различных скоростях перемешивания ($C_{\text{citr}} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{\text{F}} = 8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л): □ — 500 об/мин; ○ — 70 об/мин; △ — 900 об/мин

бранный диффузионный слой Нернста, а при малых скоростях замедляется скорость диффузии фторид-ионов к поверхности мембраны. В области больших концентраций при $C_{\text{F}} > 10^{-4}$ моль/л перемешивание заметно не влияет на динамику установления потенциала.

Кроме того, в области микроконцентраций увеличивается время достижения стационарного потенциала. Например, при концентрации фторид-ионов $C_{\text{F}} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л и гидроцитрат-ионов $C_{\text{citr}} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л время отклика составляет $\tau \sim 180$ мин при работе на цифровых вольтметрах. При увеличении концентрации фторид-ионов вдвое время сокращается уже до $\tau \sim 40$ мин. Дальнейшее увеличение C_{F} приводит к еще большему сокращению времени отклика. Однако стационарные потенциалы являются обязательными только в методике стандартных добавок. В прямой потенциометрии, где также используются времена τ_{90} , последние имеют значения ~ 40 мин и $\sim 7-8$ мин соответственно.

Таким образом, поведение фторидселективного электрода в анионных комплексообразующих средах полностью идентично его поведению в отсутствие комплексообразователей при условии строгого постоянства ионной силы раствора и оптимальных условиях измерения электродного потенциала. Несоблюдение выделенных условий, видимо, и является причиной расхождения данных, приводимых в литературе.

Градуировочные функции фторидселективного электрода в катионных комплексообразующих средах представлены на рис. 3. В качестве катионов-комплексообразователей выбраны ионы H^+ и Al^{3+} , образующие монофторидные комплексы с констан-

тами устойчивости $\beta_{\text{HF}} = 10^{3,49}$ и $\beta_{\text{AlF}} = 10^{7,00}$ [13]. Для сравнения на рисунке представлены градуировочные функции в дистиллированной воде и 2,0 моль/л растворе нитрата калия. По оси абсцисс откладывали равновесную активность фторид-ионов (a_{F}^{eq}) в исследуемых системах. Видно, что до значения $a_{\text{F}}^{\text{eq}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л все кривые сливаются в одну с наклоном $S = 57,3 \pm 0,3$ мВ/Дра_F, а далее наблюдаются отклонения. Причем, чем больше константа устойчивости и концентрация катиона-комплексообразователя, тем меньше равновесная активность фторид-ионов, при которой на графике появляется загиб. Нетрудно показать, что электродную функцию фторидселективного электрода в катионных комплексообразующих средах во всем интервале активностей можно описать тем же уравнением (3), заменив общие активности на равновесные. Зависимость же электродного потенциала от общих активностей всех ионов, присутствующих в растворе, можно представить в виде

$$E = E^0 - S \lg \frac{a_{\text{F}} + \alpha}{1 + \beta_{\text{HF}} a_{\text{H}} + \beta_{\text{AlF}} a_{\text{Al}}}, \quad (4)$$

полученным простым преобразованием уравнений (2) и (3). Очевидно, что в координатах "потенциал—общая активность фторид-ионов" все кривые вновь сольются в одну. Для подтверждения сформулированного вывода нами была решена обратная задача: считая общую фоновую активность фторид-ионов в присутствии катионов-комплексо-

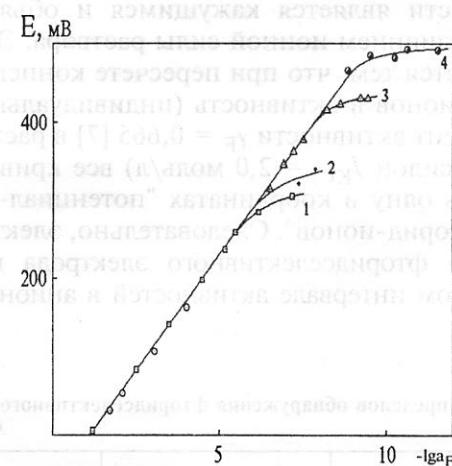


Рис. 3. Электродная функция фторидселективного электрода ЭФ-VI (25°C) в растворах инертных электролитов и катионных комплексообразующих средах:

1 — H_2O , 2 — 1,0 · 10⁻¹ моль/л KNO_3 ; 3 — 1,0 · 10⁻¹ моль/л HNO_3 ; 4 — 1,0 · 10⁻¹ моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($I_{\text{KNO}_3} = 2$ моль/л); 4 — 1,0 · 10⁻¹ моль/л AlCl_3

Таблица 2

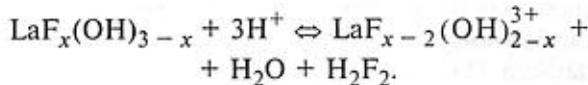
Значения пределов обнаружения фторидселективного электрода в катионных буферных средах при $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ($P = 0,95$; односторонний критерий)

Электролит	C , моль/л	I, моль/л (HNO_3)	Число добавок	$\alpha_{\text{эксп}}^{eq} \pm \Delta\alpha$, моль/л	$\alpha_{\text{расч}}^{eq}$, моль/л
HNO_3	$1,0 \cdot 10^{-1}$	—	9	$(1,34 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,1	12	$(9,30 \pm 0,30) \cdot 10^{-9}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{N})_3$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,4	5	$(4,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-10}$	$3,04 \cdot 10^{-10}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	1,4	4	$(2,85 \pm 0,07) \cdot 10^{-10}$	$2,93 \cdot 10^{-10}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	4	$(2,34 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,4	5	$(2,37 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,4	9	$(1,40 \pm 0,10) \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-10}$

сообразователей равной таковой в небуферных средах $\alpha_I = 0 = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ моль/л, были найдены экспериментальные значения равновесной фоновой активности фторидселективного электрода в растворах азотной кислоты и нитрата алюминия различной концентрации и при различных ионных силах. Полученные значения представлены в табл. 2. Здесь же приведены расчетные значения равновесной фоновой активности $\alpha_{\text{расч}}^{eq}$ в этих же средах.

Удовлетворительное совпадение $\alpha_{\text{эксп}}^{eq}$ и $\alpha_{\text{расч}}^{eq}$ подтверждает предложенную модель поведения фторидселективного электрода в присутствии катионов-комплексообразователей и правильность вывода уравнения (4).

Отметим, что в кислых средах наблюдается деградация поверхности мембранны фторидселективного электрода, что влияет как на его динамические, так и на метрологические характеристики. Поэтому после записи каждой кинетической кривой рабочую поверхность электрода восстанавливали следующим образом: электрод последовательно кондиционировали в дистиллированной воде в течение 10 мин при перемешивании и в растворе фторида натрия с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение 40 мин без перемешивания. Затем вновь включали мешалку и выдерживали электрод до установления стационарного потенциала, равного потенциальному после кондиционирования мембранны в растворе фторида натрия с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в течение трех суток. Необходимость проведения описанных процедур связана с восстановлением поверхностной фазы мембранны $\text{LaF}_x(\text{OH})_{3-x}$, являющейся идеальным твердым раствором, который в кислых средах, вероятно, претерпевает превращения по реакции



Таким образом, электродная функция, предел обнаружения фторидселективного электрода и, сле-

довательно, химизм формирования электродного потенциала неизменны в небуферных и буферных средах любой природы, если решается аналитическая задача определения общего содержания компонента в образце. Расширение области линейности и снижение предела обнаружения в катионных средах имеет преимущество только в том случае, если необходимо найти равновесную активность фторид-ионов, например, при оценке миграции фторид-ионов из почвы в растения и т. п.

Список литературы

- Baumann E. W. Sensitivity of the fluoride-selective electrode below the micromolar range // Anal. Chim. Acta. 1971. Vol. 54. N 2. P. 189–197.
- Trojanowicz M. Buffers for fluoride electrode calibration in the low concentration range // Talanta. 1979. Vol. 36. P. 985–986.
- Москвин Л. Н., Зеймаль А. Я. Градуировка лантан-фторидного электрода в области микроконцентраций фторид-ионов // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 10. С. 1779–1781.
- Tzimou-Tsitouridou R., Kabasakalis B., Alexiades C. A. A new TISAB with aluminon for fluoride determination in water with ion-selective electrode // J. Microchim. 1985. Vol. 32. N 3. P. 373–382.
- Midgley D. Detection limits of ion-selective electrodes // Ion-selective electrode Rev. 1981. Vol. 3. P. 43–104.
- Ионоселективные электроды / Под ред. Р. Дарста. М.: Мир, 1972. 430 с.
- Кузнецова И. В., Хмелев С. С., Сиванова О. В. Статистический и нестатистический предел обнаружения фторидселективного электрода // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 1. С. 57–61.
- Mertens J., Winkel P. V., Massart D. L. Kinetic study of the fluoride-selective electrode in fast flow and automatic systems // Anal. Chem. 1976. Vol. 48. N 2. P. 272–277.
- Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1986. 290 с.
- Bagg J., Rechnitz G. A. Single-ion activity of fluoride in mixed alkali halide solution // Anal. Chem. 1973. Vol. 45. N 7. P. 1069–1072.
- Robinson R. A., Duer W. C., Bates R. G. Potassium fluoride – A reference standard for fluoride ion activity // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. N 13. P. 1862–1865.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- Stability constants of metal-ion complexes / Compiled by L. D. Sillen. London: The Chemical Society, Burlington house. W. 1. 1964.

А. В. Саблин, канд. техн. наук,
НИИ физических измерений (г. Пенза)

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ АБСОЛЮТНОГО И ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЙ

Приведены результаты экспериментальной отработки конструкций интегральных датчиков абсолютного и избыточного давлений на основе кремниевых мембран.

Основное преимущество пьезорезистивного эффекта в кремнии — это высокая чувствительность к механическим напряжениям, что открывает большие возможности для конструкторов датчиков в направлении их микроминиатюризации, повышении надежности и ресурса. Наибольшее значение чувствительности имеют интегральные тензорезисторы *p*-типа, сформированные в упругом элементе *n*-типа в кристаллографической плоскости [001]. При этом топология тензорезистивной схемы должна быть выполнена максимально симметричной. Это позволяет обеспечить высокую температурную стабильность начального разбаланса мостовой схемы без использования схем температурной компенсации. Однако изменение чувствительности тензорезисторов от температуры приводит к необходимости применения температурной компенсации с использованием термозависимых элементов, например, терморезисторов на основе слаболегированного кремния [1]. Это усложняет настройку датчиков и требует индивидуальной подгонки дополнительных резисторов, что связано с большими трудозатратами.

Наиболее перспективен технологический метод, обеспечивающий легирование кремния до значения $N_s = 2 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ при залегании *p-n*-перехода 2–7 мкм. В этом случае достигается равенство ТКС и ТКЧ тензорезисторов,

и при питании мостовой схемы от источника тока обеспечивается температурная компенсация.

Важным моментом при проектировании упругого элемента из кремния является выбор рабочих напряжений в зоне расположения тензорезисторов. Многочисленные публикации дают значение предела прочности кремния с большой зоной неопределенности от 20 МПа до 3–5 ГПа [2]. Это связано с качеством обработки поверхности и с тем, насколько тщательно удален дефектный приповерхностный слой. Наиболее усредненное значение предела прочности кремния равно 450 МПа [3]. На основании этой цифры нами выбирались рабочие напряжения, равные 45–50 МПа, что подтвердило надежность конструкций к 3–4-кратным перегрузкам и обеспечило необходимый технологический запас по прочности.

При создании конструкций датчиков неизбежно встает вопрос о выборе размеров интегрального преобразователя (чаще всего мембранны) в датчиках давления. Требование измерения малых давлений заставляет идти на увеличение мембранны, но возможности технологического оборудования ограничивают размеры 6–7 мм. Уменьшение размеров приводит, с одной стороны, к экономии дорогостоящего кремния, а с другой — к неизбежному проигрышу чувствительности. Однако уменьшение размеров позволяет значительно увеличить собст-

венную частоту конструкции и, тем самым, расширить диапазон измеряемых частот.

Уменьшение диаметра мембранны почти квадратично ведет к увеличению собственной частоты [4]. Так, при разработке датчика аэрогазодинамических давлений ДДЭ-82 при диаметре рабочей части мембранны 3 мм, толщине (20 ± 5) мкм была достигнута собственная частота 4 кГц при диапазоне измерения давления в 0,022 МПа. Это обеспечивало измерение пульсаций давления в диапазоне 0–400 Гц при сохранении статической градуировки датчика.

Как правило, датчики эксплуатируются в сложных условиях воздействия многих влияющих факторов. Поэтому обеспечение минимальной погрешности, ее сохранение в течение длительного ресурса связано, в первую очередь, с выбором конструкции датчика. Проводимые в НИИФИ работы

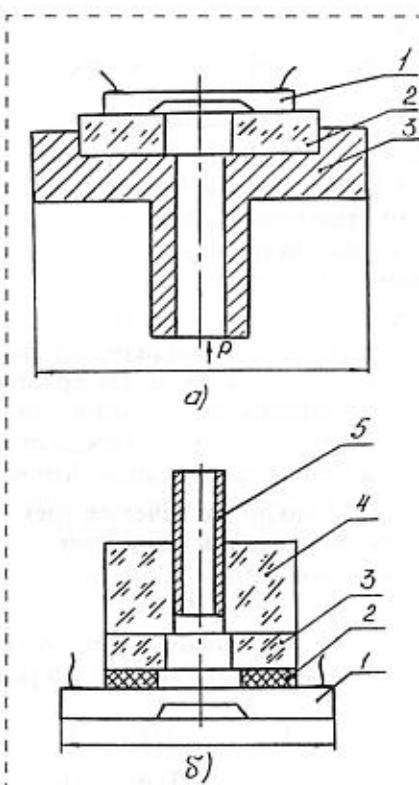


Рис. 1

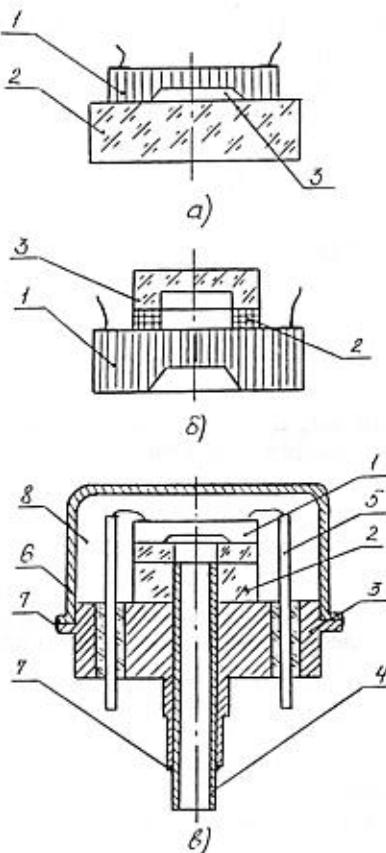


Рис. 2

по созданию датчиков давления, длительные испытания и эксплуатация у заказчиков позволили определить наиболее перспективные конструкции. Конструкция датчиков избыточного давления представлена на рис. 1, а, б, абсолютного давления — на рис. 2, а—в. В основе всех конструкций лежит технология электростатического соединения кремния со стеклом. Конструкция, представленная на рис. 1, а, содержит металлический корпус 3 из ковара с вплавленным стеклом 2, к которому присоединен кристалл 1. Эта конструкция была использо-

вана в датчиках ДДЭ 073, ДДЭ 074, измеряющих давления в диапазонах от 0—0,045 МПа до 0—1,4 МПа. Конструкция, показанная на рис. 1, б, содержит кристалл из кремния 1, на который по периметру мембранны нанесен поликремниевый поясок 2, служащий для присоединения стеклянного цоколя 4. Цоколь выполнен из набора стеклянных шайб 3, обеспечивающих наилучшее согласование ТКЛР, и заканчивается металлической трубкой 5. Конструкция обеспечивает датчику максимальное быстродействие при минимальных габаритах. Она была использована при создании датчиков ДДЭ 082, ДДЭ 081, обеспечивающих измерение избыточных давлений в диапазонах от 0—0,022 МПа до 0—0,4 МПа и работающих в диапазоне от -90 до +100 °C.

Измерение абсолютного давления требует усложнения конструкции датчика, связанного с созданием вакуумной полости и обеспечением надежной ее герметизации. Задача усложняется тем, что отсутствуют надежные методы контроля негерметичности малых объемов вакуумных полостей. Нами были отработаны конструкции датчиков, представленные на рис. 2. В основе создания конструкции также лежит технология электростатического соединения кремния со стеклом в вакууме, для чего было изготовлено необходимое оборудование.

Конструкция, представленная на рис. 2, а, реализована в малогабаритном датчике барометрического давления, содержащем стеклянное основание 2, кристалл 1, образующий вакуумную камеру 3. Датчик дешев и надежен при эксплуатации, поэтому нашел широкое применение. Он успешно используется для кон-

троля негерметичности газонаполненных корпусов электронных приборов с общей герметизацией. Конструкция, показанная на рис. 2, б, содержит кремниевый кристалл 1, стеклянный колпачок 3, соединенный через слой поликремния 2. Она была использована при создании датчика абсолютного давления на диапазоне от 0—0,05 МПа до 0—1,0 МПа. Для сложных условий эксплуатации, характерной для автомобильной техники, была отработана конструкция ДАЭ 099, показанная на рис. 2, в. Она содержит кристалл 1, присоединенный к стеклянному основанию 2, которое устанавливается в металлокорпус 3. Корпус 3 с основанием 2 соединяется сваркой (сварной шов 7) через трубку 4. Вакуумная полость 8 образуется за счет герметизации сваркой в вакууме крышки 6. Выводы 5 от тензосхемы выполнены на основе металлокорпусного спая. Датчик ДАЭ 099 рассчитан на измерение давления в диапазоне 0—0,25 МПа, отличается повышенной надежностью, предназначен для работы в условиях наличия паров бензина, масел, воды и выхлопных газов.

Созданные конструкции являются основой для дальнейших работ по совершенствованию датчиков, направленных на уменьшение их габаритных размеров и повышение стабильности характеристик.

Список литературы

1. А. с. № 800742. Тензометрический преобразователь. 1981. БИ № 4.
2. Концевой Ю. А. и др. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь. 1984. 135 с.
3. Winteler H. R., Gantsch G. H. Pezoresistive Druckaufnehmer. Kistler. 1984. 8 с.
4. Тимошенко С. П. Колебания в инженерном деле. М.: Наука. 1967. С. 414—416.

УДК 621.3.049.77

Д. И. Биленко, канд. физ.-мат. наук,
 О. Я. Белобровая,
 Э. А. Жаркова, канд. физ.-мат. наук,
 Т. Е. Мельникова, И. Б. Мысеко, В. П. Полянская,
 Е. И. Хасина, канд. физ.-мат. наук,
 В. Д. Ципоруха, канд. физ.-мат. наук,
 НИИ механики и физики
 при Саратовском государственном университете
 им. Н. Г. Чернышевского

СЕНСОРЫ ГАЗОВЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Представлены результаты исследования свойств структур с пониженной размерностью при адсорбции и описаны возможности создания сенсоров на основе пористого кремния (ПК). Показано, что структуры на основе частично окисленного ПК характеризуются необычными электрофизическими и высокими сенсорными свойствами к воздействию полярных молекул (сероводорода, ацетона). Пары углеводородов изменяют оптические свойства и цвет слоя пористого кремния, который обладает долговременной памятью воздействия.

Успехи в области микропроцессорной техники выдвигают задачу поиска и изучения возможностей создания сверхчувствительных сенсорных устройств. С этой целью необходим поиск новых материалов, в которых малые воздействия внешней среды могут вызывать существенные изменения комплекса свойств. Особый интерес представляют структуры на основе пористого кремния. Несмотря на интенсивное исследование свойств пористого кремния (ПК) до и после воздействия газовых сред [1–5], сенсорные, оптические и электрофизические свойства изучены недостаточно.

В настоящей статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований свойств структур на основе ПК при адсорбции и рассмотрены возможности создания сенсоров газовых сред.

Расчеты влияния газовой среды на электропроводность ПК проводились по разработанным алгоритмам и программам. Основным топологическим элементом структур на основе ПК является нить Si, покрытая диэлектриком и расположенная перпендикулярно подложке. При этом характерна симметрия распределения потенциала относительно оси нити. Задачей являлось получение соотношений, связывающих проводимость структуры с изменением поверхностного потенциала, определяемого адсорбией, и чувствительности проводимости к изменению поверхностных свойств в зависимости от толщины нити D , приведенной в соприкоснение с адсорбентом. Значение D охватывало размеры от классического до квантово-размерного. Распределение потенциала $I(x)$ в объеме определялось на основании решения уравнения Пуассона.

Границочное условие для поверхностного потенциала V_s определялось условием линейности $I(x)$ [6]. В результате решения задачи получены следующие выражения для проводимости σ , чувствительности S и зависимости чувствительности от толщины нити:

$$\sigma(x) = e\mu N_d D - 2\epsilon\epsilon_0\mu \frac{V_s}{D};$$

$$S = \frac{\partial\sigma(x)}{\partial V_s} = -\frac{2\epsilon\epsilon_0\mu}{D};$$

$$\frac{\partial S}{\partial D} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\mu}{D^2},$$

где e — заряд электрона; μ — подвижность электронов; N_d — концентрация доноров.

Полученные соотношения для классических и квантово-размерных элементов Si, сравнимых соответственно с длиной экранирования и длиной волны электрона, позволяют сделать следующие выводы.

Проводимость Si в поле поверхностного заряда, обусловленная взаимодействием с газом, прямо пропорциональна поверхностному потенциалу V_s и обратно пропорциональна толщине. Чувствительность с уменьшением толщины растет квадратично, и она тем выше, чем больше подвижность, характеризующая данный материал. Это подтверждает преимущество использования квантово-размерных слоев с высокой подвижностью.

Экспериментально рассматривались два вида структур: слои ПК на монокремнии с естественным оксидом и диодные структуры на основе специально частично окисленного пористого кремния (ПКО). Ранее проведенные нами исследования показали, что наибольшие изменения электрофизических свойств при адсорбции наблюдаются у структур со слоями ПКО [7].

Базовым элементом исследуемого сенсора является слой ПКО, снабженный каталитическим электродом (Pd, Ni) и омическим контактом (Al), рис. 1.

Слои ПК были получены электрохимическим травлением монокристаллического кремния p -типа проводимости с $p = 0,03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Травление проводилось в растворе $\text{HF:C}_2\text{H}_5\text{OH:H}_2\text{O}$ при различном объемном соотношении компонентов и плотности тока $2\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$. Последующее анодное окисление слоев ПК проводилось в растворе KNO_3 в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (концентрация N равна 0,04) в течение 1–5 мин при плотности тока 10 mA/cm^2 . Толщина d слоя ПК и его пористость q определялись непосредственно в ходе образования слоев по интерференции лазерного излучения, направляемого на необрабатываемую сторону подложки, по методике, описанной в [7]. В данном исследовании использовались образцы с $d = 2\text{--}10 \text{ мкм}$ и $q = 0,6\text{--}0,85$.

Диодные структуры создавались осаждением в вакууме на ПКО пористого слоя палладия или никеля (так называемого каталитического электрода) и алюминиевого омического электрода на противопо-

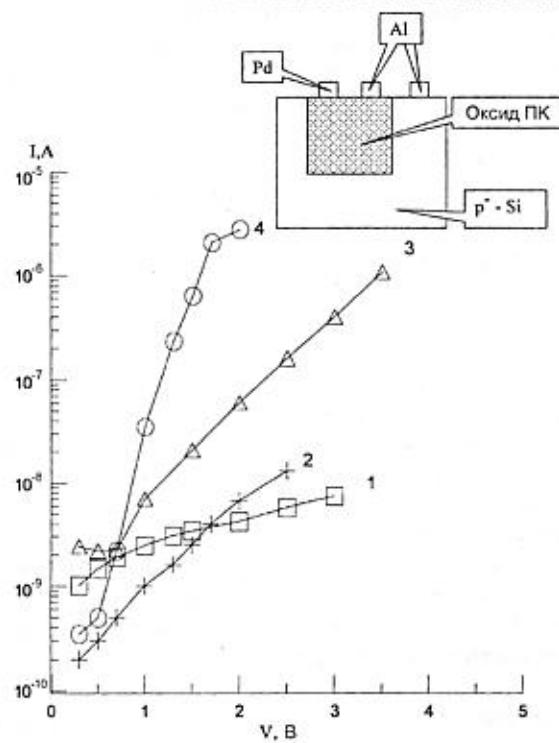


Рис. 1. Зависимость тока от напряжения для структуры с ПКО при воздействии газов:
1 — воздуха, Pd_- ; 2 — воздуха, Pd_+ ; 3 — ацетона 1000 ppm, Pd_+ ;
4 — сероводорода 200 ppm, Pd_+

ложную сторону подложки и/или непосредственно на слой ПКО. Слои Pd контролировались в ходе осаждения по временной зависимости коэффициента отражения на длине волны 0,6328 мкм, их толщины варьировались от 50 до 60 нм. Толщины слоев Ni составляли 60–70 нм. Получаемые таким же образом образцы — свидетели слоев металлов — контролировались эллипсометрически, в результате было установлено, что пористость этих слоев составляла 0,2–0,3.

Влияние газовой среды (сероводорода, ацетона, четыреххлористого углерода) на проводимость структуры изучалось в лабораторных условиях с помощью специальной газовой камеры, в которой обеспечивалась быстрая смена газовых потоков, и в газодымной камере в атмосфере с сероводородом в Астраханьгазпроме (АГП). В первом случае концентрация C сероводорода определялась химическим путем вплоть до значений ~100 ppm. Более низкие значения C получались последовательным разбавлением азотно-сероводородной смеси азотом в газгольдере. Предварительными экспериментами было установлено, что азот не оказывает влияния ни на электрофизические, ни на оптические свойства изучаемых структур.

Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур в исходном состоянии и в газе, энергопотребление, время отклика, исследовалась кинетика протекания тока, избирательность к различным газовым смесям.

Анализ ВАХ показал, что в зависимости от времени окисления t получены структуры двух типов: с барьером Шоттки при $t < 3$ мин и с токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ) при $t > 3$ мин.

Установлено, что более высокой чувствительностью к газам обладают образцы с барьером Шоттки при обратном смещении на каталитическом электроде (Pd_+) по сравнению с другой группой структур, имеющих ВАХ типа ТОПЗ.

На рис. 1 приведена ВАХ для образца с барьером Шоттки в исходном состоянии и при воздействии газом. Введение азотно-сероводородной смеси с концентрацией $C \approx 200$ ppm или паров ацетона с концентрацией ≈ 1000 ppm увеличивает ток через структуру при обратном напряжении 1–2 В в 10^3 и 50 раз соответственно.

Для образцов с ВАХ типа ТОПЗ ток при воздействии ацетона при $C \approx 1000$ ppm возрастает меньше, чем в 10 раз. При этом наблюдается избирательность к воздействию газов с полярными молекулами (сероводород, ацетон). Адсорбция неполярных молекул влияет на ток через структуру несравненно меньше. Так, четыреххлористый углерод такой же концентрации, как ацетон, изменяет ток не более чем в 1,2 раза.

Характерные зависимости тока от времени $I(t)$ во временном цикле (заполнение газовой камеры смесью $H_2S + N_2$ при скорости подачи газа 2 мл/с — выдержка в атмосфере $H_2S + N_2$ — выпуск воздуха в камере) приведены на рис. 2. После заполнения камеры газом с учетом 3-кратной смены сигнала достигает постоянного значения, которое сохраняется

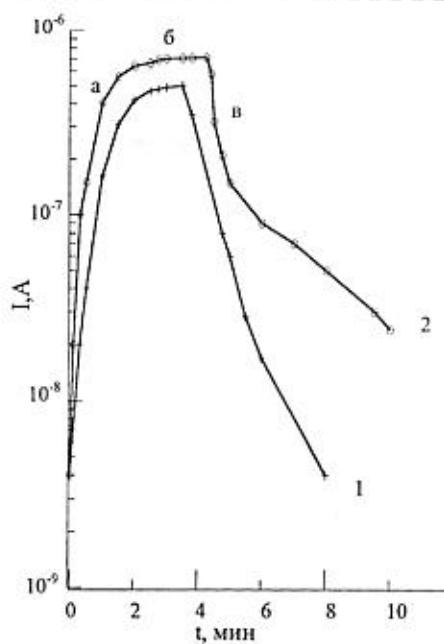


Рис. 2. Зависимость тока от времени в газовом цикле воздух—сероводород—воздух:
а — выпуск смеси $H_2S + N_2$ в камеру; б — $H_2S + N_2$; в — выпуск воздуха;
1 — $C = 6$ ppm; 2 — $C = 10$ ppm

ется в течение 2 мин в пределах 5–10 %. Время восстановления исходного тока зависит от концентрации сероводорода. Так, при $C = 10$ ppm после напуска воздуха сила тока не восстанавливается за 8 мин, в то время как при 6 ppm I принимает исходное значение примерно через 3 мин.

Характерная зависимость тока от концентрации сероводорода приведена на рис. 3. В диапазоне $C \approx 1 \div 10$ ppm зависимость тока от концентрации имеет вид $I \sim C^\alpha$, где $\alpha = 2,4$. С ростом концентрации выше 10 ppm наблюдается насыщение тока. Эта кривая может служить градуировочной для определения C . При минимальной обнаруженной концентрации сероводорода — 10 молекул на 10^9 молекул азота — изменение тока составляет 2–3 раза.

Найдены режим работы устройства и параметры структур, измеренных *in situ*, при которых наблюдается максимальная чувствительность к воздействию газа. Диапазоны толщины d , пористости q и времени окисления $t_{\text{ок}}$ слоя ПК, толщины палладиевого электрода d_1 следующие: $d = 6 \div 10$ мкм, $q = 0,78 \div 0,85$, $t_{\text{ок}} = 2 \div 3$ мин, $d_1 = 50 \div 60$ нм. Напряжения, при которых изменения тока с адсорбцией максимальны, близки к "обратному пробою".

Энергопотребление сенсора не более единиц микроватт. Время выхода на рабочий режим составляет $\sim 10 \div 15$ с, что было установлено при измерении $I(C)$ в газодымной камере АГП.

Структуры с пониженной размерностью на основе ПК изменяют своим оптическим свойствам при воздействии на них паров углеводородов. Оптические эксперименты проводились на лазерном микроскопе ЛЭФ-3М и ИК спектрофотометре Specord M80 в диапазоне $4000 \div 200 \text{ cm}^{-1}$, снабженными реакционными камерами. Ранее нами были обнару-

жены изменения эллипсометрических параметров Ψ и Δ слоев ПК при воздействии паров бензола, четыреххлористого углерода, этанола, ацетона [8]. Установлено, что значения и кинетика изменения Ψ и Δ ПК при воздействии молекул с ненулевым и нулевым дипольными моментами существенно различаются. При воздействии молекул с нулевым дипольным моментом изменения полностью обратимы, а при воздействии молекул с ненулевым дипольным моментом отклика возрастает и наблюдается долговременная память воздействия, т. е. изменения необратимы даже при нагреве в вакууме до 150°C . Обнаружено, что образцы ПК под воздействием этанола изменяют цвет от сине-голубого до малинового и сохраняют его в течение долгого времени после окончания воздействия (> 1 года). Это коррелирует с теоретическими оценками изменения зонного спектра, вызванного адсорбцией, приводящего к сдвигу спектральных зависимостей оптических постоянных в длинноволновую область. Причиной эффекта цветовой памяти ПК может быть резкое возрастание каталитической активности при превращении монокристалла кремния в систему квантовых нитей, что приводит к разложению мономолекулярного слоя адсорбата и необратимому влиянию остающихся фрагментов на оптические свойства структуры, что подтверждено обнаружением дегидратации этанола.

Данные эллипсометрических измерений обрабатывались в рамках модели "анизотропный слой на изотропной подложке". Комплексная диэлектрическая функция задавалась адекватной моделью эффективной среды при вариации числа сред и значений их оптических постоянных. Сравнение рассчитанных значений d и q с полученными в эксперименте показало, что наблюдаемые изменения Ψ и Δ ПК от воздействия газа не объясняются без учета изменения свойств компонентов ни капиллярным эффектом, ни введением тонкого слоя адсорбата. Возможные изменения показателя преломления в присутствии этанола были рассчитаны в рамках модели эффективной трехкомпонентной среды с учетом размерного эффекта в квантовых нитях. Расчеты проводились в широком диапазоне длин волн, охватывающем видимый и ИК диапазоны, что соответствует недисперсионным и существенно дисперсионным областям спектра кремния. Было установлено, что мономолекулярная и субмономолекулярная адсорбция приводят к монотонному увеличению диэлектрической проницаемости, показателей преломления и поглощения. Наибольшее изменение n наблюдается в области межзонных переходов ($\Delta n \sim 0,1$). В недисперсионной области ($\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$) адсорбция, создающая покрытие ПК $\sim 0,01$ монослоя этанола, изменяет показатель преломления на 10^{-2} , а в дисперсионной области подобный эффект достигается при вдвое меньшем количестве адсорбата. Поскольку изменения n на величину $\sim 10^{-5}$ регистрируемы, то

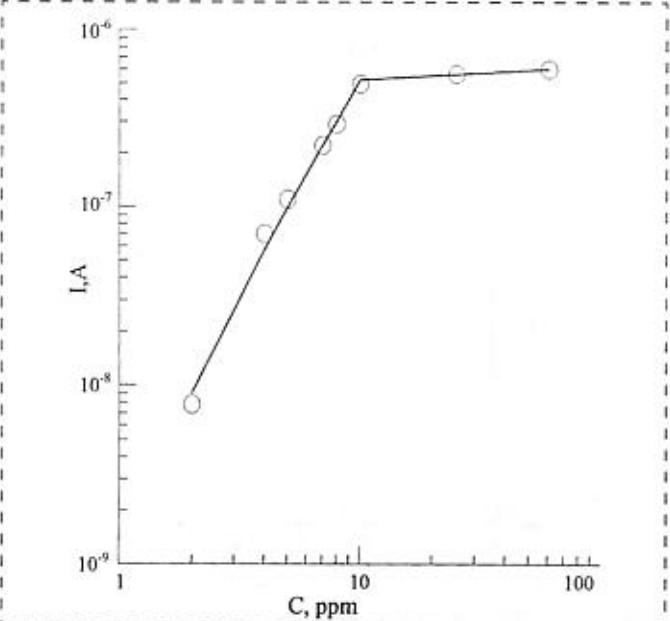


Рис. 3. Зависимость тока от концентрации сероводорода:
 Pd_+ ; $V = 1\text{В}$; $I_0 = 0,9 \text{ нA}$

обнаруживаемое объемное содержание адсорбата $\sim 2 \cdot 10^{-7}$, т. е. $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ монослоя.

Спектральные зависимости коэффициента отражения от образцов ПК до воздействия паров адсорбата во время и после него различаются. Полученные *in situ* значения толщины слоя ПК в процессе его образования позволили по фазовой толщине, рассчитанной по спектральной зависимости коэффициента отражения, оценить усредненное изменение показателя преломления ПК при адсорбции. Получено, что при воздействии, например, парами этанола $\Delta n \approx 0,01 \pm 0,04$ в диапазоне 4000–2100 см⁻¹ и достигало значений 0,1–0,14 на участке 2100–1000 см⁻¹. Обнаружено, что после воздействия этанола в спектре отражения ПК появляются полосы поглощения, соответствующие продуктам дегидратации этанола $v(C-CH_3) = 1370$ см⁻¹ и $v(OH) = 1578$ см⁻¹. Экспериментально наблюдаемые изменения n в ИК диапазоне существенно превышают расчетные. Повышенная катализическая активность ПК подтверждается образованием новых веществ, что может быть причиной больших изменений n по сравнению с расчетными, полученными в предположении неизменности оптических свойств адсорбата и адсорбента.

Таким образом, проведенные исследования показали, что малые воздействия внешней среды на

пористый кремний могут вызывать существенные изменения комплекса его свойств. Совокупность сенсорных свойств и технологическая совместимость структур на основе ПК с созданием интегральных микросхем указывают на перспективность применения пористого кремния в сенсорике.

Список литературы

1. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. Band alignment and carrier injection at the porous silicon crystalline silicon interface // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. N 9. P. 4482–4488.
2. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. Nonlinear electrical transport in porous silicon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 4. P. 2981–2984.
3. Ben-Chorin M., Kux A. Absorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64A. N. 4. P. 481–483.
4. Stivenard D., Deresmes D. Are electrical properties of an aluminium porous silicon junction governed by dangling bonds? // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 11. P. 1570–1571.
5. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E. Sensors on low-dimensional silicon structures // Sensor. Actuar. A. 1997. Vol. 62. N 1–3. P. 621–623.
6. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. 1987. 430 с.
7. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. In situ measurement of porous silicon // Sensor. Actuar. A. 2000. Vol. 79. P. 147–152.
8. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. Sensor properties of anisotropic media and structures on the basis of porous silicon. Proc. of biansotrohics'97. Glasgow, Great Britain. June 5–7, 1997. P. 211.

УДК 681.586.773: [661.7 :54-31]

И. А. Гесь, канд. физ.-мат. наук; Т. Р. Леонова, Институт электроники Национальной академии наук Беларуси

ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК SnO₂ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты изучения физических свойств и газочувствительных характеристик тонких пленок SnO₂, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления при различных параметрах нанесения. Структура и химический состав пленок диоксида олова был изучен методами рентгеновской фотозелектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. На основе пленок SnO₂ были созданы пьезоэлектрические сенсоры для детектирования углеводородсодержащих паров летучих жидкостей. Эти сенсоры использовались для регистрации паров метанола, этанола и пропанола в диапазоне концентраций 10–5 000 ppm.

Масс-чувствительный пьезорезонансный сенсор может быть с успехом применен в качестве чувствительного элемента в устройствах мониторинга

газового состава окружающей среды [1–2]. Этому способствуют такие его свойства, как высокая чувствительность к присоединенной массе (порог оценивается в 10⁻¹² г), единый принцип измерения (микровзвешивание) для различных детектируемых веществ, широкий линейный динамический диапазон, достигающий четырех — пяти порядков, что в значительной степени обусловлено другим важным свойством детектора — частотным выходным сигналом [3].

Принцип действия пьезорезонансных сенсоров основан на изменении частоты колебаний кристаллов кварца, покрытых специальным чувствительным веществом, взаимодействующим с исследуемым газом. В результате изменения массы кристалла приводит к уменьшению частоты его колебаний. Изменение частоты колебаний такого детектора выражается формулой [3]:

$$f = 2,3 \cdot 10^6 F^2 (M/A),$$

где f — изменение частоты, Гц; F — базовая частота кварца, МГц; M — масса поглощенного вещества, г; A — площадь кварцевого кристалла, см². Как видно из формулы, имеет место квадратичная зависимость чувствительности от базовой частоты кварца.

обнаруживаемое объемное содержание адсорбата $\sim 2 \cdot 10^{-7}$, т. е. $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ монослоя.

Спектральные зависимости коэффициента отражения от образцов ПК до воздействия паров адсорбата во время и после него различаются. Полученные *in situ* значения толщины слоя ПК в процессе его образования позволили по фазовой толщине, рассчитанной по спектральной зависимости коэффициента отражения, оценить усредненное изменение показателя преломления ПК при адсорбции. Получено, что при воздействии, например, парами этанола $\Delta n \approx 0,01 \pm 0,04$ в диапазоне 4000–2100 см⁻¹ и достигало значений 0,1–0,14 на участке 2100–1000 см⁻¹. Обнаружено, что после воздействия этанола в спектре отражения ПК появляются полосы поглощения, соответствующие продуктам дегидратации этанола $v(C-CH_3) = 1370$ см⁻¹ и $v(OH) = 1578$ см⁻¹. Экспериментально наблюдаемые изменения n в ИК диапазоне существенно превышают расчетные. Повышенная катализическая активность ПК подтверждается образованием новых веществ, что может быть причиной больших изменений n по сравнению с расчетными, полученными в предположении неизменности оптических свойств адсорбата и адсорбента.

Таким образом, проведенные исследования показали, что малые воздействия внешней среды на

пористый кремний могут вызывать существенные изменения комплекса его свойств. Совокупность сенсорных свойств и технологическая совместимость структур на основе ПК с созданием интегральных микросхем указывают на перспективность применения пористого кремния в сенсорике.

Список литературы

1. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. Band alignment and carrier injection at the porous silicon crystalline silicon interface // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. N 9. P. 4482–4488.
2. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. Nonlinear electrical transport in porous silicon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 4. P. 2981–2984.
3. Ben-Chorin M., Kux A. Absorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64A. N. 4. P. 481–483.
4. Stivenard D., Deresmes D. Are electrical properties of an aluminium porous silicon junction governed by dangling bonds? // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 11. P. 1570–1571.
5. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E. Sensors on low-dimensional silicon structures // Sensor. Actuar. A. 1997. Vol. 62. N 1–3. P. 621–623.
6. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. 1987. 430 с.
7. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. In situ measurement of porous silicon // Sensor. Actuar. A. 2000. Vol. 79. P. 147–152.
8. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. Sensor properties of anisotropic media and structures on the basis of porous silicon. Proc. of biansotrohics'97. Glasgow, Great Britain. June 5–7, 1997. P. 211.

УДК 681.586.773: [661.7 :54-31]

И. А. Гесь, канд. физ.-мат. наук; Т. Р. Леонова, Институт электроники Национальной академии наук Беларуси

ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК SnO₂ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты изучения физических свойств и газочувствительных характеристик тонких пленок SnO₂, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления при различных параметрах нанесения. Структура и химический состав пленок диоксида олова был изучен методами рентгеновской фотозелектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. На основе пленок SnO₂ были созданы пьезоэлектрические сенсоры для детектирования углеводородсодержащих паров летучих жидкостей. Эти сенсоры использовались для регистрации паров метанола, этанола и пропанола в диапазоне концентраций 10–5 000 ppm.

Масс-чувствительный пьезорезонансный сенсор может быть с успехом применен в качестве чувствительного элемента в устройствах мониторинга

газового состава окружающей среды [1–2]. Этому способствуют такие его свойства, как высокая чувствительность к присоединенной массе (порог оценивается в 10⁻¹² г), единый принцип измерения (микровзвешивание) для различных детектируемых веществ, широкий линейный динамический диапазон, достигающий четырех — пяти порядков, что в значительной степени обусловлено другим важным свойством детектора — частотным выходным сигналом [3].

Принцип действия пьезорезонансных сенсоров основан на изменении частоты колебаний кристаллов кварца, покрытых специальным чувствительным веществом, взаимодействующим с исследуемым газом. В результате изменения массы кристалла приводит к уменьшению частоты его колебаний. Изменение частоты колебаний такого детектора выражается формулой [3]:

$$f = 2,3 \cdot 10^6 F^2 (M/A),$$

где f — изменение частоты, Гц; F — базовая частота кварца, МГц; M — масса поглощенного вещества, г; A — площадь кварцевого кристалла, см². Как видно из формулы, имеет место квадратичная зависимость чувствительности от базовой частоты кварца.

В качестве сенсора используются АТ-срез кварцевого кристалла, что делает сенсор малочувствительным к изменениям температуры из-за низкого температурного коэффициента АТ-среза. Для сенсоров используются кварцы с базовой частотой колебаний 2–10 МГц. В литературе имеются сообщения об использовании пьезорезонансных сенсоров для обнаружения таких газов, как аммиак, хлористый водород, углекислый газ, двуокись серы, фосфорогранитные соединения, пары ртути. Быстродействие пьезорезонансного сенсора для большинства газов составляет десятки секунд. В качестве чувствительных покрытий кристалла кварца используются различные химические соединения, избирательно сорбирующие соответствующие газы.

Тонкие пленки оксидов металлов, в частности оксида олова (SnO_2), широко используются в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров [4–10] из-за своих уникальных поверхностных свойств. Существует несколько причин повышенного интереса к сенсорам на основе пленок оксида олова. Во-первых, тонкие пленки SnO_2 являются термодинамически устойчивым соединением на воздухе вплоть до 500 °C. Кроме того, они могут быть получены на стандартном вакуумном оборудовании, что обуславливает низкую стоимость продукции, высокую воспроизводимость и возможность введения катализаторов или примесей для увеличения чувствительности и быстродействия.

Для газовых сенсоров оксид олова был получен в виде монокристаллов, толстых и тонких пленок. Тонкие пленки обычно получали методом вакуумного термического, электронно-лучевого и лазерного испарения, химического осаждения, пиролизом, соль-гель-методом и некоторыми другими, нетрадиционными методами (метод химических транспортных реакций, анодирование в нитратных и кислотных растворах) [4–10]. В ряде работ сообщалось о получении пленок диоксида олова различными модификациями метода катодного распыления [8–10]. Анализ этих работ показал перспективность метода катодного распыления, однако взаимосвязь параметров процесса распыления и свойств полученных пленок исследованы в недостаточной мере.

В настоящей работе были изучены физические свойства и газочувствительные характеристики тонких пленок диоксида олова, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления при различных параметрах процесса нанесения. Этот метод позволяет получать пленки оксидов олова в широком диапазоне нестехиометрии по кислороду от чистого неокисленного олова до наиболее устойчивого состояния стехиометрических пленок SnO_2 путем изменения таких параметров процесса распыления, как скорость, общее давление газа, концентрация кислорода в смеси $\text{Ar}-\text{O}_2$. Вместе с тем отсутствие систематических данных о влиянии технологических параметров получения

пленок SnO_2 на их газочувствительные свойства, структурные и фазовые превращения не позволяет оптимизировать их свойства применительно к газовым сенсорам. Цель данной работы и состояла в решении этой задачи.

Тонкие пленки диоксида олова были получены методом реактивного ионно-плазменного распыления на промышленной установке УРМЗ.279.014. Плазмообразующим газом служил аргон высокой чистоты (99,995 % основного вещества). Металлическая оловянная мишень (99,9 %) диаметром 120 мм и толщиной 4 мм помещалась на охлаждаемый столик. Расстояние от мишени до подложки составляло 50 мм. Пленки толщиной 0,05–0,2 мкм наносились на кварцевые подложки, которые в процессе осаждения нагревались до 80–100 °C. Вакуумная камера предварительно откачивалась до давления $P = 0,13 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем в камеру подавалась смесь газов $\text{Ar}-\text{O}_2$, и процесс распыления происходил при $P = 0,02\text{--}1,2$ Па. Напускаемый в камеру кислород имел относительную влажность менее 1 %. Содержание O_2 в смеси $\text{Ar}-\text{O}_2$ изменялось от 10 до 60 %, постоянное смещение на мишени U_m от 1 до 4 кВ, скорость распыления от 1 до 20 нм/мин.

Способ формирования пьезоэлектрических газовых сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова и методика измерения их характеристик проводились аналогично описанным в работах [11–12].

В таблице суммированы результаты изучения влияния технологических параметров получения пленок диоксида олова (скорость распыления, содержание O_2 в смеси $\text{Ar}-\text{O}_2$, постоянное смещение, рабочее давление) на их электрические, оптические и газочувствительные свойства.

Общепринятая методика измерения газовой чувствительности для пьезорезонансных сенсоров заключается в определении частоты колебаний кварцевого резонатора на воздухе (f_v) и последующем измерении частоты при наличии примеси контролируемого газа (f_r) в воздухе. Газовая чувствительность характеризуется величиной [8]

$$\gamma = \Delta f / f_v,$$

где $\Delta f = f_r - f_v$.

Статические характеристики газовой чувствительности измерялись в течение времени, достаточного для достижения равновесного состояния.

На основании данных спектров поглощения были построены зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ ($h\nu$ — энергия фотона, α — коэффициент поглощения), по которым путем экстраполяции прямолинейных участков до пересечения с осью абсцисс были определены значения оптической ширины запрещенной зоны.

Химический состав полученных пленок диоксида олова рассчитывался на основании данных рентгенозаделционной спектроскопии.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что изменение условий получения приводит к значи-

Зависимость свойств пленок диоксида олова, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления от параметров технологического процесса

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Толщина, мкм	0,13	0,16	0,09	0,1	0,1
Скорость нанесения, нм/мин	6,5	9	4,5	4	1,4
Напряжение смещения, кВ	1	1,25	1,5	1,25	1
Содержание кислорода, %	10	10	20	10	20
Рабочий вакуум, Па	0,027	0,9	1	1	1,2
Химический состав	$\text{SnO}_{1,76}$	$\text{SnO}_{1,84}$	$\text{SnO}_{1,96}$	SnO_2	SnO_2
Оптическая ширина запрещенной зоны, эВ	2,7	2,6	3,1	3,0	3,2
Поверхностное сопротивление, МОм/см	1,5	4,2	8,9	14,4	12,2
Структура	а	п/к	п/к	п/к	п/к
Быстродействие, с	90	70	60	25	20
Чувствительность, $\cdot 10^{-6}$ (100 ppm)	4,64	23,1	28,5	35,3	45,2

Примечание: а — аморфные; п/к — поликристаллические.

тельному изменению свойств пленок. Это касается как структурных превращений, так оптических и газочувствительных свойств. Для выяснения причин, приводящих к такому результату, был проведен комплекс исследований, включающий изучение оптических и электрических свойств, морфологии поверхности пленок и их химического состава, структурные исследования.

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью РЭМ-анализа (TESLA BS-350) в режиме эмиссии вторичных электронов. Структурные исследования проводились на электронографе ЭМР-100 в режиме пропускания и отражения, а также на электронном микроскопе JEM-200CX.

Согласно данным РЭМ-анализа поликристаллические пленки диоксида олова характеризуются развитым поверхностным микрорельефом с размером неоднородностей 0,05—0,2 мкм. Уменьшение давления рабочей смеси в камере вызывает некоторый рост размеров неоднородностей, что может быть связано с увеличением скорости распыления. При рабочем вакууме 0,027 Па и скорости нанесения 6,5 нм/мин получались аморфные пленки. Для них наблюдалась более сильная зависимость размеров неоднородностей от давления: при давлении 0,05 Па они достигают размеров приблизительно 0,2—0,3 мкм. Газовые сенсоры на основе таких пленок характеризуются самой низкой чувствительностью и высоким быстродействием.

Для диоксида олова микроструктура сильно зависит от рабочего давления и скорости нанесения пленок. При давлениях меньше 0,05 Па получаются квазиаморфные пленки. Увеличение давления приводит к появлению структуры, состоящей из мелкодисперсных, беспорядочно ориентированных зерен, которой соответствует дифракционная картина в виде слегка размытых колец Дебая—Шерера. Возрастание давления до 0,9 Па приводит к появлению поликристаллической структуры, где средний размер зерен составляет 60—90 нм. Расшифровка электронограмм поликристаллических пленок, полученных при давлении более 1 Па, по-

казала, что они имеют в основном однофазный состав и соответствуют стехиометрической структуре SnO_2 . При уменьшении скорости распыления наблюдается некоторое различие в дифракционных картинах: изменяется соотношение интенсивностей различных колец вследствие образования аксиальной структуры, возникают текстурные максимумы на кольцах в виде ярких дужек, что говорит об увеличении числа ориентированно выраженных зерен и увеличении степени совершенства ориентированного роста.

Анализ результатов по электронной микроскопии позволил выявить некоторые закономерности строения пленок диоксида олова в зависимости от условий их получения. Метод реактивного ионно-плазменного распыления дает возможность получать аморфные поликристаллические и текстурированные пленки диоксида олова в широком диапазоне нестехиометрии. У поликристаллических пленок максимальные значения газовой чувствительности и быстродействия наблюдаются у стехиометрических пленок SnO_2 . Для поликристаллических пленок, представляющих смесь нескольких фаз диоксида олова, газочувствительные свойства выражены слабее, чем у стехиометрических пленок. Морфология поверхности пленок определяется такими параметрами технологического процесса, как скорость распыления и рабочее давление газа. Максимальная чувствительность наблюдается у пленок, размер неоднородностей поверхности которых составляет 0,05—0,1 мкм.

Влияние параметров процесса распыления на структуру тонких пленок диоксида олова было изучено посредством анализа рентгеновских спектров внутренних уровней элементов, входящих в состав пленок.

Элементный анализ состава поверхности пленок диоксида олова и изменение их электронного строения в зависимости от параметров процесса получения определялся методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) на электронном спектрометре ЭС2401 в вакууме 10^{-6} Па с использованием

монохроматического Mg k_{α} излучения (1253,6 эВ). Разрешающая способность спектрометра (Au, уровень $4f_{7/2}$) составляет 0,6 эВ. В качестве калибровочной линии использовалась 1s-линия углерода от паров вакуумных масел, оседающих на образец, с энергией связи $E_{\text{св}} = 284,6$ эВ.

Согласно феноменологической теории Гуденса [13] электронная структура соединений диоксида олова образуется в результате ковалентного взаимодействия 3d-оболочки олова с 2s- и 2p-оболочками кислорода. На основе этой модели можно интерпретировать формы РЭ-спектров и связать изменения в спектрах со структурными изменениями в пленках диоксида олова. На рис. 1 представлены спектры внутренних уровней олова ($3d_{5/2}, 3/2$) и кислорода (1s) для пленок с различной структурой. Анализ линий спин-дуплета Sn 3d для пленок, полученных при давлениях 0,9–1,2 Па показывает, что состав их практически однофазный, причем энергия связи пиков и их разность хорошо согласуются с литературными данными для поликристаллических образцов [14, 15]. Полуширина профилей РЭ-линий внутренних уровней олова для аморфных и поликристаллических пленок различается на 0,2–0,5 эВ и связана с изменением числа окружающих атомов кислорода и соответствующим изменением структуры валентных связей.

Нестехиометрические оксиды SnO_x ($1 < x < 2$) характеризуются постоянным координационным числом атома олова и изменением координационного числа атома кислорода. При увеличении координационного числа кислорода структура зоны проводимости усложняется за счет роста плотности d-состояний на дне зоны проводимости. Для нестехиометрических пленок диоксида олова наблюдается увеличение интенсивности пика с $E_{\text{св}}$

= 486,5 эВ и незначительный сдвиг $E_{\text{св}}$ дуплета Sn $3d_{5/2}, 3/2$ на 0,2–0,3 эВ в сторону меньших значений энергий связи по сравнению с поликристаллическими стехиометрическими пленками SnO_2 .

Профиль линии O1s SnO_2 раскладывается на три составляющих с энергиями связи $E_{\text{св}} = 530,8; 532,0; 533,3$ эВ, где первый пик соответствует мостиковым атомам кислорода, второй пик принадлежит концевым атомам кислорода и третий относится к кристаллизационной воде [16–17]. Перемещение центра тяжести полосы РЭ-спектров в сторону больших энергий при переходе от поликристаллических к аморфным пленкам свидетельствует о появлении значительного числа концевых атомов кислорода и возрастании количества химически связанный координационной связью воды в аморфных пленках. Для поликристаллических слоев в РЭ-спектрах уровня O1s пленок диоксида олова наблюдается интенсивный пик с $E_{\text{св}} \approx 530,8$ эВ. Это свидетельствует о преобладании мостиковых атомов кислорода, наличие которых характерно для более упорядоченной структуры. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными ИК исследований, которые показали, что для поликристаллических пленок диоксида олова, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления в ИК спектрах, не наблюдается полос, ответственных за присутствие воды в пленках.

Симметрия d-орбиталей определяет ряд свойств поверхности оксидов переходных металлов: ее кристаллографическую структуру, стабильность иона переходного металла в том или ином окисительном состоянии. Хемосорбцию на атоме или катионе переходного металла можно уподобить реакции комплекса, сопровождающейся увеличением числа лигандов, причем одним из лигандов будет адсорбированная молекула, а остальными — анионы (электроотрицательные атомы) кристаллической решетки. Во время адсорбции происходит увеличение координационного числа, при десорбции — его уменьшение [16–17].

Таким образом, из приведенных выше полученных результатов можно заключить, что газочувствительные свойства оксидов переходных металлов (и, в частности, диоксида олова) в значительной мере определяются состоянием, составом и структурой их поверхности. Поверхностные свойства, электронная структура и стехиометрия в значительной степени определяются параметрами технологического процесса формирования этих пленок.

Установка для исследования статических и динамических характеристик пьезорезонансного сенсора приведена на рис. 2. Исследуемый сенсор 3 (рис. 3) помещался в рабочую камеру 7 (рис. 2) и подключался к входу генератора 3, к выходу которого в свою очередь подключался частотомер 4, с помощью которого регистрировалось изменение частоты исследуемого сенсора. Необходимая температура в камере поддерживалась с помощью тер-

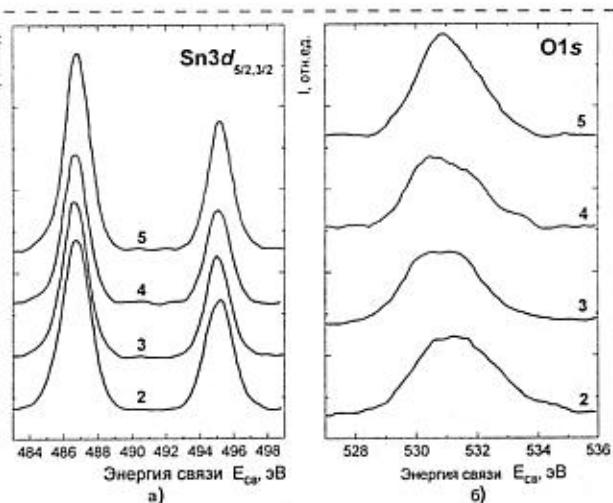


Рис. 1. Рентгеновские спектры тонких пленок диоксида олова:
а — Sn3d; б — O1s (кривые 2–5 соответствуют номерам образцов в таблице)

мостата 9. Для равномерного распределения паров исследуемых газов по рабочей камере 7 использовался вентилятор 2. При замене сенсора камера предварительно продувалась сжатым воздухом 5. Концентрация паров соответствующего газа задавалась температурой в рабочей камере.

Результаты изучения свойств тонких пленок диоксида олова были использованы для создания пьезоэлектрического сенсора для регистрации паров летучих углеводородсодержащих жидкостей (метанола CH_3OH , этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Измерения проводились в диапазоне изменения концентраций 10–10 000 ppm. На рис. 4 представлены переходные характеристики пьезоэлектрического сенсора (опорная частота 2181 кГц) на основе пленок диоксида олова (образец № 5) с загрузкой чувствительным слоем 14 кГц. На рисунке видно, что для всех трех газов имеет место практическая линейная зависимость изменения частоты пьезорезонансного датчика от концентрации газа в исследуемом диапазоне. К сожалению, нельзя говорить о селективности сенсора на основе тонких пленок диоксида олова по отношению к данным газам при нормальной температуре. При смешивании газов наблюдаемый отклик представлял собой усредненное значение изменения частоты для этих газов при заданной концентрации, причем это значение в основном опре-

делялось атомным весом исследуемых газов, что хорошо согласуется с масс-чувствительным принципом работы пьезорезонансных сенсоров.

На рис. 5 представлены кинетические кривые адсорбции этанола пленками диоксида олова, полученными при разных условиях нанесения. На графике выделены три основные области: I — область адсорбции, II — область установившегося режима, когда для данной концентрации не происходит изменения частоты резонатора, III — об-

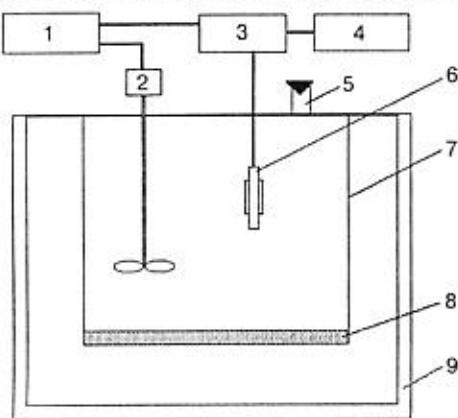


Рис. 2. Схема установки для изучения характеристик пьезорезонансного сенсора:

1 — источник питания; 2 — вентилятор; 3 — генератор; 4 — частотомер; 5 — система продувки камеры сжатым воздухом; 6 — пьезорезонансный сенсор; 7 — рабочая камера; 8 — водный раствор аммиака; 9 — терmostat

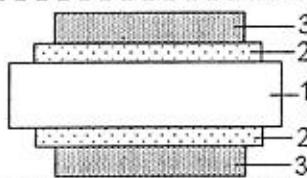


Рис. 3. Структура пьезорезонансного сенсора:
1 — кристалл кварца; 2 — Ag-электроды; 3 — SnO_2 пленка

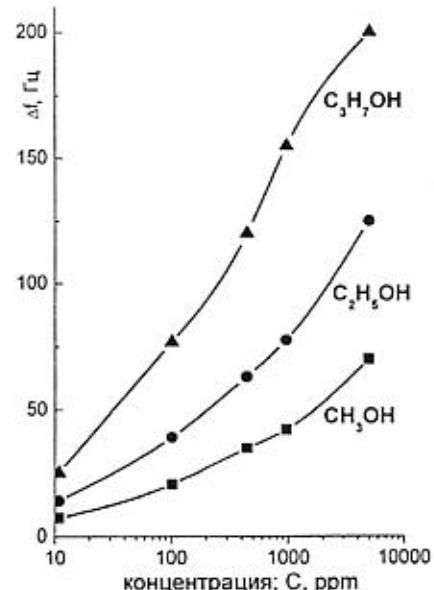


Рис. 4. Переходные характеристики сенсора на основе пленок диоксида олова (образец № 5) для различных паров

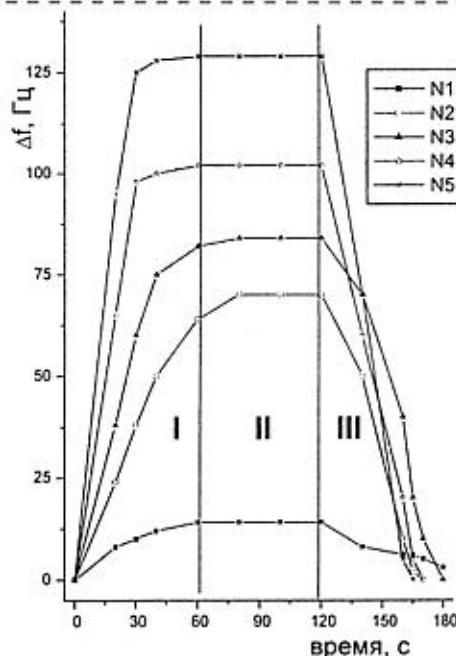


Рис. 5. Кинетические характеристики сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова. Кривые № 1—№ 5 соответствуют образцам пленок (1—5), приведенным в таблице (опорная частота резонаторов 2181 кГц; концентрация этанола 1000 ppm)

ласть десорбции. На рисунке видно, что наилучшими газочувствительными свойствами обладают поликристаллические стехиометрические пленки диоксида олова (образцы № 4 и № 5). Быстродействие (время достижения установившегося режима) составляет для них менее 30 с. Оптимизация условий нанесения пленок диоксида олова позволила увеличить быстродействие и чувствительность полученных сенсоров по сравнению с известными литературными данными [9–10].

Список литературы

1. Lucklum R., Hauptmann P. The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 70. P. 30–36.
2. Bocker P., Horner G., Rosler S. Monolithic sensor array based on a quartz microbalance transducer with enhanced sensitivity for monitoring agricultural emissions // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 70. P. 37–42.
3. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
4. Ruhland B., Becker Th., Moller G. Gas-kinetic interaction of nitrous oxides with SnO_2 surfaces // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 50. N 1. P. 85–94.
5. Rantala T., Lantto V., Rantala T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 47. N 1–3. P. 59–64.
6. Olvera M. L., Asomoza R. SnO_2 and $\text{SnO}_2:\text{Pt}$ thin films used as gas sensor // Sensors and Actuators B. 1997. Vol. 45. N 1. P. 49–53.
7. Romano-Rodriguez A., Morante J. R., Dieguez A., Sangaletti L. Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors // Sensors and Actuators B. 1997. Vol. 44. N 1–3. P. 268–274.
8. Lazarova V., Spasov L. Quartz resonator with SnO_2 thin film as acoustic gas sensor NH_3 // Vacuum. 1996. Vol. 47. N 12. P. 1423–1425.
9. Gong H., Wang Y. J., Teo S. C., Huang L. Interaction between thin film tin oxide gas sensor and five organic vaporous // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 54. N 3. P. 232–235.
10. Varghese O. K., Malhotra L. K. Electrode sample capacitance effect on ethanol sensitivity nano-grained SnO_2 thin films // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 53. N 1–2. P. 19–23.
11. Ges I. A., Budkevich B. A. Piezoelectric hydrogen sensor on the base of $\text{WO}_3:\text{Pd}$ films // Proceeding of Joint Meeting of the 13-th EFTF and IEEE International FCS. 13–16 April 1999, Besanon, France. 1999. Vol. 2. P. 1070–1073.
12. Будкевич Б. А., Гесь И. А. Пьезорезонансный сенсор водорода на основе модифицированных пленок триоксида вольфрама // Вестн НАН Беларуси, сер. физ.-техн. науки. 2000. № 1. С. 64–67.
13. Goodenough J. B. Metallic oxides // Progr. Solid State Chem. 1971. Vol. 15. P. 145–399.
14. Нефедов В. И. Рентгенэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия. 1984. 256 с.
15. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Eden Prairie. 1978. 290 p.
16. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия. 1981. 288 с.
17. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные процессы в адсорбции и катализе. М.: Наука. 1979. 306 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 658.51 + 621.3

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"

ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

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

На пути к успеху создателям изделий микросистемной техники пришлось преодолеть целый ряд сложных технических задач и технологических противоречий.

Так, например, в ранних проектах предлагалось вначале изготавливать КМОП БИС управления, а затем механизмы микромеханотроники. Однако алюминий, используемый в слоях металлизации КМОП СБИС, не выдерживал высокой температуры процессов отжига поликремниевых механических конструкций. Использование же вольфрамовых соединений, требующих еще более высоких температур для ведения технологических процессов, приводило к изменениям профилей легирования и другим термодинамическим деградационным процессам в полупроводниковых структурах КМОП-схем.

Тупиковым оказался и путь изготовления структур МЭМС на поверхности кристалла кремния перед изготовлением в его объеме КМОП-схем. Казалось, это позволит обойти "тепловые" проблемы, но вслед за ними возникли проблемы "топологические". Чертежование различных структурных слоев в КМОП-схемах и необходимость проведения многочисленных технологических операций по их формированию (литография, травление, окисление и др.) существенно ограничивались наличием на поверхности кристалла затеняющих структур МЭМС.

ласть десорбции. На рисунке видно, что наилучшими газочувствительными свойствами обладают поликристаллические стехиометрические пленки диоксида олова (образцы № 4 и № 5). Быстродействие (время достижения установившегося режима) составляет для них менее 30 с. Оптимизация условий нанесения пленок диоксида олова позволила увеличить быстродействие и чувствительность полученных сенсоров по сравнению с известными литературными данными [9–10].

Список литературы

1. Lucklum R., Hauptmann P. The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 70. P. 30–36.
2. Bocker P., Horner G., Rosler S. Monolithic sensor array based on a quartz microbalance transducer with enhanced sensitivity for monitoring agricultural emissions // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 70. P. 37–42.
3. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
4. Ruhland B., Becker Th., Moller G. Gas-kinetic interaction of nitrous oxides with SnO_2 surfaces // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 50. N 1. P. 85–94.
5. Rantala T., Lantto V., Rantala T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 47. N 1–3. P. 59–64.
6. Olvera M. L., Asomoza R. SnO_2 and $\text{SnO}_2:\text{Pt}$ thin films used as gas sensor // Sensors and Actuators B. 1997. Vol. 45. N 1. P. 49–53.
7. Romano-Rodriguez A., Morante J. R., Dieguez A., Sangaletti L. Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors // Sensors and Actuators B. 1997. Vol. 44. N 1–3. P. 268–274.
8. Lazarova V., Spasov L. Quartz resonator with SnO_2 thin film as acoustic gas sensor NH_3 // Vacuum. 1996. Vol. 47. N 12. P. 1423–1425.
9. Gong H., Wang Y. J., Teo S. C., Huang L. Interaction between thin film tin oxide gas sensor and five organic vaporous // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 54. N 3. P. 232–235.
10. Varghese O. K., Malhotra L. K. Electrode sample capacitance effect on ethanol sensitivity nano-grained SnO_2 thin films // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 53. N 1–2. P. 19–23.
11. Ges I. A., Budkevich B. A. Piezoelectric hydrogen sensor on the base of $\text{WO}_3:\text{Pd}$ films // Proceeding of Joint Meeting of the 13-th EFTF and IEEE International FCS. 13–16 April 1999, Besanon, France. 1999. Vol. 2. P. 1070–1073.
12. Будкевич Б. А., Гесь И. А. Пьезорезонансный сенсор водорода на основе модифицированных пленок триоксида вольфрама // Вестн НАН Беларуси, сер. физ.-техн. науки. 2000. № 1. С. 64–67.
13. Goodenough J. B. Metallic oxides // Progr. Solid State Chem. 1971. Vol. 15. P. 145–399.
14. Нефедов В. И. Рентгенэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия. 1984. 256 с.
15. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Eden Prairie. 1978. 290 p.
16. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия. 1981. 288 с.
17. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные процессы в адсорбции и катализе. М.: Наука. 1979. 306 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 658.51 + 621.3

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"

ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

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

На пути к успеху создателям изделий микросистемной техники пришлось преодолеть целый ряд сложных технических задач и технологических противоречий.

Так, например, в ранних проектах предлагалось вначале изготавливать КМОП БИС управления, а затем механизмы микромеханотроники. Однако алюминий, используемый в слоях металлизации КМОП СБИС, не выдерживал высокой температуры процессов отжига поликремниевых механических конструкций. Использование же вольфрамовых соединений, требующих еще более высоких температур для ведения технологических процессов, приводило к изменениям профилей легирования и другим термодинамическим деградационным процессам в полупроводниковых структурах КМОП-схем.

Тупиковым оказался и путь изготовления структур МЭМС на поверхности кристалла кремния перед изготовлением в его объеме КМОП-схем. Казалось, это позволит обойти "тепловые" проблемы, но вслед за ними возникли проблемы "топологические". Чертежование различных структурных слоев в КМОП-схемах и необходимость проведения многочисленных технологических операций по их формированию (литография, травление, окисление и др.) существенно ограничивались наличием на поверхности кристалла затеняющих структур МЭМС.

Тем не менее материалы и компромиссные технологические решения были найдены. Самый простой из них — уменьшение доли поликремния при изготовлении механических структур и его замена на многослойные структуры типа "алюминий/кремний", диоксиды, полимеры и др.

Своего рода революцией в технологии изготовления изделий микросистемной техники стала разработанная фирмой SNL интегрированная МЭМС-технология (IMEMS), которая предполагает формирование механических устройств в углублении (канавке) поликремниевого слоя до изготовления КМОП СБИС управления (КМОП/МЭМС).

Как показано на рис. 1, в кремниевой подложке вначале формируется канавка глубиной 12 мкм. С помощью специальных методов фотолитографии в ее объеме и на поверхности (жертвенном слое) формируются поликремниевые механические устройства.

Канавка заполняется диоксидом кремния, а затем слой выравнивается относительно поверхности кремниевой подложки методом химико-механической полировки. Выполняются все необходимые операции для формирования микроэлектромеханического устройства. С этого момента начинается базовый процесс формирования структур микросистемы в целом.

Очевидно, что одной из последних технологических операций при создании микросистемы является формирование электрических соединений между схемой управления и механическими устройствами исполнения. В слое диоксида кремния, который изолирует механические устройства, сформированные в канавке, протравливаются зоны (до слоев металлизации) для выполнения межсоедине-

ний. Так завершается формирование многофункциональной микросистемы в едином кристалле.

Таким образом, в IMEMS-технологии реализуются многочисленные преимущества микроэлектроники. Использование поликремния, как одного из ее структурных материалов, позволяет реализовать его превосходные механические свойства. Структуры из поликремния имеют высокую механическую прочность (выдерживают внешнее воздействие силой 2...3 ГПа, для сравнения — у стали 200 МПа...1 ГПа) и чрезвычайно гибки (максимальное напряжение на перелом ~0,5 %).

Изначальное изготовление на его основе устройств МЭМС исключает влияние высокой температуры операции отжига на полупроводниковые структуры КМОП СБИС. Все используемые технологические процессы изготовления микросистемы унифицированы, что позволяет совмещать технологию МЭМС со всеми базовыми технологическими процессами изготовления микросхем управления (КМОП, биполярным, БИКМОП, КМОП/КНС, КМОП/КНИ, процессами в группе материалов A_3B_5 и др.).

Актуально выполнение микросистем на основе субмикронных технологий микроэлектроники. На начальном этапе этому существенно будет способствовать модульный подход поциальному (поэтапному, независимому) формированию в едином кристалле многоуровневых микросистем — от одного до пяти уровней, включая подложку, слой формирования электронной схемы, и два—три поликремниевых механических слоя (рис. 2, см. четвертую сторону обложки).

В трех первых слоях поликремния, заполняющих канавку, выполняются микроэлектромехани-

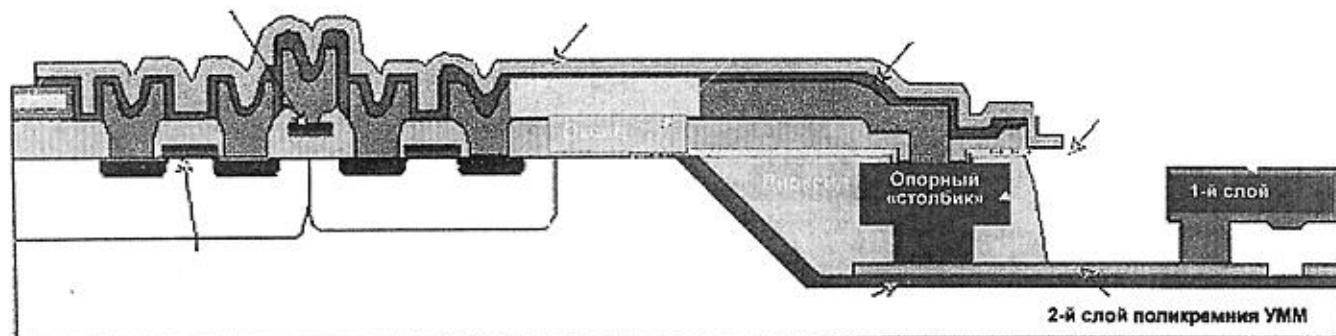


Рис. 1. Технологический срез субмикронной КМОП/МЭМС микросистемы. На одном кристалле выполнены КМОП СБИС управления и микроэлектромеханизмы

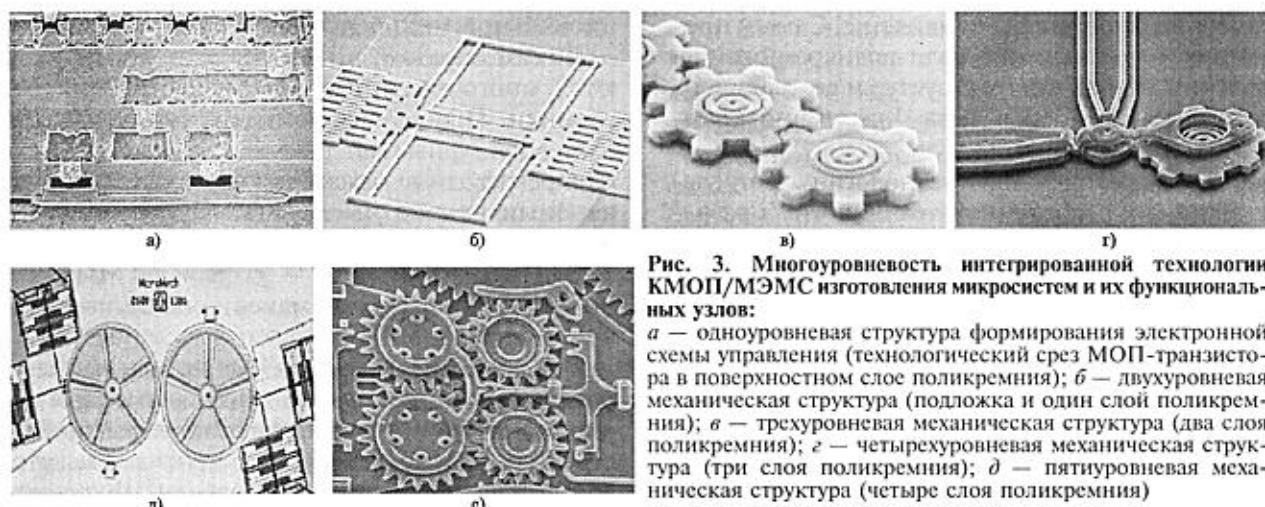


Рис. 3. Многоуровневость интегрированной технологии КМОП/МЭМС изготовления микросистем и их функциональных узлов:

a — одноуровневая структура формирования электронной схемы управления (технологический срез МОП-транзистора в поверхностном слое поликремния); *b* — двухуровневая механическая структура (подложка и один слой поликремния); *c* — трехуровневая механическая структура (два слоя поликремния); *d* — четырехуровневая механическая структура (три слоя поликремния); *e* — пятиуровневая механическая структура (четыре слоя поликремния)

ческие узлы. Четвертый, поверхностный слой поликремния (сформированный после поверхностной обработки структуры), используется в едином технологическом процессе для формирования структур КМОП СБИС с минимальным размером элементов 1,25 мкм (на пластинах диаметром 120 мм и более). Число операций фотолитографий в технологическом процессе изготовления таких микросистем достигает 10 и более.

На рис. 3, *a* показана микросистема, выполненная по технологии IMEMS (КМОП/МЭМС), объединяющая трехосный сбалансированный акселерометр и электронную схему управления фирмы BSAC (Berkely Sensor and Actuator Center, США). Микросистема работает в автономном режиме самокоррекции погрешностей, смены диапазонов измерений, цифровой обработки информации.

К наиболее распространенным типам изделий микросистемной техники, выполненным по технологии IMEMS и выполняющим функции акселерометров (датчиков ускорений), относятся, например: ADXL50, ADXL150, ADXL250 фирмы An-

log Devices (США) и XMMS40GWB фирмы MOTOROLA Inc. (США).

Интегрированные технологии формирования многослойных поликремниевых микросистем фирмы SNL на основе КМОП/МЭМС-структур в нормативной документации и технической литературе идентифицируют также по аббревиатурам SUMMiT и SUMMiT-V (Sandia Ultra-planar Multi-level MEMS Technology) для микросистем с числом уровней, соответственно, до четырех (включительно) и пять.

На рис. 4 (см. четвертую сторону обложки) представлены иллюстрации уровня микроминиатюризации фрагментов и узлов механизмов микросистем в масштабе размеров пылевого клеща.

Авторы выражают благодарность Ю. С. Негиной за помощь, оказанную при подготовке материалов статьи.

Список литературы

1. <http://www.mdl/sandia/gov/>
2. Мальцев П. П., Телец В. А., Никифоров А. Ю. Технологии и изделия микроэлектромеханики // Микросистемная техника. 2001. № 10. С. 18–24.

УДК 543.257.1

А. Г. Ахметшин, канд. хим. наук,
А. Г. Ахметшина*, канд. техн. наук,
О. П. Приймак, А. С. Токарский*, В. Р. Гевко,
Тернопольский государственный педагогический
университет им. В. Гнатюка,
* Тернопольский государственный технический
университет им. И. Пулюя

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА МОЛОКА НА ОСНОВЕ МНОГОФАКТОРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В целях обнаружения фальсификации молока предложен метод его анализа на базе мультиэлектродной системы. Для обработки результатов решали систему уравнений регрессии, полученную с помощью многофакторного планирования эксперимента на двух уровнях. Использовались электроды с низкой селективностью. Метод позволяет установить факт фальсификации молока и предположить способ его осуществления.

Проблема контроля качества молока на современном рынке является актуальной и трудноразрешимой. Методы контроля, противостоящие фальсификаторам, должны характеризоваться экспрессностью, точностью и надежностью. Используемые методы химического и физико-химического анализа часто отвечают двум последним требованиям, но являются длительными и трудоемкими. Основными достоинствами ионселективной потенциометрии являются экспрессность определения и простота пробоподготовки. Во многих работах по анализу водных мультиционных растворов показана возможность использования с этой целью мультисенсорной системы [1—5]. Работ по использованию ионометрических методов для анализа молока значительно меньше [6, 7].

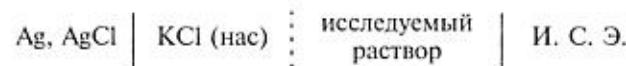
Здесь для анализа молока использована четырехэлектродная система, предварительно проверенная и откалиброванная с помощью четырехфакторного планирования эксперимента на четырехкатионных искусственных смесях.

Экспериментальная часть

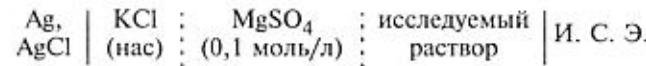
Для приготовления растворов использовали сошли марки "х. ч." или "ч. д. а.". Мембранные калиевые электроды готовили из лицензо-18-краун-6 ("ч."), тетрагидрофурана ("х. ч."), поливинилхлорида марки С-70 и дибутилфталата ("ч."). Серии соответствующих растворов для планирования эксперимента и для всех других ионометрических измерений

готовили разбавлением исходных одномолярных растворов дистиллированной водой.

Для потенциометрических измерений использовали pH-метр милливольтметр pH-150. Электрохимическая ячейка может быть представлена следующей схемой:



При работе с калийселективным электродом электрохимическая ячейка включала промежуточный солевой раствор, агар-агаровый мостик на основе электролита того же состава, который соединял его с исследуемым раствором:



Стандартный хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М4 входит в комплект прибора. Натриевый стеклянный электрод с твердым внутренним контактом (код 110), калиевый и кальциевый пленочные электроды с мембраной, нанесенной на графит, изготовлены НТК "Потенциал" Санкт-Петербургского университета. Из большого числа магнийселективных электродов, серийно изготавливавшихся в Советском Союзе в 1980 г., были отобраны несколько, не потерявших чувствительность к ионам магния. Для работы использовали лучший из них по воспроизводимости и по соответствии крутизны электродной функции нернштейновской зависимости.

Анализ катионных смесей базируется на следующем.

Согласно уравнению Никольского, в растворе, в котором потенциал-определяющие ионы присутствуют вместе с мешающими,

$$E_i = E_i^0 + S \lg \left(C_i + \sum_{j=1}^{j=n} K_{ij} C_j^{Z_i/Z_j} \right). \quad (1)$$

Для решения поставленных задач желательно ввести новую функцию

$$Y = \frac{E_i^0 - E_i}{S} = -\lg \left(C_i + \sum_{j=1}^{j=n} K_{ij} C_j^{Z_i/Z_j} \right), \quad (2)$$

где E_i — электродвижущая сила исследуемой ячейки; E_i^0 — константа ячейки; S — предлогарифмический коэффициент; K_{ij} — коэффициент селективности i -го электрода по отношению к j -му катиону; Z — заряд иона; i и j — индексы, относящиеся соответственно к первичному и мешающему иону.

Эксперимент в четырехэлектродной четырехкомпонентной системе поставлен так, что мешающие для данного электрода ионы являются потен-

циал-определяющими для какого-то другого электрода системы. Исходя из уравнения (1) и используя функцию Y , получаем сеть зависимостей

$$Y_i = f(pC_i + \sum K_{ij}pC_j), \quad i = \text{Ca(K, Na, Mg)}; \\ j = \text{то же, но без } i. \quad (3)$$

Экспериментально определить коэффициенты K_{ij} для такой системы достаточно сложно, особенно когда селективность электродов, как в нашем случае, не очень высока. Однако, используя метод четырехфакторного планирования, когда действие всех используемых факторов может быть определено одновременно [8], можно получить функциональную зависимость Y_i от показателей концентраций ионов в виде уравнений регрессии типа

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + \\ + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + \\ + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{134}x_1x_3x_4 + \\ + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4. \quad (4)$$

При планировании факторами влияния выступают показатели концентраций ионов (в данной работе Ca^{2+} , K^+ , Na^+ и Mg^{2+}). Чтобы определить их влияние на электродный отклик, необходимо выполнить такое число экспериментов, сколько факторов встречается на разных уровнях, т. е. где ионы комбинируются при разных концентрациях. В простейшем случае каждый фактор встречается на двух уровнях. При полном двухуровневом факторном эксперименте, когда встречаются все возможные комбинации уровней, их число равно 2^N , где N — число факторов. Уровни (показатели концентраций) для разных ионов выбраны так, чтобы в анализируемых растворах показатели концентраций этих ионов находились между уровнями. Верхний и нижний уровни обозначаются соответственно pC_+ и pC_- . Однако при расчетах вместо показателей используется безразмерная кодовая величина x [см. уравнение (4)], определяемая как

$$x = \frac{pC - p\bar{C}}{(pC_+ - pC_-)/2}, \quad (5)$$

где $p\bar{C} = (pC_+ - pC_-)/2$. На верхнем уровне $x = +1$ и на нижнем $x = -1$.

При четырехфакторном планировании необходимо приготовить 16 растворов. Измеряя ЭДС гальванической цепи, составленной согласно показанной выше схеме, определяем Y расчетным путем по уравнению (2) или графически по калибровочным зависимостям E_i от pC_i . Последние получают, используя стандартные растворы соответствующего катиона. В идеальном случае, когда отсутствуют влияющие катионы,

$$Y_i = pC_i.$$

Величину Y для водородного стеклянного электрода измеряли непосредственно по откалиброванному pH-метру. Табл. 1 представляет собой полную

матрицу планирования эксперимента и используется для приготовления растворов и для расчета коэффициентов b в уравнениях регрессии по известной методике [8, 9].

Для четырехэлектродной системы уравнение регрессии получено для каждого электрода. После оценки значимости коэффициентов (незначимые опускаются), образуется система четырех регрессионных уравнений с четырьмя неизвестными (x_{Na} , x_{K} , x_{Ca} , x_{Mg}), решаемая в зависимости от сложности на калькуляторе или компьютере.

Анализ полученных результатов с целью определить характеристики селективности электродов проводили графически. Суть предложенного метода состоит в следующем. Для каждого электрода строится зависимость функции Y от уровня влияния ионов. Под уровнем влияния понимают число влияющих ионов, которые находятся в растворе на верхнем факторном уровне. Нулевой уровень характеризует такое состояние системы, когда концентрации всех влияющих ионов минимальны (pC_+). При увеличении концентрации одного из влияющих ионов до максимальной концентрации (pC_-) система переходит на первый уровень влияния. Поскольку в четырехкатионной системе для каждого электрода имеются три влияющих иона, то соответственно будут и три пути перехода с нулевого уровня на первый. Число состояний системы q при данном уровне влияния m связано с числом влияющих ионов n в этой системе следующим соотношением:

$$q = \frac{n!}{(n-m)!m!}.$$

Концентрация первичного для данного электрода иона также двухуровневая, поэтому для каждого электрода получается две серии кривых рас-

Таблица 1
Матрица планирования эксперимента 2^4 и схема размещения параметров оптимизации электродов Y для расчета коэффициентов в уравнениях регрессии ($i = \text{Ca, K, Na, Mg}$)

№ раствора	Кодовая величина уровней (x)				$Y_{i,n}$
	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	
1	-1	-1	-1	-1	$Y_{i,1}$
2	+1	-1	-1	-1	$Y_{i,2}$
3	-1	+1	-1	-1	$Y_{i,3}$
4	+1	+1	-1	-1	$Y_{i,4}$
5	-1	-1	+1	-1	$Y_{i,5}$
6	+1	-1	+1	-1	$Y_{i,6}$
7	-1	+1	+1	-1	$Y_{i,7}$
8	+1	+1	+1	-1	$Y_{i,8}$
9	-1	-1	-1	+1	$Y_{i,9}$
10	+1	-1	-1	+1	$Y_{i,10}$
11	-1	+1	-1	+1	$Y_{i,11}$
12	+1	+1	-1	+1	$Y_{i,12}$
13	-1	-1	+1	+1	$Y_{i,13}$
14	+1	-1	+1	+1	$Y_{i,14}$
15	-1	+1	+1	+1	$Y_{i,15}$
16	+1	+1	+1	+1	$Y_{i,16}$

смотренных зависимостей Y от уровня влияния, которые выходят пучком из нулевого уровня и сходятся пучком в одной точке на третьем уровне. Чем сильнее расходится пучок на промежуточных уровнях влияния, тем меньше воспроизводимость прямой потенциометрии при работе с данным электродом в присутствии данных влияющих ионов. Смещение точки сходимости пучка зависимостей на третьем уровне влияния от горизонтали, проведенной через точку выхода пучка на нулевом уровне, дает характеристику точности такого измерения.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При планировании уровни факторов выбирались так, чтобы центр плана совпадал со средним значением содержания выбранных элементов в молоке согласно [9, 10]. Это следующие показатели концентраций ионов $p\text{Ca} = 1,98$; $p\text{K} = 1,42$; $p\text{Na} = 1,72$; $p\text{Mg} = 2,42$. Были поставлены три серии экспериментов с разными шагами варьирования ($\Delta pC = 0,3; 0,6; 1,2$).

Проблемная ситуация возникла при работе с магниевым электродом. На рис. 1 показана зависимость ЭДС гальванической ячейки с магниевым электродом от показателя концентрации ионов магния без посторонних электролитов. Несмотря на узкий интервал линейной зависимости электрод четко реагирует на изменение концентрации ионов магния. Однако в присутствии выбранных для эксперимента катионов поведение магниевого электрода совершенно меняется. Получены следующие уравнения регрессии для магниевого электрода во всех сериях опытов:

$$\begin{aligned} Y_{\text{Mg}} &= 0,738 + 0,195x_{\text{Ca}} + 0,028x_{\text{K}} + \\ &+ 0,038x_{\text{Na}} + 0,023x_{\text{Mg}} \quad (\Delta pC = 0,3); \\ Y_{\text{Mg}} &= 1,05 + 0,35x_{\text{Ca}} + 0,003x_{\text{K}} + \\ &+ 0,033x_{\text{Na}} + 0,025x_{\text{Mg}} \quad (\Delta pC = 0,6); \\ Y_{\text{Mg}} &= 0,8023 + 0,716x_{\text{Ca}} + 0,016x_{\text{K}} + \\ &+ 0,026x_{\text{Na}} + 0,104x_{\text{Mg}} \quad (\Delta pC = 1,2). \end{aligned}$$

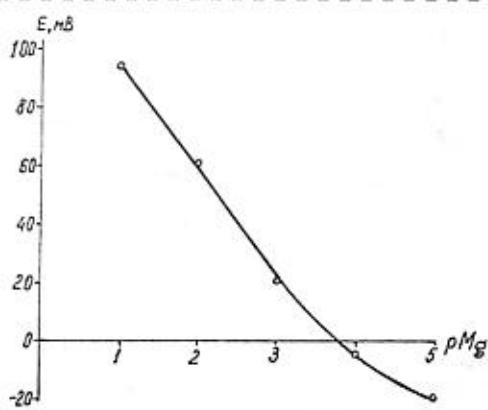


Рис. 1. Калибровочная кривая для магниевого электрода

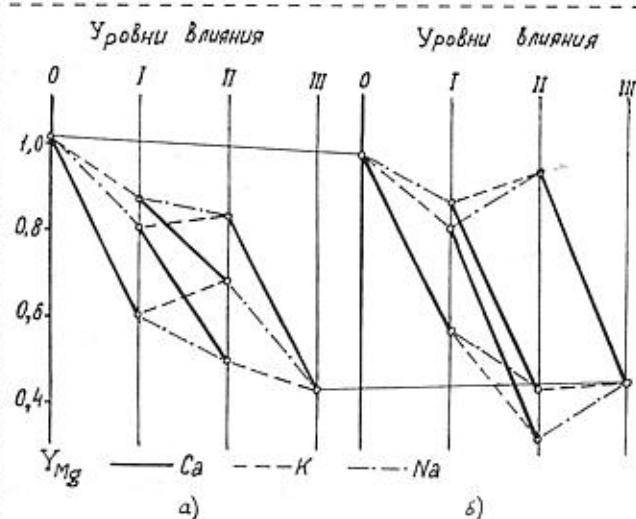


Рис. 2. Влияние катионов изучаемой системы на электродную функцию магниевого электрода:
а — $p\text{Mg} = 2,57$; б — $p\text{Mg} = 2,27$

Чтобы не усложнять, взяты упрощенные уравнения регрессии без учета межфакторного взаимодействия и значимости коэффициентов. Здесь четко прослеживается кальциевая функция магниевого электрода — наивысший коэффициент регрессии (подчеркнутый одной чертой), возрастающий пропорционально шагу варьирования (ΔpC). Магниевая функция (коэффициент подчеркнут двумя чертами) проявляется на грани значимости. На рис. 2 видно, что сильное влияние ионов кальция на электродную функцию магниевого электрода (Y_{Mg}) практически не зависит от действия остальных катионов. В отсутствие влияющих ионов или высокой селективности электрода эта величина должна быть равной показателю концентрации потенциал-определяющего иона. Верхний и нижний уровни при факторном планировании отвечают показателям концентрации ионов магния 2,77 и 2,57. В то же время отрезки, соединяющие Y_{Mg} при разных концентрациях ионов Mg^{2+} (рис. 2), фактически параллельны горизонтали. Из всего этого следует вывод: влияние посторонних ионов блокирует магниевую функцию данного электрода, который реагирует только на присутствие влияющих ионов (в основном ионов кальция). Это делает невозможным его использование для определения концентрации ионов магния, но полученные уравнения регрессии с Mg-электродом в общей системе уравнений позволяют внести коррекцию в результаты определения концентраций остальных ионов системы.

Данные рис. 3 позволяют дать характеристику работы остальных электродов системы. В порядке уменьшения селективности они образуют ряд $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na}$. О селективности судим по отклонению Y_i от pC_i (Δx). Для сравнения: $\Delta x_{\text{ср}}^{\text{Ca}} = 0,13$;

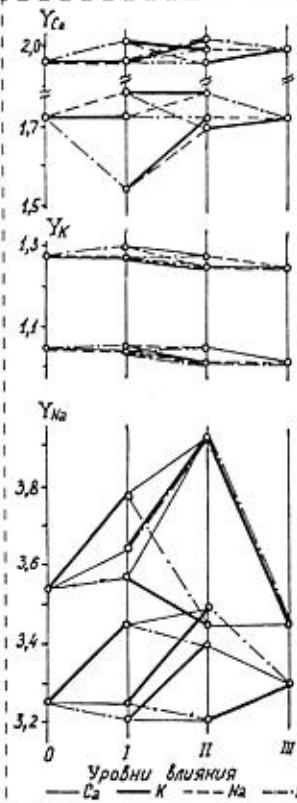


Рис. 3. Электродная функция кальциевого, калиевого и натриевого электродов системы в зависимости от концентрации влияющих ионов

циевого и калиевого электродов. Концентрация натрия, определенная таким образом, почти на два порядка меньше истинной. Это связано с влиянием ионов K^+ и Ca^{2+} (особенно первых, см. рис. 3). Характер такого влияния противоречит данным, полученным нами ранее при работе с тем же электродом [4]. Вероятно, объяснение надо искать в изменениях структуры мембранныго стекла, происходящих со временем.

Использование факторного эксперимента позволяет устранить систематическую ошибку во всех случаях, хотя при этом остается довольно значительное стандартное отклонение.

Таблица 2

Результаты определения катионов в искусственных смесях ($n = 8, P = 0,95$)

Катионы	Исходный pC	Прямая потенциометрия		После коррекции	
		Y_{Me}	S_0	pMe	S_0
Ca^{2+}	2,13 1,83	$1,98 \pm 0,02$ $1,71 \pm 0,07$	0,03 0,14	$2,13 \pm 0,03$ $1,82 \pm 0,09$	0,07 0,20
K^+	1,57 1,27	$1,27 \pm 0,01$ $1,04 \pm 0,01$	0,03 0,02	$1,56 \pm 0,02$ $1,27 \pm 0,02$	0,04 0,04
Na^+	1,87 1,57	$3,66 \pm 0,16$ $3,32 \pm 0,09$	0,35 0,21	$1,88 \pm 0,16$ $1,57 \pm 0,05$	0,36 0,10

Те же методы были использованы и для анализа молока (рис. 4). По литературным данным [10, 11], показатель концентрации Ca^{2+} в молоке составляет 1,84–2,11, K^+ — 1,38–1,45 и Na^+ — 1,57–1,87.

Концентрации Ca^{2+} и K^+ в анализируемом молоке, определенные предлагаемым методом (1 на рис. 4) ниже, чем по литературным данным, а концентрация ионов натрия попадает в указанные пределы. Такие результаты могли оказаться при анализе разведенного молока (молоко рыночное).

В последующих экспериментах молоко было подкислено с помощью молочной кислоты, а потом нейтрализовано до первоначального значения pH тремя разными способами: 1 — Na_2CO_3 ; 2 — эквимолярной смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 ; 3 — раствором KOH.

При подкислении (2 на рис. 4) увеличивается активность ионов кальция и калия. Для кальция объяснение состоит в переходе нерастворимых коллоидных форм кальция в виде средних цитратов и фосфатов в более растворимые кислые соли. Растворимость некоторых кислых солей калия также выше, чем средних. Сложнее объяснить понижение активности ионов натрия, хотя растворимость гидрокарбоната натрия значительно ниже растворимости его карбоната и гидрокарбоната калия.

При нейтрализации подкисленного молока четко прослеживается закономерность в изменении активности ионов натрия в зависимости от использованных оснований (3–5 на рис. 4). Самое большое ее возрастание происходит при использовании Na_2CO_3 , несущественное изменение — при действие KOH. В данном случае повышение активности

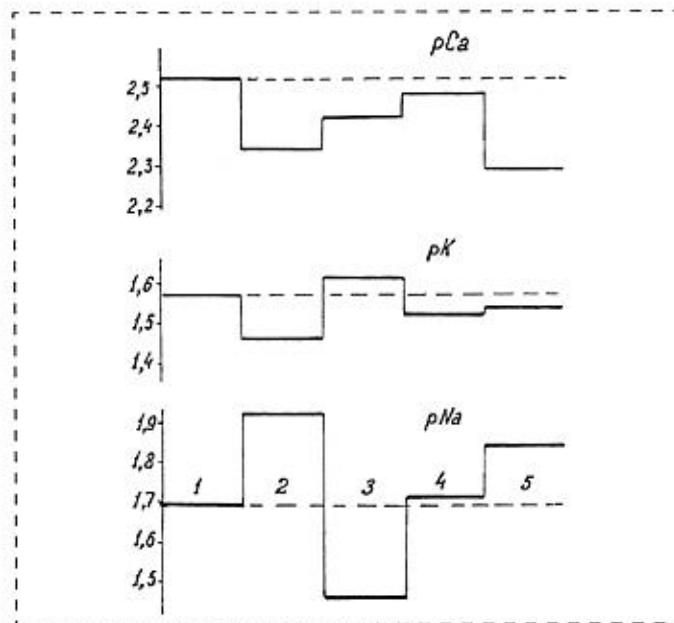


Рис. 4. Показатели концентраций макрокомпонентов в молоке: 1 — до подкисления; 2 — в подкисленном, 3–5 — в нейтрализованном основаниях: 3 — Na_2CO_3 ; 4 — $Na_2CO_3 + K_2CO_3$; 5 — KOH; S_0 ($n = 5, P = 0,95$) для pCa не превышает 0,03; для pK — 0,02, для pNa — 0,04

ионов натрия связано с теми же явлениями, что вызывают ее понижение при подкислении. Активность ионов калия в нейтрализованном молоке также изменяется в зависимости от использованного реагента. При нейтрализации Na_2CO_3 активность ионов калия понижается до таковой в необработанном молоке. При увеличении содержания калия в реагентах увеличивается и его активность в нейтрализате. Практически одинаковая величина pK при нейтрализации молока эквимолярною смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ и КОН также легко объяснима. При таких значениях pH нейтрализация идет с образованием гидрокарбонатов, а потому в обоих случаях вводится одинаковое число ионов калия. Изменение активности ионов кальция опять-таки происходит при нейтрализации в направлении, обратном подкислению. Однако нейтрализация гидроксидом калия этого эффекта не дает. Вероятно, основную роль в понижении активности ионов кальция играют карбонат-ионы.

Таким образом, молоко, нейтрализованное Na_2CO_3 , характеризуется повышенной по сравнению с нормальным молоком активностью ионов Na^+ , нейтрализованное $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ — повышенной активностью ионов K^+ , а нейтрализованное КОН — повышенной активностью ионов Ca^{2+} и K^+ и пониженной ионов Na^+ (см. рис. 4).

Подобный контроль качества молока будет особенно эффективным при анализе больших его количеств, когда основные показатели усреднены и

практически неизменны. Как видно из результатов работы, факт фальсификации и способ его осуществления легко выявляется.

Список литературы

1. Virtanen R. Analysis of multi-ionic solution with several ion-selective electrodes // Conference on ion-selective electrodes. Budapest, 1977. P. 589–595.
2. Ахметшин А., Коробчук В., Ахметшина А. Аналіз чотирьохкомпонентних суміші катіонів методом йоноселективної потенціометрії // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. 1996. 2/96. С. 51–58.
3. Ахметшин А., Барановський В., Ахметшина А., Коробчук В. Проблеми наочності і практичного використання чотирифакторного математичного планування в йоноселективній потенціометрії при аналізі води // Вісник Тернопільського державного технічного університету. 1997. Т. 2. Вип. 1. С. 62–69.
4. Akhmetshin A., Baranovsky V., Akhmetshina A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solution // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. T. 361. P. 282–284.
5. Власов Ю. Г., Ермоленко Ю. Е., Легин А. В., Мурзина Ю. Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 12–21.
6. Гурьев И. А., Гурьева З. М., Кузенкова Г. В. Определение нитрат-ионов ионометрическим методом разбавления // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 626–630.
7. Брушковский Л. П., Шидловская В. П. Ионометрический метод определения фальсификации молока содой или аммонийными соединениями // Молочная промышленность. 1996. № 1. С. 19–21.
8. Ахназарова С. Л., Кафаров Б. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа. 1979. 319 с.
9. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.
10. Schmidt D. G., Koops I. and Westerbeek D. Properties of artificial casein micelles // Neth. Milk Dairy. 1977. Vol. 31. P. 328–341.
11. Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность. 1984. 344 с.

УДК 621.315.592:546.28

В. П. Бокарев, канд. хим. наук, О. П. Гущин, В. Н. Макаревич,
А. Д. Просий, А. А. Трусов, Ч. П. Волк,
АООТ "НИИМЭ и МИКРОН"

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ Si и SiO_2 ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВУФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследованы процессы сухого травления Si и SiO_2 в SF_6 и C_2F_6 , происходящие при нормальной температуре и при атмосферном давлении под воздействием вакуумного ультрафиолетового излучения от дейтериевых ламп (длина волны 110–160 нм). Показано, что при данных условиях скорость травления может достигать 34 нм/мин, а сам процесс травления имеет анизотропный характер.

Известно, что воздействие вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) на химические среды приводит к многочисленным фотохимическим реакциям, которые можно использовать в технологии микроэлектроники в процессах

нанесения технологических слоев при низкой температуре, их травления и очистки поверхности [1]. Так, авторами работы [2] было показано, что УФ излучение в спектральном диапазоне 254 нм и менее способно инициировать

реакции фотолитического травления SiO_2 в газовых смесях, содержащих ClF_3 , F_2 либо Cl_2 . В работе [3] изучено фотолитическое травление поликристаллического кремния в атмосфере гексафторида серы под воздействием ВУФ излучения от дейтериевой лампы (D_2 -лампы).

Нами исследован процесс травления SiO_2 и Si в C_2F_6 и SF_6 при воздействии ВУФ излучения. Эксперименты проводились в герметичной реакционной камере, заполненной газовой смесью азота с гексафторэтаном либо аргона с гексафторидом серы, при нормальной температуре. Кремниевые пластины располагались на столике и подвергались ВУФ обработке в течение 1–10 мин. Источником ВУФ излучения служили

ионов натрия связано с теми же явлениями, что вызывают ее понижение при подкислении. Активность ионов калия в нейтрализованном молоке также изменяется в зависимости от использованного реагента. При нейтрализации Na_2CO_3 активность ионов калия понижается до таковой в необработанном молоке. При увеличении содержания калия в реагентах увеличивается и его активность в нейтрализате. Практически одинаковая величина pK при нейтрализации молока эквимолярною смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ и КОН также легко объяснима. При таких значениях pH нейтрализация идет с образованием гидрокарбонатов, а потому в обоих случаях вводится одинаковое число ионов калия. Изменение активности ионов кальция опять-таки происходит при нейтрализации в направлении, обратном подкислению. Однако нейтрализация гидроксидом калия этого эффекта не дает. Вероятно, основную роль в понижении активности ионов кальция играют карбонат-ионы.

Таким образом, молоко, нейтрализованное Na_2CO_3 , характеризуется повышенной по сравнению с нормальным молоком активностью ионов Na^+ , нейтрализованное $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ — повышенной активностью ионов K^+ , а нейтрализованное КОН — повышенной активностью ионов Ca^{2+} и K^+ и пониженной ионов Na^+ (см. рис. 4).

Подобный контроль качества молока будет особенно эффективным при анализе больших его количеств, когда основные показатели усреднены и

практически неизменны. Как видно из результатов работы, факт фальсификации и способ его осуществления легко выявляется.

Список литературы

1. Virtanen R. Analysis of multi-ionic solution with several ion-selective electrodes // Conference on ion-selective electrodes. Budapest, 1977. P. 589–595.
2. Ахметшин А., Коробчук В., Ахметшина А. Аналіз чотирьохкомпонентних суміші катіонів методом йоноселективної потенціометрії // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. 1996. 2/96. С. 51–58.
3. Ахметшин А., Барановський В., Ахметшина А., Коробчук В. Проблеми наочності і практичного використання чотирифакторного математичного планування в йоноселективній потенціометрії при аналізі води // Вісник Тернопільського державного технічного університету. 1997. Т. 2. Вип. 1. С. 62–69.
4. Akhmetshin A., Baranovsky V., Akhmetshina A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solution // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. T. 361. P. 282–284.
5. Власов Ю. Г., Ермоленко Ю. Е., Легин А. В., Мурзина Ю. Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 12–21.
6. Гурьев И. А., Гурьева З. М., Кузенкова Г. В. Определение нитрат-ионов ионометрическим методом разбавления // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 626–630.
7. Брушковский Л. П., Шидловская В. П. Ионометрический метод определения фальсификации молока содой или аммонийными соединениями // Молочная промышленность. 1996. № 1. С. 19–21.
8. Ахназарова С. Л., Кафаров Б. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа. 1979. 319 с.
9. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.
10. Schmidt D. G., Koops I. and Westerbeek D. Properties of artificial casein micelles // Neth. Milk Dairy. 1977. Vol. 31. P. 328–341.
11. Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность. 1984. 344 с.

УДК 621.315.592:546.28

В. П. Бокарев, канд. хим. наук, О. П. Гущин, В. Н. Макаревич,
А. Д. Просий, А. А. Трусов, Ч. П. Волк,
АООТ "НИИМЭ и МИКРОН"

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ Si и SiO_2 ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВУФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследованы процессы сухого травления Si и SiO_2 в SF_6 и C_2F_6 , происходящие при нормальной температуре и при атмосферном давлении под воздействием вакуумного ультрафиолетового излучения от дейтериевых ламп (длина волны 110–160 нм). Показано, что при данных условиях скорость травления может достигать 34 нм/мин, а сам процесс травления имеет анизотропный характер.

Известно, что воздействие вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) на химические среды приводит к многочисленным фотохимическим реакциям, которые можно использовать в технологии микроэлектроники в процессах

нанесения технологических слоев при низкой температуре, их травления и очистки поверхности [1]. Так, авторами работы [2] было показано, что УФ излучение в спектральном диапазоне 254 нм и менее способно инициировать

реакции фотолитического травления SiO_2 в газовых смесях, содержащих ClF_3 , F_2 либо Cl_2 . В работе [3] изучено фотолитическое травление поликристаллического кремния в атмосфере гексафторида серы под воздействием ВУФ излучения от дейтериевой лампы (D_2 -лампы).

Нами исследован процесс травления SiO_2 и Si в C_2F_6 и SF_6 при воздействии ВУФ излучения. Эксперименты проводились в герметичной реакционной камере, заполненной газовой смесью азота с гексафторэтаном либо аргона с гексафторидом серы, при нормальной температуре. Кремниевые пластины располагались на столике и подвергались ВУФ обработке в течение 1–10 мин. Источником ВУФ излучения служили

D₂-лампы с регулируемой мощностью в интервале от 50 до 450 Вт и длиной волны 110–160 нм. Поверхность пластины находилась в 1,5 мм от окна источника [4]. Эксперименты проводили на 100-миллиметровых кремниевых пластинах с термическим SiO₂ толщиной 300 нм и фоторезистовой маской на основе позитивного фотополимера S1813SP15. Кроме того, исследования проводили на кремниевых пластинах с термическим оксидом и жесткой маской из алюминия и кремниевых пластинах с фоторезистовой маской.

Вариант образцов с жесткой алюминиевой маской был выбран для получения более полной информации по анизотропии процесса травления SiO₂, так как ВУФ излучение приводит к деструкции фоторезистовых масок с образованием низкоплавких компонентов [5], что отражается на профиле травления. Для повышения стойкости фоторезистовой маски к ВУФ излучению предварительно проводилась его стабилизация ультрафиолетовым излучением от ртутной лампы ($\lambda = 290\text{--}360$ нм).

После проведения процесса фотолитического травления образцы анализировались методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также на профилометре. Проведенные на профилометре "Alpha-step 2000" (фирма Tencor Instruments) измерения показали, что ВУФ излучение в данном спектральном диапазоне позволяет прово-

дить травление диэлектрика при нормальной температуре. При этом скорость травления SiO₂ в смеси газов N₂—C₂F₆ составляла 6 нм/мин при нормальной температуре и давлении в камере, близком к атмосферному. Скорость травления SiO₂ в смеси газов Ar—SF₆ оказалась выше и составляла 34 нм/мин при травлении через алюминиевую маску и 15 нм/мин при травлении через фоторезистовую маску. Скорость травления Si в смеси газов Ar—SF₆ через фоторезистовую маску составляла 13 нм/мин.

Уменьшение скорости травления SiO₂ при травлении через фоторезистовую маску может объясняться различными причинами, например, гибелью части радикалов фтора из газовой фазы на поверхности фотополимера в результате реакций замещения или дополнительным полимерообразованием на поверхности SiO₂ за счет разлагающегося под воздействием ВУФ излучения фотополимера.

Процесс фотолитического травления может протекать по адсорбционному механизму, когда в травлении участвуют радикалы, образующиеся при фотолизе адсорбированных на поверхности травимого вещества молекул фторсодержащих газов. В этом случае травление участков поверхности, параллельных и перпендикулярных потоку ВУФ излучения, должно происходить с разными скоростями, т. е. анизотропно. Возможно и травление радикалами, возни-

кающими в результате фотолиза фторсодержащих газов в газовой фазе над поверхностью травимого вещества. В этом случае следует ожидать, что характер травления будет изотропным. Авторами работы [3] было показано, что скорость фотолитического травления поликремния зависит от скорости газового потока SF₆, т. е. фотовозбуждение молекул SF₆ происходит в газовой фазе, а не на поверхности поликремния. В таком случае травление SiO₂ должно протекать изотропно.

Однако проведенное нами РЭМ-исследование профиля травления SiO₂ через алюминиевую маску показало, что процесс фотолитического травления происходит анизотропно (рис. 1, 2).

Анизотропно протекает и процесс фотолитического травления монокристаллического кремния (рис. 3). Однако в данном случае профиль травления — наклонный в соответствии с профилем фотополимерной маски, деструктирующей под воздействием ВУФ излучения.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные по фотолитическому травлению кремния и двуокиси кремния свидетельствуют в пользу адсорбционного механизма фотолитического травления в SF₆.

Так как исследованный процесс фотолитического травления происходит при нормальной температуре с заметной скоростью (34 нм/мин), то он может быть

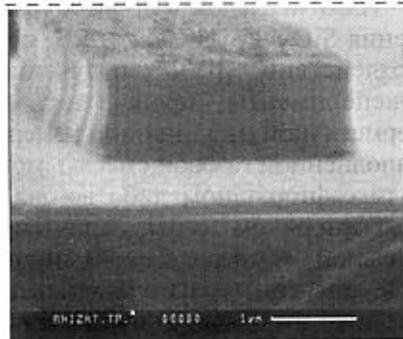


Рис. 1. РЭМ-снимок структуры Al/SiO₂/Si до ВУФ травления

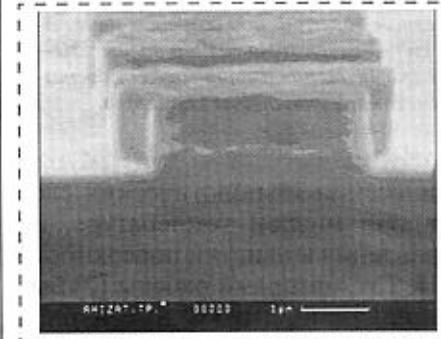


Рис. 2. РЭМ-снимок структуры Al/SiO₂/Si после ВУФ травления

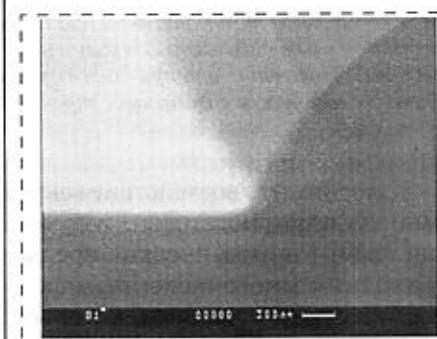


Рис. 3. РЭМ-снимок структуры ФРМ/Si после ВУФ травления

использован для очистки поверхности пластин от остаточного оксида в едином вакуумном цикле, например, с процессом вскрытия контактных окон. Кроме того, данный процесс может быть использован для пресцизионального травления поликремниевых затворов и подзатворного диэлектрика при изготовлении приборов с повышенной воспроизводимостью электрофизических параметров,

а также для глубокой очистки поверхности перед проведением технологических операций эпитаксии и нанесения технологических слоев в едином с ними вакуумном цикле.

Список литературы

- Бокарев В. П., Гущин О. П., Зайцев Н. А. // Сб. трудов I-й научно-технической конференции АООТ "НИИМЭ и Микрон". М.: МИКРОН-ПРИНТ, 1998. С. 189–191.
- Gray D. C., Butterbaugh J. W., Hiat C. F., Lawing A. S., Sawin H. H. // Electrochim. Soc. 1995. Vol. 142. N 11. P. 3859–3863.
- Selichi W., Sinjirou U., Norio N., Mikio T. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Pt. 2. Vol. 25. N 11. P. 881–884.
- Бокарев В. П., Вахрушев М. Ю., Гизатуллин М. Р., Гребеньков В. С., Попов А. П. // РАН. Приборы и техника эксперимента. 1993. № 3. С. 8.
- Бокарев В. П., Балыченко А. А., Вахрушев М. Ю., Гизатуллин М. Р., Гребеньков В. С., Попов А. П. // Электронная промышленность. 1993. № 4. С. 33–35.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 539.213.2:537.311.33/621.382

А. Ф. Хохлов, д-р физ.-мат. наук, И. А. Чучмай,
А. В. Ершов, канд. физ.-мат. наук,
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ*

Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) исследована периодичность многослойных наноструктур (МНС) $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$, полученных электроннолучевым испарением, которая подтверждена методом оже-спектроскопии. На профиле клина травления МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$ получена серия ступеней и террас, соответствующих числу периодов МНС, в то время как на поперечном сечении МНС $a\text{-Si/a-Ge}$ разрешимы слои, составляющие структуру. Измеренные с помощью ACM периоды МНС хорошо согласуются с данными малоугловой рентгеновской дифракции.

Введение

Активное изучение оптических и электрических свойств многослойных наноструктур (МНС) на основе аморфного кремния ведется многими исследовательскими группами, начиная с 1983 г., когда

они были впервые представлены Абелесом и Тьеджи [1]. Были отмечены очень интересные физические свойства аморфных МНС, которые по аналогии с кристаллическими сверхрешетками можно интерпретировать квантово-размерными эффектами, имеющими важное прикладное значение. На их основе уже создаются тонкопленочные транзисторы, светодиоды, солнечные элементы [2, 3]. Сильная зависимость свойств аморфных МНС от условий получения и параметров периодической структуры делает необходимыми структурные исследования для формирования МНС высокого качества, поскольку от этого зависит надежность выводов о поведении свойств этих структур при уменьшении толщины слоев.

Были использованы уникальные возможности метода атомно-силовой микроскопии (ACM) для исследования периодичности полученных нами аморфных многослойных наноструктур $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$. В данной статье демонстрируются новые возможности ACM, с помощью которых можно получать изображение периодической структуры и определять период МНС.

Методика эксперимента

Структуры $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$ с периодом от 6 до 22 нм и числом периодов от 6 до 14 были получены электроннолучевым испарением в вакууме [4]. Толщина слоев МНС контролировалась системой фотометрического контроля толщины косвенным методом. Образцы для структурных исследований формировались на подложках из ситалла (СТ-50), кристаллического кремния ($c\text{-Si}$) КЭФ-4,5 (100) и арсенида галлия GaAs (111) при температуре 150 °C.

Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе TopoMetrix® Accurex™ TMX-2100 в

* Работа выполнена при поддержке программы исследований CRDF Грант REC-001 и Минобразования РФ Грант № Т00-2.2-2272.

использован для очистки поверхности пластин от остаточного оксида в едином вакуумном цикле, например, с процессом вскрытия контактных окон. Кроме того, данный процесс может быть использован для пресцизионального травления поликремниевых затворов и подзатворного диэлектрика при изготовлении приборов с повышенной воспроизводимостью электрофизических параметров,

а также для глубокой очистки поверхности перед проведением технологических операций эпитаксии и нанесения технологических слоев в едином с ними вакуумном цикле.

Список литературы

- Бокарев В. П., Гущин О. П., Зайцев Н. А. // Сб. трудов I-й научно-технической конференции АООТ "НИИМЭ и Микрон". М.: МИКРОН-ПРИНТ, 1998. С. 189–191.
- Gray D. C., Butterbaugh J. W., Hiat C. F., Lawing A. S., Sawin H. H. // Electrochim. Soc. 1995. Vol. 142. N 11. P. 3859–3863.
- Selichi W., Sinjirou U., Norio N., Mikio T. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Pt. 2. Vol. 25. N 11. P. 881–884.
- Бокарев В. П., Вахрушев М. Ю., Гизатуллин М. Р., Гребеньков В. С., Попов А. П. // РАН. Приборы и техника эксперимента. 1993. № 3. С. 8.
- Бокарев В. П., Балыченко А. А., Вахрушев М. Ю., Гизатуллин М. Р., Гребеньков В. С., Попов А. П. // Электронная промышленность. 1993. № 4. С. 33–35.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 539.213.2:537.311.33/621.382

А. Ф. Хохлов, д-р физ.-мат. наук, И. А. Чучмай,
А. В. Ершов, канд. физ.-мат. наук,
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ*

Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) исследована периодичность многослойныхnanoструктур (МНС) $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$, полученных электроннолучевым испарением, которая подтверждена методом оже-спектроскопии. На профиле клина травления МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$ получена серия ступеней и террас, соответствующих числу периодов МНС, в то время как на поперечном сечении МНС $a\text{-Si/a-Ge}$ разрешимы слои, составляющие структуру. Измеренные с помощью ACM периоды МНС хорошо согласуются с данными малоугловой рентгеновской дифракции.

Введение

Активное изучение оптических и электрических свойств многослойных наноструктур (МНС) на основе аморфного кремния ведется многими исследовательскими группами, начиная с 1983 г., когда

они были впервые представлены Абелесом и Тьеджи [1]. Были отмечены очень интересные физические свойства аморфных МНС, которые по аналогии с кристаллическими сверхрешетками можно интерпретировать квантово-размерными эффектами, имеющими важное прикладное значение. На их основе уже создаются тонкопленочные транзисторы, светодиоды, солнечные элементы [2, 3]. Сильная зависимость свойств аморфных МНС от условий получения и параметров периодической структуры делает необходимыми структурные исследования для формирования МНС высокого качества, поскольку от этого зависит надежность выводов о поведении свойств этих структур при уменьшении толщины слоев.

Были использованы уникальные возможности метода атомно-силовой микроскопии (ACM) для исследования периодичности полученных нами аморфных многослойных наноструктур $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$. В данной статье демонстрируются новые возможности ACM, с помощью которых можно получать изображение периодической структуры и определять период МНС.

Методика эксперимента

Структуры $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$ с периодом от 6 до 22 нм и числом периодов от 6 до 14 были получены электроннолучевым испарением в вакууме [4]. Толщина слоев МНС контролировалась системой фотометрического контроля толщины косвенным методом. Образцы для структурных исследований формировались на подложках из ситалла (СТ-50), кристаллического кремния ($c\text{-Si}$) КЭФ-4,5 (100) и арсенида галлия GaAs (111) при температуре 150 °C.

Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе TopoMetrix® Accurex™ TMX-2100 в

* Работа выполнена при поддержке программы исследований CRDF Грант REC-001 и Минобразования РФ Грант № Т00-2.2-2272.

контактном (*Contact Mode*) и бесконтактном (*Non-Contact Mode*) режимах топографии поверхности (*Topography*) и фазового контраста (*Z-Modulation*). Максимальная площадь сканирования составляла 100×100 мкм. Результаты обрабатывали с помощью пакета программ ТороМетрикс SPMLab. Измерения малоугловой рентгеновской дифракцией (МРД) проводились на линии излучения CuK α ($\lambda = 0,154$ нм), как это описано в [4]. Измерения методом оже-спектроскопии были выполнены на сверхвысоковакуумной установке Omicron UHV при начальном вакууме $6,9 \cdot 10^{-11}$ Па ($5,2 \cdot 10^{-11}$ Торр). В процессе измерения фиксировалась интенсивность оже-сигналов от атомов кремния (92 эВ), атомов кремния в ZrO $_x$ (8 эВ) и атомов циркония в ZrO $_x$ (147 эВ) в зависимости от времени травления структуры. Образец предварительно подвергался стандартной очистке для исследований в сверхвысоком вакууме.

Для получения изображения слоистой структуры МНС a-Si/ZrO $_x$ с помощью атомно-силового микроскопа в бесконтактном режиме был получен так называемый *клип травления*. Для получения клина травления образец МНС a-Si/ZrO $_x$ погружали в травитель на основе HNO $_3$, HF, CH $_3$ COOH и затем равномерно вытягивали с постоянной скоростью ~ 120 нм/мин до тех пор, пока часть пленки МНС полностью не растворялась. Скорость вытягивания образца из травителя подбиралась экспериментально такой, чтобы протяженность клина травления не превышала 100 мкм, что соответствует максимальному размеру скана. Предварительно была экспериментально оценена скорость травления толстых (~ 500 –700 нм) пленок a-Si и ZrO $_x$, которая составила приблизительно 40 нм/мин. Оптимизация процедуры подготовки образцов заключалась в получении достаточно протяженной области ступени травления, на которой можно было бы разрешить слоистую структуру.

Измерение толщины МНС проводилось по ступени, полученной во время роста, в контактном режиме ACM.

Поверхность скола (поперечного сечения) МНС a-Si/a-Ge исследовалась методами ACM в контактном и бесконтактном режимах сканирования. Для этих исследований структура формировалась на подложке GaAs (100), имеющей атомно-гладкий скол вдоль плоскости спайности (110). Сверху структуры напылялся толстый слой германия a-Ge толщиной $\sim 0,7$ мкм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показан профиль клина травления МНС a-Si/ZrO $_x$. На рисунке хорошо видна подложка, где структура полностью стравилась, а также серия ступеней и террас. Их число совпало с числом периодов МНС a-Si/ZrO $_x$ (14 периодов). Общая толщина структуры d (ACM) составила 87 нм и соответственно период d_r (ACM) ~ 6 нм. Это на-



Рис. 1. ACM-профиль клина травления многослойной наноструктуры a-Si/ZrO $_x$ (TMX-2100 Accirex, Non-Contact). На вставке показано схематическое изображение клина травления

ходится в хорошем согласии с периодом структуры, измеренным методом малоугловой рентгеновской дифракции (МРД) $d_r = 6,2$ нм. Подобная картина профиля клина травления с числом ступеней, равным числу периодов, наблюдалась для остальных наноструктур a-Si/ZrO $_x$. В таблице приведены значения общей толщины и периода структур a-Si/ZrO $_x$, определенные методом ACM. Здесь же для сравнения представлен период, измеренный методом МРД.

Клип травления МНС a-Si/ZrO $_x$ схематически показан на вставке рис. 1. Мы полагаем, что он не гладкий из-за различной латеральной скорости травления слоев a-Si и ZrO $_x$. По-видимому, скорость травления слоя a-Si выше, поэтому в результате его "вымывания" под действием травителя удаляется сразу пара слоев. Похожая картина профиля клина травления, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), наблюдалась для легированной a-Si:H n-p-n-p структуры [5]. ПЭМ-контраст авторами [5] был объяснен различными скоростями травления на границах слоев n-p и p-n в связи с избыточной концентрацией водорода на последних. Подобный механизм, по-видимому, имеет место в наших структурах и обусловлен структурной и/или химической неэквивалентностью границ раздела МНС a-Si/ZrO $_x$ в связи, например, с неравномерным распределением кислорода в слоях ZrO $_x$ [6] и различной степенью содержания кислорода на границах раздела a-Si-ZrO $_x$ и ZrO $_x$ -a-Si и, как следствие, различной стойкостью к травителю.

Периодичность сформированных МНС a-Si/ZrO $_x$ подтверждается электронной оже-спектроскопией. На рис. 2 представлен профиль композиционного состава по глубине МНС a-Si/ZrO $_x$ с периодом 6 нм в виде зависимости интенсивности оже-сигнала Si (92 эВ) и Zr в ZrO $_x$ (147 эВ) от времени травления структуры. На рисунке показаны три первых периода структуры. Видно, что интенсивности оже-сигналов от атомов Si и Zr периодично

Параметры МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$

№ образца	Структура	Число периодов	Прогноз		d (АСМ), нм	x	d_r (АСМ), нм	d_r (МРД), нм
			d_w , нм	d_b , нм				
1	$a\text{-Si/ZrO}_x$	14 + $a\text{-Si}$	3	3	87	≈ 1	6,0	6,2
2	$a\text{-Si/ZrO}_x$	14 + $a\text{-Si}$	4,0	7,9	173	1,014	12,1	13,2
3	$a\text{-Si/ZrO}_x$	7 + $a\text{-Si}$	5,4	6,4	116	1,318	15,7	15,3
4	$a\text{-Si/ZrO}_x$	9 + $a\text{-Si}$	5,0	17,0	186	1,091	20,0	21,7
5	$a\text{-Si/a-Ge}$	10 + $a\text{-Si}$	3,9	5,2	67	0,696	6,6	6,0
6	$a\text{-Si/a-Ge}$	6 + $a\text{-Si}$	3,9	5,2	59	1,014	9,1	7,2

Примечание: d_w и d_b — толщины ямного и барьера слоев.

ски изменяются так, что максимальному сигналу от Si соответствует минимальная интенсивность сигнала от Zr, и наоборот. Можно также видеть, что вблизи поверхности МНС присутствует сигнал от атомов кремния в SiO_2 (8 эВ), возникающий в результате окисления поверхности образца. По нашим оценкам, толщина собственного окисла не превышает ~4,8 нм, что согласуется с литературными данными для пленок аморфного кремния и герmania [7].

Согласно рис. 2, интенсивность оже-сигнала от атомов Si изменяется немонотонно, что, как уже говорилось выше, может быть следствием структурной неэквивалентности границ раздела $a\text{-Si-ZrO}_x$ и $\text{ZrO}_x-a\text{-Si}$ в МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$. Известно, что слои ZrO_x , получаемые методами вакуумного термического испарения, оптически неоднородны по толщине пленки [8]. Считается, что неоднородность обусловлена потерями в паровой фазе кислорода в процессе испарения таблетки ZrO_2 , приводящими к нарушению стехиометрии и изменению дефектности структуры по толщине формирующейся пленки. В частности, возрастание показателя преломления от границы пленка—подложка к границе пленка—воздух [6] свидетельствует об увеличении дефицита кислорода в структуре оксида ZrO_x . Тогда появление немонотонности в интенсивности оже-сигнала Si (92 эВ) может происходить в ре-

зультате ускоренной диффузии атомов Si в ZrO_x на границе раздела $\text{ZrO}_x-a\text{-Si}$. Вместе с тем, немонотонность изменения интенсивности оже-сигнала может возникать в результате накопления заряда на поверхности во время ионного распыления диэлектрических слоев ZrO_x . Однозначность интерпретации немонотонного изменения оже-сигнала (Si) вблизи границы раздела $\text{ZrO}_x-a\text{-Si}$ требует дополнительных исследований.

Типичная картина, получаемая при измерении толщины структуры по ступени, показана на рис. 3, а (см. вторую сторону обложки). Рядом приведена гистограмма распределения высот на площа-ди сканирования 100×100 мкм (рис. 3, б, см. вторую сторону обложки). Расстояние между максимумами кривых, соответствующими распределению Гаусса по обе стороны от ступени, является искомой толщиной структуры. Период МНС можно рассчитать, предполагая, что толщины ямного d_w и барьера d_b отличаются от прогнозируемой на некоторый постоянный коэффициент x . Тогда период МНС записывается как

$$d_r = d_w x + d_b x = (d_w + d_b)x.$$

Коэффициент пропорциональности x легко находится из формулы вычисления общей толщины структуры, которая с учетом нечетного верхнего слоя $a\text{-Si}$ в МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$ и $a\text{-Si/a-Ge}$ имеет вид

$$d = N(d_w + d_b)x + d_w x,$$

откуда

$$x = \frac{d}{(N+1)d_w + Nd_b},$$

где N — число периодов. Найденные АСМ-методом значения d_r представлены в таблице. Как видно, они хорошо согласуются с данными малоугловой рентгеновской дифракции.

Отработка технологии получения отдельных ультратонких пленок и использование метода атомно-силовой микроскопии для контроля их толщины в конечном итоге позволили нам получать МНС с заданным периодом и высокой степенью периодичности. Это хорошо демонстрирует дифракционная картина МНС $a\text{-Si/ZrO}_x$, представленная на рис. 4,

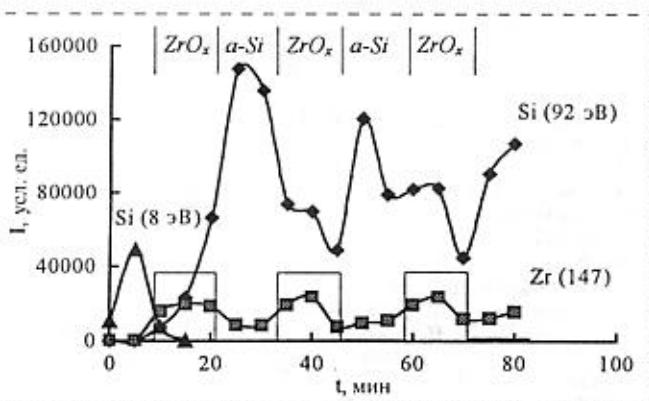


Рис. 2. Профиль композиционного состава первых трех периодов многослойнойnanoструктуры $a\text{-Si/ZrO}_x$ с толщиной слоев $a\text{-Si}$ и ZrO_x , равной 3 нм

для которой наблюдаются дифракционные пики вплоть до 4-го порядка. Период данной структуры, измеренный методом МРД, составил 21,7 нм, тогда как прогнозируемое значение периода предполагалось равным 22 нм. Таким образом, отклонение периода составило менее 1 %. Для остальных МНС отклонение между значениями периода, измеренными методами МРД и ACM, составило от 3 до 10 % в зависимости от композиционного состава и толщины слоев в структуре. Это свидетельствует о том, что метод ACM является надежным методом измерения периода полученных нами многослойныхnanoструктур.

На рис. 5, а, б (см. вторую сторону обложки) показано ACM-изображение торца исследованной структуры *a*-Si/*a*-Ge на площади сканирования $\sim 1,5 \times 1,5$ мкм. Слева на рис. 5, а хорошо видна атомно-гладкая поверхность скола GaAs (1), далее хорошо виден слоистый рельеф МНС *a*-Si/*a*-Ge (2) и справа — развитый рельеф пленки *a*-Ge (3). На рис. 5, б показан торец при уменьшении области сканирования до 248 нм, на котором разрешимы отдельные слои МНС *a*-Si/*a*-Ge. Заметим, что искажение картины поперечного сечения на малых размерах области сканирования, наблюдаемое на рис. 5, б, возникает из-за частичного отслаивания аморфной пленки в процессе формирования скола, тем не менее отдельные слои структуры отчетливо видны.

Неожиданным и интересным результатом оказалось, что торец структуры *a*-Si/*a*-Ge (рис. 5, а, (2)) имеет скол в форме "лестницы", на которой, в отличие от клина травления МНС *a*-Si/ZrO_x (см. рис. 1), число ступеней равно числу слоев *a*-Si и *a*-Ge в структуре, а не числу периодов. На рис. 5, в (см. вторую сторону обложки) показаны линии профиля, на которых хорошо виден скол МНС *a*-Si/*a*-Ge в форме лестницы и 21 ступень, что соответствует 10 периодам структуры *a*-Si/*a*-Ge и верхнему слою *a*-Si (образец № 5 в таблице). Таким образом, нам

удалось непосредственно наблюдать чередование слоев в структуре по сколу МНС *a*-Si/*a*-Ge с помощью ACM.

В итоге хотелось бы отметить, что применительно к аморфным многослойным nanoструктурам метод ACM имеет ряд важных преимуществ по сравнению с такими известными структурными методами, как ПЭМ или метод МРД. Метод ACM отличают, во-первых, простота использования, во-вторых, уникальная возможность получения наглядного изображения периодической структуры с нанометровым масштабом, в третьих, отсутствие каких-либо особых требований как к поверхности, так и к материалам слоев. Например, метод ACM позволил нам контролировать толщину слоев МНС *a*-Si/SiO₂ [9], для измерения периода которых метод МРД был неприменим из-за малой разницы в электронной плотности в слоях *a*-Si и SiO₂ [10].

В результате структурных исследований с помощью метода ACM совместно с методами МРД и оже-спектроскопии в настоящей статье показано, что полученные МНС *a*-Si/ZrO_x и *a*-Si/*a*-Ge обладают хорошо воспроизводимой периодической структурой. Периоды МНС, определенные методом ACM, согласуются с результатами измерений малоугловой рентгеновской дифракции. Проведенные исследования демонстрируют уникальные возможности использования метода ACM для структурных исследований аморфных МНС.

Авторы выражают благодарность Д. О. Филатову за предоставление оборудования НОЦ СЗМ и В. В. Новикову за помощь в проведении измерений оже-спектроскопии. Авторы также благодарят С. С. Андреева (ИФМ РАН) за любезно предоставленные данные по малоугловой рентгеновской дифракции.

Список литературы

1. Abeles B., Tiedje T. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 2003.
2. Shirai H., Tanabe A., Oda S. et all. // Appl. Phys. A. 1986. Vol. 41. P. 259.
3. Tsukude M., Hata S., Kohda Y. et all. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. Vol. 97&98. P. 289.
4. Хохлов А. Ф., Чумай И. А., Ершов А. В. Особенности поглощения в nanoструктурах *a*-Si/ZrO_x // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 3. С. 349—353.
5. Hundhausen M., Santos P., Ley L. et all. Characterization of superlattices based on amorphous silicon // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61 (2). P. 556—560.
6. Введенский В. Д., Коновалова О. П., Шаганов И. И. Оптическая неоднородность тонких диэлектрических слоев, получаемых методом вакуумного термического испарения // ОМП. 1987. № 2. С. 55—58.
7. Аморфный кремний и родственные материалы / Под ред. Х. Фрицше. М.: Мир. 1991. 544 с.
8. Скворцов Н. Н., Скебер В. А., Устинов Ю. Н., Яльшик С. В. Особенности электронно-лучевого испарения оксида циркония // ОМП. 1990. № 2. С. 37—39.
9. Ершов А. В., Чумай И. А., Хохлов А. Ф., Машин А. И. Электронный транспорт в многослойных nanoструктурах *a*-Si/SiO₂ // Изв. вузов. Электроника. 2001 (в печати).
10. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. ГИТЛ. М.-Л. 1952. 587 с.

Рис. 4. Картина малоугловой рентгеновской дифракции МНС *a*-Si/ZrO_x с девятью периодами (период структуры составил 21,7 нм)

УДК 621.3:763

**Н. В. Востоков, В. М. Данильцов,
М. Н. Дроздов, канд. физ.-мат. наук,
Ю. Н. Дроздов, канд. физ.-мат. наук,
О. И. Хрыкин, В. И. Шашкин, канд. физ.-мат. наук,
И. Ю. Шулешова,**
Институт физики микроструктур РАН (г. Нижний Новгород)

ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАРОШЕННЫХ СЛОЕВ И САМООРГАНИЗОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Al/InGaAs/GaAs МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ*

Представлены результаты исследования гетероструктур InGaAs и массивов самоорганизованных квантовых точек InGaAs, зарощенных слоем алюминия, методами послойного оже-анализа, рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии. Особенностью подхода является применение селективного химического травления для удаления покрывающего верхнего слоя алюминия.

Введение

Одним из наиболее информативных методов исследования массивов квантовых точек (КТ), расположенных на поверхности полупроводника, является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Зарашивание массивов КТ полупроводниковым или металлическим слоем может изменять их свойства, приводить к частичной релаксации исходного упругого напряжения решетки и к частичному растворению первоначально сформированного массива КТ. В данной статье развивается новый подход, недавно предложенный в работах [1–3], который позволяет исследовать свойства зарощенных КТ методом АСМ. Он основан на предварительном удалении верхнего слоя методом селективного химического травления, не затрагивающим нижележащие слои: травление останавливается на границе раздела с монослоевой точностью. Конечно, такая возможность далеко не очевидна, поскольку химическое

травление, как правило, приводит к развитому рельефу поверхности, что искажает исходный рельеф внутренних слоев и границ раздела. Ниже проведен детальный анализ процесса селективного химического травления структур типа Al/In_xGa_{1-x}As/GaAs. Приведены результаты исследования массивов КТ в структурах Al/InAs/GaAs методом АСМ в сочетании с рентгенодифракционными исследованиями и данными послойного оже-анализа.

Эксперимент

Исследовались структуры Al/In_xGa_{1-x}As/GaAs, изготовленные методом металлоорганической газофазной эпитаксии (МОГФЭ). Слой In_xGa_{1-x}As или массив КТ на поверхности GaAs покрывались слоем Al в технологическом процессе *in situ*. Толщина слоя Al составляла порядка 100 нм. Концентрация In в структурах определялась методом рентгеновской дифракции, эти данные приведены ниже.

Номер образца	<i>x</i>
577	0,28
578	0,38
579	1
580	0
618а, б	1

В образцах № 577 и № 578 слой InGaAs имел толщину порядка 3 нм. Эти образцы использовались как тестовые структуры для детального изучения процесса селективного химического травления и контроля его результатов. В образцах № 579 и № 618а, б вместо слоя InGaAs формировался массив КТ. Буферный слой GaAs и слой КТ в образцах № 618а и № 618б были выращены при идентичных условиях, но в образце № 618б слой Al отсутствовал. АСМ-исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе "SOLVER-P4" (NY-MDT, Зеленоград). Для послойного оже-анализа и рентгеноструктурных измерений использовались ожеспектрометр ЭСО-3 и ДРОН-4 соответственно.

Селективное химическое травление. На рис. 1, *a* показано АСМ-изображение поверхности Al в образце № 578. Такое изображение являлось типичным для поверхности Al во всех исследованных образцах. Высота

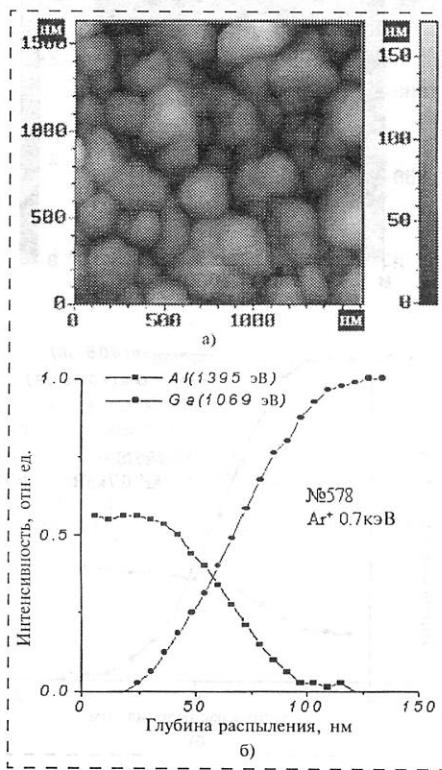


Рис. 1. АСМ-изображение (*a*) и распределение элементов (*b*) в образце № 578

* Работа проведена при поддержке РФФИ, проекты №№ 99-02-18037, 00-02-16141, 00-02-16486, 01-02-16451 и Программ "Физика твердотельных наноструктур" и "Поверхностные атомные структуры".

его рельефа достигала 50 нм. Согласно рентгеноструктурным данным, слой Al, выращенный в процессе МОГФЭ, представлял собой текстуру с осью (111). Химическое травление слоя Al проводилось в 0,5 %-ном растворе KOH при нормальной температуре. На рис. 2, а приведено ACM-изображение поверхности InGaAs в образце № 578 после стравливания слоя Al. Как видим, рельеф радикально отличается от рельефа на рис. 1, а, высота его шероховатости снизилась до 2 нм, что является типичным для ACM-изображения epitаксиальных пленок при измерениях на воздухе. Важно отметить, что рельеф поверхности травленых структур не менялся после дополнительного травления в течение 10 мин. Это доказывает, что травление Al имеет селективный характер. Кроме того, косвенным доказательством этого являются результаты послойного оже-анализа образца № 578, приведен-

ные на рис. 1, б и 2, б. Послойный анализ, который начинается с поверхности слоя Al, показывает плавный переход Al/GaAs до 50 нм шириной (это значение порядка высоты шероховатости исходной поверхности Al). При этом оже-пик In не регистрируется вследствие низкого разрешения по глубине как результат неровности исходного слоя Al. Послойный оже-анализ образца № 578 с предварительно удаленным слоем Al дает принципиально иные результаты. Как следует из рис. 2, б, ширина перехода InGaAs/GaAs составляет 1,5–1,7 нм, что определяется фундаментальными ограничениями метода послойного оже-анализа. Оже-пик Al не наблюдался на поверхности слоя $In_x Ga_{x-1} As$ независимо от величины x : $0 \leq x \leq 1$ (образцы № 577, № 578, № 579 и № 580).

На наш взгляд, эти данные убедительно показывают, что использованный нами метод селективного химического травления не изменяет рельеф внутренней границы раздела Al/ $In_x Ga_{1-x} As$ при любых значениях x .

Анализ КТ InAs. На рис. 3, а приведено ACM-изображение поверхности образца № 579 с удаленным слоем Al. Оно позволяет проанализировать основные свойства массива КТ InAs, такие как геометрические размеры и форма КТ, плотность их расположения и статистические характеристики этих величин. Свойства КТ в образце № 579 оказываются типичными для использованных параметров в процессе МОГФЭ-роста, в частности, средняя высота КТ составляет 5–7 нм.

Для исследования возникновения смачивающего слоя $In_x Ga_{1-x} As$ на поверхности GaAs при росте КТ InAs мы использовали метод послойного оже-анализа. На рис. 3, б показано распределение In по глубине в образце № 579 с удаленным слоем Al. Профиль демонстрирует линейный спад In с глубиной без какого-либо скачкообразного поведения GaAs. Ширина перехода In

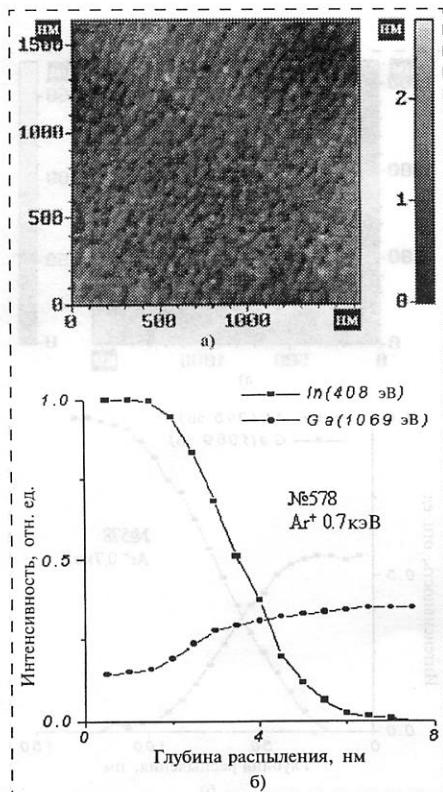


Рис. 2. ACM-изображение (а) и распределение элементов (б) в образце № 578 с удаленным слоем Al

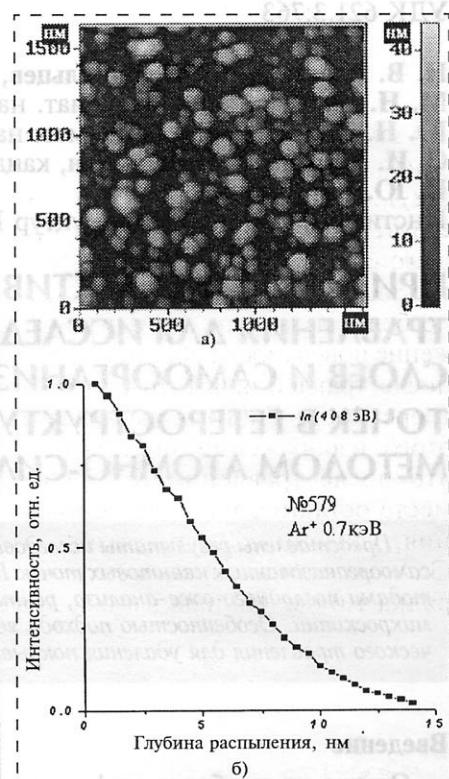


Рис. 3. ACM-изображение (а) и распределение элементов (б) в образце № 579 с удаленным слоем Al

на рис. 3, б составляет 10 нм, что находится в хорошем соответствии с данными ACM (рис. 3, а).

На рис. 4, а и б (см. третью страницу обложки) показано ACM-изображение образца № 618а с удаленным слоем Al и образца № 618б, в котором слой Al не был удален. Свойства массивов КТ в этих образцах идентичны; это доказывает, что рост слоя Al на поверхности слоя КТ не приводит к изменению свойств КТ.

Отсутствие тонкого смачивающего слоя на поверхности слоя КТ подтверждается результатами дополнительного селективного химического травления образца № 579 с удаленным слоем Al в травителе другого типа — концентрированном растворе HCl при 75 °C в течение 2 мин. Раствор HCl удаляет только полупроводниковое соединение $In_x Ga_{1-x} As$ с большим значением $x \approx 1$, при малом значении x полупроводник не травится. Часть образца № 579 была закрыта фоторезистом, ко-

торый позднее был удален. АСМ-изображение полученной при этом поверхности приведено на рис. 5, а (см. третью сторону обложки). Четко выделенная ступенька вдоль границы на рис. 5, а отсутствует, что также свидетельствует об отсутствии смачивающего слоя InAs. На рис. 5, б (см. третью сторону обложки) показано более детальное АСМ-изображение поверхности образца № 579 после травления КТ InAs в растворе HCl. Гистограмма высот этого изображения показывает, что после травления КТ на их месте остаются плоские основания, удаленные от поверхности GaAs на одинаковую высоту порядка 1,6 нм. На наш взгляд, это

может быть связано с диффузией или сегрегацией атомов Ga в КТ InAs при их росте.

Проведено исследование самоорганизованных квантовых точек и гетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, покрытых слоем Al, методами послойного оже-анализа, рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии в комбинации с предварительным селективным химическим травлением. Мы показали, что свойства массивов КТ, расположенных непосредственно на поверхности GaAs и покрытых слоем Al, идентичны. В исследованных нами образцах с

КТ смачивающий слой InAs не был обнаружен. Впервые установлено, что в основании КТ возникает градиентный слой $In_xGa_{1-x}As$ толщиной порядка 1,6 нм. Его возникновение связывается с интенсивной взаимной диффузией атомов In и Ga между формирующими КТ и слоем GaAs в процессе роста.

Список литературы

1. Rettig R., Stoltz W. // Physica E. 1998. Vol. 2. P. 277.
2. Bernatz G., Nau S., Rettig R., Jansch H. and Stoltz W. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 6452.
3. Bernatz G., Nau S., Rettig R. and Stoltz W. // J. Electron. Mater. 2000. Vol. 29. P. 129.

ФЛАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.382

Е. С. Демидов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
e-mail: demidov@phys.unn.ruunnet.ru

АТОМНЫЙ УРОВЕНЬ ОДНОЭЛЕКТРОНИКИ

Одноэлектроника с отделенными атомами вместо металлических гранул в диэлектрике может достигнуть аттосекундного быстродействия, стать субнаноразмерной с рабочей температурой до точки плавления самых тугоплавких веществ. В кристаллических диэлектриках самыми подходящими являются атомы d-, f-переходных элементов. Атомная одноэлектроника, вероятно, определяет физику биологического интеллекта.

Введение

По быстродействию, степени интеграции, минимальным информационным энергозатратам экспоненциальные темпы развития микроэлектроники с рабочей температурой, близкой к нормальной, теперь вряд ли возможны без использования новых физических явлений. Традиционная полупроводниковая микроэлектроника по названным основным параметрам сегодня [1] приблизилась к пре-

делу принципиальных физических ограничений, предсказывавшихся около полутора десятков лет назад [2]. Достигнуто быстродействие около 10^{10} Гц при длине канала полевого транзистора в десяти доли микрометра. Согласно недавнему сообщению [3] фирме Intel удалось на порядок улучшить быстродействие кремниевых полевых транзисторов. При длине канала 30 нм реализована постоянная времени около 10^{-12} с, что соответствует рабочей частоте около 10^{11} Гц. Однако при этом рабочее напряжение снижается до опасного для околоснатной рабочей температуры значения 100 мВ. Исходя из длины канала нетрудно оценить, что для записи одного бита информации потребуется $\sim 10^5$ электронов. По этому параметру выгодно отличается основанная на явлении дискретного туннелирования одноэлектроника с минимальной, предельно возможной величиной заряда — один электрон на бит информации.

Дискретное, ограничиваемое кулоновской блокадой, туннелирование электронов (или дырок) привлекательно еще далеко не изведанными особенностями токопереноса в условиях существенного неусредняемого межэлектронного взаимодействия. В прикладном плане уже проделанные теоретические и экспериментальные исследования [4, 5] показывают, что одноэлектроника наряду с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) обещает стать основой следующего поколения

торый позднее был удален. АСМ-изображение полученной при этом поверхности приведено на рис. 5, а (см. третью сторону обложки). Четко выделенная ступенька вдоль границы на рис. 5, а отсутствует, что также свидетельствует об отсутствии смачивающего слоя InAs. На рис. 5, б (см. третью сторону обложки) показано более детальное АСМ-изображение поверхности образца № 579 после травления КТ InAs в растворе HCl. Гистограмма высот этого изображения показывает, что после травления КТ на их месте остаются плоские основания, удаленные от поверхности GaAs на одинаковую высоту порядка 1,6 нм. На наш взгляд, это

может быть связано с диффузией или сегрегацией атомов Ga в КТ InAs при их росте.

Проведено исследование самоорганизованных квантовых точек и гетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, покрытых слоем Al, методами послойного оже-анализа, рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии в комбинации с предварительным селективным химическим травлением. Мы показали, что свойства массивов КТ, расположенных непосредственно на поверхности GaAs и покрытых слоем Al, идентичны. В исследованных нами образцах с

КТ смачивающий слой InAs не был обнаружен. Впервые установлено, что в основании КТ возникает градиентный слой $In_xGa_{1-x}As$ толщиной порядка 1,6 нм. Его возникновение связывается с интенсивной взаимной диффузией атомов In и Ga между формирующими КТ и слоем GaAs в процессе роста.

Список литературы

1. Rettig R., Stoltz W. // Physica E. 1998. Vol. 2. P. 277.
2. Bernatz G., Nau S., Rettig R., Jansch H. and Stoltz W. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 6452.
3. Bernatz G., Nau S., Rettig R. and Stoltz W. // J. Electron. Mater. 2000. Vol. 29. P. 129.

ФЛАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.382

Е. С. Демидов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
e-mail: demidov@phys.unn.ruunnet.ru

АТОМНЫЙ УРОВЕНЬ ОДНОЭЛЕКТРОНИКИ

Одноэлектроника с отделенными атомами вместо металлических гранул в диэлектрике может достигнуть аттосекундного быстродействия, стать субнаноразмерной с рабочей температурой до точки плавления самых тугоплавких веществ. В кристаллических диэлектриках самыми подходящими являются атомы d-, f-переходных элементов. Атомная одноэлектроника, вероятно, определяет физику биологического интеллекта.

Введение

По быстродействию, степени интеграции, минимальным информационным энергозатратам экспоненциальные темпы развития микроэлектроники с рабочей температурой, близкой к нормальной, теперь вряд ли возможны без использования новых физических явлений. Традиционная полупроводниковая микроэлектроника по названным основным параметрам сегодня [1] приблизилась к пре-

делу принципиальных физических ограничений, предсказывавшихся около полутора десятков лет назад [2]. Достигнуто быстродействие около 10^{10} Гц при длине канала полевого транзистора в десяти доли микрометра. Согласно недавнему сообщению [3] фирме Intel удалось на порядок улучшить быстродействие кремниевых полевых транзисторов. При длине канала 30 нм реализована постоянная времени около 10^{-12} с, что соответствует рабочей частоте около 10^{11} Гц. Однако при этом рабочее напряжение снижается до опасного для околоснатной рабочей температуры значения 100 мВ. Исходя из длины канала нетрудно оценить, что для записи одного бита информации потребуется $\sim 10^5$ электронов. По этому параметру выгодно отличается основанная на явлении дискретного туннелирования одноэлектроника с минимальной, предельно возможной величиной заряда — один электрон на бит информации.

Дискретное, ограничиваемое кулоновской блокадой, туннелирование электронов (или дырок) привлекательно еще далеко не изведанными особенностями токопереноса в условиях существенного неусредняемого межэлектронного взаимодействия. В прикладном плане уже проделанные теоретические и экспериментальные исследования [4, 5] показывают, что одноэлектроника наряду с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) обещает стать основой следующего поколения

микроэлектроники — наноэлектроники, квантовой электроники с предельными параметрами [4], на порядки величин превосходящие таковые у сегодняшней полупроводниковой электроники, — с фемтосекундным ($\approx 10^{-14}$ с) быстродействием, наноразмерной степенью интеграции, предельно малыми энергозатратами при записи бита информации. Однако, как и нынешняя ВТСП, до сих пор обсуждавшиеся и исследованные структуры с дискретным туннелированием сквозь проводящие (металлические или полупроводниковые) гранулы, вкрапленные в диэлектрическую среду между металлическими обкладками, имеют ограниченный (едва достигающий нормальной температуры) температурный предел. Так, согласно оценкам [4], для металлических гранул диаметром около 3 нм и емкостью 0,3 аФ, в элементах памяти с временем хранения информации 10^5 с предельная температура составляет 60 К (в таблице на с. 198 в [4] приводится температура 150 К, но согласно оценочной формуле для T_0 на с. 200, получается значение, в 5 раз меньшее).

В настоящей статье, которая является расширенным и поправленным вариантом [6], обращается внимание на возможность существенного увеличения частотного, температурного и размерного пределов одноэлектронники, если вместо проводящих гранул из тысяч атомов металла в диэлектрической среде использовать отдельные атомы. В кристаллических диэлектриках, как будет показано ниже, наиболее близким аналогом металлических гранул являются атомы переходных металлов с не полностью заполненной d - или f -оболочкой. У редкоземельных элементов частотный предел оказывается в аттосекундной триаде порядков, а рабочая температура имеет порядок точки плавления тугоплавких веществ. Многократное расширение области исследования дискретного туннелирования электронов включением в рассмотрение атомов переходных элементов увеличивает вероятность обнаружения осцилляций заряда, обусловленных кулоновской блокадой, непосредственно через излучение электромагнитных волн. Перспективность продвижения в одноэлектроннике на молекулярный уровень рассматривалась в статье [4]. В заключении настоящей статьи отмечается, что в биологических молекулярных системах атомная электроника, вероятно, определяет физику биологического интеллекта.

Гамильтониан и энергетические характеристики туннельного контакта с одиночным атомом

Возможность замены проводящей гранулы в диэлектрической среде атомом или ионом переходного металла основана на отмеченной еще в пионерской статье [7] тесной связи свойств гранулированной среды с таковыми для модели Хаббарда веществ с узкими энергетическими зонами и сильными электронными корреляционными эффекта-

ми, характерными для сред, содержащих элементы с не полностью заполненными d -, f -оболочками.

Рассмотрим системы $M-G-M$ и $M-A-M$, т. е. металлическую гранулу G между металлическими "берегами" $M1$ и $M2$ или такую же систему с атомом A вместо гранулы. Полный гамильтониан системы, как и в [7], представим в виде суммы трех членов:

$$H = H_0 + H_K + H_T, \quad (1)$$

где H_0 — гамильтониан совокупности невзаимодействующих тел; H_K — корреляционный вклад кулоновского взаимодействия, в общем случае зависящий от приложенного к $M1$ и $M2$ напряжения V ; H_T — туннельный член гамильтониана.

Очевидно, что

$$H_0 = H_{01} + H_{02} + H_{0r}, \quad (2)$$

где первое и второе слагаемые — соответственно вклады от $M1$ и $M2$, последнее — гамильтониан свободных гранул или атома.

Для уединенной гранулы, согласно [7],

$$H_{0r} + H_{Kr} = \frac{e^2}{2C_r} \left(\sum_{\alpha} b_{\alpha}^+ b_{\alpha} - N_0 \right)^2, \quad (3)$$

где e — заряд электрона; C_r — емкость уединенной гранулы; b_{α}^+ и b_{α} — операторы рождения и уничтожения частиц на грануле; α — набор квантовых чисел электронов, включая спин; N_0 — равновесное число частиц, отвечающих условию нейтральности.

Гамильтониану (3) соответствует выражение для энергии уединенной гранулы в зависимости от числа электронов n или заряда $Q = ne$:

$$E_n = \frac{e^2 n^2}{2C} - An + \text{const} = \frac{Q^2}{2C} - An + \text{const}, \quad (4)$$

где A — работа выхода металла гранулы. Согласно (4), экспериментально выведенная на заре развития электростатики и используемая до сих пор параболическая формула энергии уединенного заряженного тела $E = Q^2/(2C)$ является неточной. Без линейного члена An в формуле (4) немонотонность параболы приводит к $E_n, n-1 = E_n - E_{n-1} > 0$ на положительном склоне параболы, т. е. к несвязному состоянию электронов отрицательно заряженного тела, невозможности отрицательного заряда на уединенном теле, что, разумеется, противоречит опытным данным. При экспериментальном определении зависимости потенциала тела от заряда вклад, обусловленный работой выхода металла, не наблюдается. В процессе измерения заряд частично протекает между уединенным телом и электрометром сквозь контакт проводников тела и электрометра за счет обычного туннелирования. Длина волны де-Броиля электронов много больше толщины потенциального барьера в контакте. В случае разнородных металлов разница работ выхода электронов

компенсируется термодинамической контактной разностью потенциалов.

Член гамильтониана H_T в формуле (1) в случае пренебрежения зависимостью вероятности туннелирования от квантовых состояний имеет стандартную форму:

$$H_T = T_1 \sum_{\rho\alpha} (a_{1\rho}^+ b_\alpha + b_\alpha^+ a_{1\rho}) + \\ + T_2 \sum_{q\alpha} (a_{2q}^+ b_\alpha + b_\alpha^+ a_{2q}), \quad (5)$$

где a_1^+ , a_2^+ — операторы рождения электронов $M1$ и $M2$ соответственно; ρ , q и α — наборы квантовых чисел.

При $H_T \gg H_K$ или $T_1, T_2 \gg e^2/(2C)$ имеет место обычное туннелирование, при $H_T \lesssim H_c$ — одноэлектронная кулоновская блокада туннелирования.

Гамильтониан для изолированного атома с неизмененной оболочкой с энергией связи E_d электрона в ней с остовом атома, как и для гранулы в формуле (4), также можно представить в виде двух слагаемых в форме [8]:

$$H_{0a} + H_{ka} = \sum_{\alpha\sigma} E_d \bar{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \bar{n}_{\alpha\sigma} \bar{n}_{\beta\sigma} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} U_{\alpha\beta} \bar{n}_{\alpha\sigma} \bar{n}_{\beta, -\sigma}, \quad (6)$$

где оператор числа электронов в оболочке $\bar{n}_{\alpha\sigma} = b_{\alpha\sigma}^+ b_{\alpha\sigma}$; α, β — наборы квантовых чисел (орбитальное, магнитное); σ — спиновое число; $U_{\alpha\beta}$ — корреляционная энергия кулоновского взаимодействия электронов; $J_{\alpha\beta}$ — то же обменного взаимодействия.

Согласно результатам анализа закономерностей, проведенного в [8], для свободных $3d$ -ионов обменное взаимодействие

$$J \approx U/25 \quad (7)$$

(в формуле (9) в [8] опечатка, следует поменять местами J и U), т. е. $J \approx 4\%$ U , в кристалле по [8] $J \sim (8 - 15)\%$ U . Пренебрегая обменным взаимодействием по сравнению с кулоновским в обычном приближении Хартри—Фока, получим

$$H_{0a} + H_{ka} = E_d \bar{n} + \frac{1}{2} U \bar{n}(\bar{n} - 1). \quad (8)$$

Этому выражению соответствует зависимость энергии атома от заполнения n оболочки:

$$E_n = nE_{d0} + \frac{1}{2} Un(n - 1) = \\ = n_\Delta E_{d0} + \frac{1}{2} Un_\Delta(n_\Delta - 1) + \text{const}; \\ E_{d0} = E_d + n_0 U, \quad (9)$$

где n_0 — начальное равновесное заполнение оболочки, определяемое уровнем Ферми; $n_\Delta = n - n_0$ — избыточное над n_0 заполнение; зависящая от уровня Ферми $\text{const} = Un_0(n_0 - 1)/2$.

Замечательные особенности атомов переходных элементов, обеспечивающие их металлоподобное поведение (как у металлической гранулы) состоят в следующем:

1) сравнительно большой диапазон изменения n (до 10 в d -оболочке и до 14 в f -оболочке);

2) начиная с валентности 2^+ и выше (что обычно реализуется у d -, f -атомов в кристаллах) U слабо зависит от n , и у свободных атомов групп железа, палладия и платины и у $4f$ -элементов РЗМ в среднем составляет около 20 эВ [8—10];

3) d -, f -электроны, в отличие от электронов s -, p -оболочек и в кристалле сохраняют свои характерные особенности, в частности, малую радиальную протяженность волновых функций;

4) d - и f -ионы имеют богатый, начинающийся с энергии $\ll U$ спектр возбужденных состояний внутрицентровых электронных переходов.

В соответствии с особенностью 2) и согласно формуле (9) E_n почти квадратично зависит от n , как в формуле (4), выведенной для гранулы. Из формулы (9) следует, что электрическая "емкость" атома

$$C = (\partial^2 E / \partial Q^2)_{Q=Q_0}^{-1} = e^2/U, \quad (10)$$

где $Q = en$, $Q_0 = en_0$. Роль работы выхода атома, если сопоставить (4) и (9), выполняет величина

$$A_a = -E_{d0} + U/2. \quad (11)$$

Для данного n_0 уровень Ферми $F = -A_m$ — работа выхода электронов металла обкладок — должен быть в интервале $-(A_a \pm U/2)$. При $A_m \approx A_a$ вклад $n_0 A_a$ в (9) компенсируется в $M-A-M$ -системе членом $n_0 F$, что обеспечивает необходимое для одноэлектронных осцилляций вырождение по энергии, т. е. близость энергий $e(n_0 + 1/2)$ - и $e(n_0 - 1/2)$ -состояний.

Туннельный гамильтониан вида (5) обычно применяется при рассмотрении электронного обмена между атомами переходных металлов в модели Хаббарда и может быть применен в системе $M-A-M$. Таким образом, системы $M-G-M$ и $M-A-M$ имеют одинаковые исходные математические описания и, следовательно, одинаковую кинетику, а токоперенос сквозь одиночные атомы d -, f -элементов или последовательные цепочки таких атомов может рассматриваться как представляющий интерес для одноэлектроники. При этом из-за существенно большей, чем у металлической гранулы, величины корреляционной энергии U или меньшей "емкости" атома (10) максимально возможны расширяются температурный и частотный пределы.

Практическая реализация дискретного туннелирования сквозь атомы

Проведем оценки температурного и частотного пределов для структуры $M-A-M$. В качестве временного предела возьмем постоянную времени

$$\tau_0 = R_Q C, \quad R_Q = \frac{\pi \hbar}{2e^2} \approx 6,5 \text{ кОм} \quad (12)$$

(при этом $H_t \approx 0,6 H_k$), в качестве температурного предела — рабочую температуру

$$T_p = \Delta E / (\beta k_B), \quad \beta = 50 [4], \quad (13)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Естественно, что самое малое τ_0 и самое большое T_p формально получаются для чисто умозрительной системы из двух металлических обкладок с вакуумным промежутком, в середине которого располагается атом. Например, для $4f$ -элементов РЗМ $\Delta E = U \approx 10$ эВ между вторым и третьим потенциалами ионизации. Этой величине U согласно (10), (12) и (13) соответствуют $C \approx 1,6 \cdot 10^{-20}$ Ф, $\tau_0 \approx 100$ ас и $T_p \approx 2,2 \cdot 10^3$ К. Однако кроме технической нереализуемости такой структуры имеется физически непреодолимое препятствие, связанное с отсутствием в природе подходящего металла. Второму потенциальному ионизации соответствует $E_{d0} \approx -10$ эВ, и для обеспечения нужной заселенности $4f$ -оболочки согласно (11) требуется металл обкладок $M-A-M$ контакта с работой выхода электронов металла $A_M \approx 15$ эВ.

Вполне реальная ситуация со структурой $M-A-M$, в которой атом вкраплен в диэлектрическую проложку между металлическими обкладками. Согласно расчетам [8], для $3d$ -атомов замещения в алмазоподобных кристаллах, начиная с железа, зарядовому состоянию $3+$ соответствует эффективное значение (с учетом поляризации кристалла) $U \approx 1$ эВ и $E_{d0} \approx -5$ эВ. Получаем $\tau_0 \approx 1000$ ас, $T_p \approx 220$ К и вполне реальную работу выхода электронов металла $A_M = 5,5$ эВ. В аттосекундную триаду порядков по τ_0 можно продвинуться с $4f$ -атомами РЗМ в диэлектрической матрице. Согласно расчетам [10, 11], $U \approx 2,5$ эВ и $E_{d0} \approx -7$ эВ для трехзарядных ионов замещения в алмазоподобных кристаллах. В этом случае $\tau \approx 400$ ас и $T_p \approx 560$ К.

В диэлектриках с меньшей поляризуемостью следует ожидать полутора—двукратного увеличения U и соответствующее возрастание предела быстродействия. Но при этом в системах с РЗМ необходимы обкладки из металла с предельно большой работой выхода (7—8 эВ). Возможно, что таким свойством обладают металлы с тяжелыми фермионами типа CeCu_6 , CeCu_2Si_2 , UPt_3 [12]. В обоих вариантах диэлектрик должен иметь ширину запрещенной зоны больше U , а потолок валентной зоны должен располагаться относительно вакуумного нуля электронов на глубине, большей A . Заметим, что в субнаноразмерном слое диэлектрика такие

ограничения могут быть смягчены из-за размерного квантования электронов. Для проявления одноэлектронных осцилляций в $M-A-M$ контакте величина β в (13), вероятно, может быть в 5—10 раз меньше, а величина T_p — порядка точки плавления самых тугоплавких веществ.

Для экспериментальной проверки реализуемости $M-A-M$ контактов не обязательна поштучная укладка атомов, хотя успехи в микрозондовой технике позволяют это осуществить. Может быть изготовлена вполне реализуемая сегодня структура. На гладкую подложку напыляется слой металла, который покрывается слоем диэлектрика толщиной в десятые доли нанометра. Затем напыляется слой d - или f -атомов, меньший по толщине моноатомного слоя, и на этот слой напыляется диэлектрик толщиной в десятые доли нанометра и, наконец, второй слой металла. Расстояние между d -или f -атомами должно быть больше суммарной толщины диэлектрика. В результате будет получена гетероструктура с множеством параллельно соединенных переходов $M-A-M$. Металлические обкладки могут играть роль волновода или резонатора Фабри—Перо.

Другой вариант реализации $M-A-M$ -структур — это использование туннельного $p-n$ -перехода в полупроводнике с примесями переходных металлов. Вполне вероятно, что наблюдавшиеся ранее изломы вольт-амперных характеристик GaAs туннельных диодов с примесями группы железа [13] как раз и были свидетельством дискретного туннелирования электронов с задержкой на $3d$ -ионах в области пространственного заряда туннельного $p-n$ -перехода. Также не исключено, что альтернативной причиной изломов на вольт-амперных характеристиках кремниевых диодов с прослойкой пористого кремния [14] являлось присутствие в пористом слое $3d$ -ионов группы железа.

В предыдущих примерах реализации одноэлектронники атомы с сильным межэлектронным взаимодействием распределены в пространстве двумерно. В трехмерном варианте в гомогенном кристаллическом соединении переходных элементов представляют интерес хаббардовские системы, где одноэлектронные осцилляции могут быть альтернативой электрон-фононному механизму диссиации энергии тока в проводнике. Это, прежде всего, соединения, где анионы (например, ионы кислорода в оксидах) блокируют внешние s -электроны атомов, в результате чего ток переносится d - и f -электронами. Хотя интересны и металлы с тяжелыми формионами. Предпочтительны анизотропные кристаллы с цепочечным размещением d и f -атомов с током вдоль цепочек. При этом важны исследования отклонений от излучения абсолютно черного тела проводника с током, наблюдаемые как по спектру, так и по возможной спонтанной поляризации. Оптическое одноэлектронное излучение, если и реально, то только в пленочном или

ниточном проводнике с хорошим теплоотводом и в режиме сверхкоротких импульсов тока. В металле с обычной поперечной плотностью атомов $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при $I_a/e \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ ($\lambda = 0,5 \text{ мкм}$) требуется супергигантская плотность тока $j = I_a N_a \approx 10^{11} \text{ А/см}^2$. Взрыв проводника не произойдет разве что при длительности импульса тока короче минимального периода колебаний атомов $\approx 10^{-12} \text{ с}$.

Заключение

В заключение отметим, что приведенные числовые параметры носят лишь оценочный характер. Ввиду жесткости требований на работу выхода электронов металла обкладок туннельного контакта $M-A-M$ необходимы более точные расчеты. Такие расчеты с учетом многослойного строения d - f -оболочек или в так называемом расширенном приближении Хартри-Фока, поляризационного влияния валентных электронов диэлектрика и кристаллического расщепления [8–11] будут приведены в другой статье. Здесь лишь отметим, что при учете слоистости оболочек и обменного взаимодействия выражение, более точное, чем (9) [как у Хаббарда [15]], для многоэлектронного вклада оболочки в энергию имеет вид

$$E_n = \sum_{m=1}^n [E_l + (m-1)(U_m - J_m) + (2l+1)\theta(n-2l-1)J_m], \quad (14)$$

где $\theta(x) = 0$ при $x \leq 0$ и $\theta(x) = 1$ при $x > 0$; U_m и J_m определяются взаимодействием m -го электрона со всеми предыдущими в d - или f -оболочке и усредняются по их несферическим вкладам; E_l (E_d или E_f) — энергия связи электрона оболочки с остовом атома; l — орбитальное число ($l = 2$ для d -ионов и $l = 3$ для f -ионов).

Выражение (14) позволяет избежать ветвей с положительным наклоном в зависимостях E_n от n , которые, как и у единичного тела без линейного вклада, о чем говорилось выше, означают несвязанное состояние электронов. Энергия как свободного иона, так и иона в кристалле монотонно зависит от электронного заполнения [8]. Согласно [8–11], близкие к линейным зависимости кулоновского и обменного интегралов от n приводят, кроме линейного и квадратичного членов по n в (14), к заметным кубическим вкладам. Таким образом, в соответствии с (10), "емкость" атома или иона зависит от уровня Ферми.

Тем не менее на уровне приведенных оценок ясно, что для продвижения в область оптического излучения контактов с дискретным туннелированием электронов актуальным является поиск металлов с рекордно большой работой выхода электронов.

Химические реакции безнадежно медленны для обеспечения мощных биологических "процессорной" функции и функции памяти (по крайней мере

оперативной). Скорее всего, физическая основа действия биологического интеллекта одноэлектронна. В рыхлых органических молекулах, большая часть атомов которых легкие, самая быстрая действующая поляризационная составляющая, вероятно, мала. Не только d - f -электроны, но и p -электроны могут иметь атомную или молекулярную локализацию, т. е. в системе из органических молекул при $\approx 300 \text{ К}$ не исключен механизм дискретного туннельного переноса заряда, хотя важную роль играют и ионы переходных элементов в молекулах живых существ.

Автор благодарен С. В. Гапонову за интерес к работе и рекомендацию к опубликованию статьи.

Список литературы

1. Way Kuo, Taeho Kim. An overview of manufacturing yield and reliability modeling for semiconductor products // Proc. IEEE. 1999. Vol. 87, N 8. P. 1–18.
2. Гуляев Ю. В., Сандомирский В. Б., Суханов А. А., Ткач Ю. А. Физические ограничения минимальных размеров элементов современной микроэлектроники // УФН. 1984. Т. 144. Вып. 3. С. 476–495.
3. International Electron Device Meeting'2000. San Francisco, December, 2000. Technical Digest, Р. 3.1.1; Intel успешно живет по старинке, Перст, 2001. Т. 8. Вып. 4. С. 6.
4. Лихарев К. К. О возможности создания аналоговых и цифровых интегральных схем на основе эффекта дискретного туннелирования // Микроэлектроника. 1987. Т. 16. Вып. 3. С. 195–200.
5. Абрамов И. И., Новик Е. Г. Классификация приборных структур одноэлектронники // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 11. С. 1388–1394.
6. Демидов Е. С. Аттосекундная высокотемпературная субнаноразмерная одноэлектронника на атомах переходных металлов // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. Вып. 9. С. 513–518; Материалы совещания "Нанофотоника", Н. Новгород, 20–23 марта 2000 г.
7. Кулик О. И., Шехтер Р. И. Кинетические явления и эффекты дискретности заряда в гранулированных средах // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 2. С. 623–640.
8. Демидов Е. С. Закономерности в поляризационной трансформации потенциалов ионизации 3d-ионов в их примесные уровни в алмазоподобных полупроводниках // ФТП. 1992. Т. 34, № 1. С. 37–48.
9. Демидов Е. С. Поляризационная трансформация и кристаллическое расщепление состояний d и f примесных ионов в алмазоподобных полупроводниках // Тез. докл. X Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированными ионами редкоземельных и переходных металлов. Санкт-Петербург. 1995. С. 97–98.
10. Демидов Е. С. Поляризационная трансформация состояний 4d-, 5d- и 4f-ионов переходных элементов в алмазоподобных полупроводниках // Труды международной конф. "Оптика полупроводников". Ульяновск: УЛГУ. 1998. С. 135–136.
11. Демидов Е. С. Поляризационная трансформация электронных состояний 4f-ионов переходных элементов в алмазоподобных полупроводниках // Материалы совещания "Нанофотоника", Н. Новгород, 26–29 марта 2001. С. 175–178.
12. Sterlich F., Aarts J., Bredl C. D., Lieke W., Meschede D., Franz W., Schafer H. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism in CeCu_2Si_2 // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. N 25. P. 1892–1896.
13. Фистуль В. И., Агаев А. М. Определение глубоких уровней железа, никеля и кобальта в арсениде галлия // ФТП. 1965. Т. 7. С. 3681–3684.
14. Демидов Е. С., Карзанов В. В., Шенгурев В. Г. Дискретное туннелирование дырок в пористом кремнии // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67, № 10. С. 794–797.
15. Hubbard J. Electron correlation in narrow energy bands. II The degenerate band case // Proc. Roy. Soc. A. 1964. Vol. 277. N 1369. P. 237–259.

**И. И. Бобринецкий,
В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, проф.,
В. М. Рошин, канд. техн. наук., доц.,
Э. А. Снисаренко,**
Московский государственный институт
электронной техники (Технический университет),
E-mail vkn@miee.ru

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОНТАКТОВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ОКСИДИРОВАНИИ ТИТАНОВЫХ ПЛЕНОК

Рассмотрены наноконтакты в тонких аморфных титановых пленках, созданные методами локального анодного оксидирования и оксидирования, индуцированного током. Проведено сравнение титановых пленок, нанесенных методами термического резистивного осаждения и импульсной конденсации электроэррозионной плазмы. Показано, что наноконтакты, сформированные в аморфных пленках, являются более контролируемыми с точки зрения воспроизводимости их электрических свойств.

Введение

Метод локального анодного оксидирования (ЛАО) получил широкое распространение при создании функциональных элементовnanoэлектроники [1]. В качестве инструмента для проведения зондовой литографии используются методики сканирующей зондовой микроскопии с применением проводящих кантилеверов. В ряде работ [2, 3] продемонстрировано ЛАО как полупроводниковых пленок (Si, GaAs), так и пленок различных групп металлов: Al (III группа), Ti (IV группа), V, Nb, Ta (V группа), Cr, Mo, W (VI группа). Наиболее перспективными считаются тугоплавкие металлы IV—VI групп ввиду их устойчивости к пропусканию тока больших плотностей.

При формировании nanoэлементов на подобных тонкопленочных структурах существуют проблемы получения высокой проводимости и снижения дефектности исходного материала. Эти свойства определяются в основном технологией напыления пленок. Таким образом, стабильность и воспроизводимость характеристик устройств nanoэлектроники напрямую зависит от качества исходных пленок и подложек, на которые они наносятся.

Получение и анализ пленок титана

Сверхтонкие пленки титана (до 10 нм) осаждались на подложки Si с ориентацией (100), покрытые термически выращенным SiO_2 толщиной 500 нм. В качестве технологии формирования пленок Ti

были использованы методы *термического вакуумного напыления в резистивном тигельном испарителе* [4] и *импульсная конденсация электроэррозионной плазмы* [5]. Осаджение проводилось в вакууме 10^{-5} Па с использованием в качестве напыляемого материала титана с содержанием основного вещества не менее 99,999 %.

Анализ морфологии поверхности пленок на атомно-силовом микроскопе показал, что пленки, нанесенные первым методом, имеют более развитый рельеф. Данный факт может быть обусловлен нанокристаллической структурой такой пленки с характерным размером кристаллитов несколько десятков нанометров (рис. 1, а, б).

В то же время пленки Ti, полученные вторым способом, имеют более гладкую морфологию (рис. 2) с шероховатостью менее 0,5 нм, что является следствием кинетики конденсации высокоскоростных плазменных потоков при формировании неупоря-

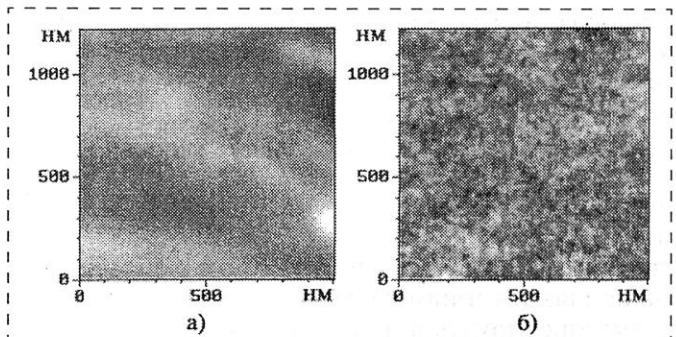


Рис. 1. ACM-топография поверхности титановых пленок на SiO_2/Si :

а — термическое резистивное испарение; б — импульсно-плазменное испарение

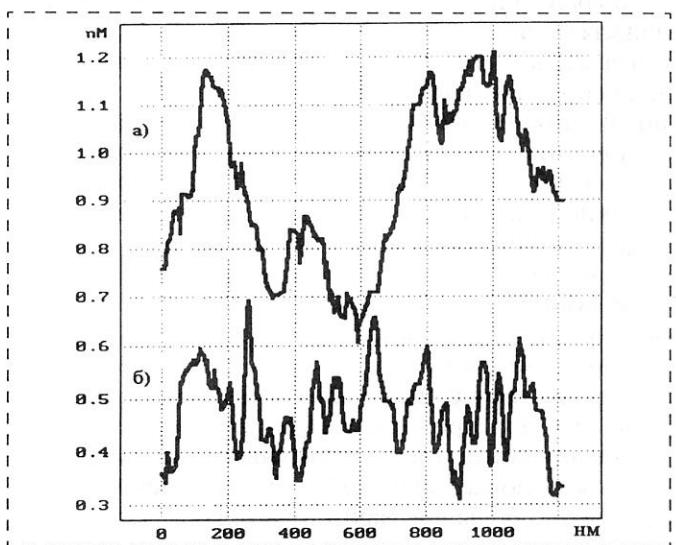


Рис. 2. Профиль сечения ACM-топографии пленок Ti (а и б соответствуют рис. 1а и б)

доченных пленок с плотностью, близкой к монокристаллическому материалу.

Кроме того, импульсный характер осаждения позволяет строго контролировать толщину пленки вплоть до 1 нм. Несмотря на малую толщину таких пленок Ti, они остаются стабильными на воздухе достаточно длительное время.

Таким образом, метод импульсного осаждения электроэррозионной плазмы является более предпочтительным для задач нанотехнологии, связанных с процессами локального анодного окисления.

ЛАО титановых пленок в контактном режиме

Анодирование пленок титана проводилось в атомно-силовом микроскопе Solver-P47 (NT-MDT, Зеленоград) с использованием кремниевых кантилеверов с проводящим покрытием (TiN, W₂C, Pt). Предварительно пленка сканировалась в контактном режиме, и в этом же режиме к кантилеверу подводились импульсы напряжения в интервале от -10 до 10 В и периодом 0,1 мс.

Механизм формирования анодных пленок с использованием зондов микроскопа до конца не изучен. Имеется ряд попыток описания роста оксида на основе электрофизических (в основном базирующихся на теории Кабрерра—Мотта) и кинетических моделей [6]. Однако все эти модели находятся в сильной зависимости от параметров и условий проведения эксперимента, в котором они применяются, а результаты различных авторов трудно поддаются обобщению. Основная проблема при построении модели оксидирования связана с учетом положения и формы катода (иглы кантилевера), который имеет конечные размеры и не является жестко зафиксированным, в отличие от промышленного процесса анодирования. В работах в основном исследуется зависимость роста оксида на тонких пленках как функции постоянного напряжения, без учета протекания тока, связанного с изменением емкости системы пленка—кантилевер при колебании кантилевера в тэппинг-режиме. В связи с этим для устранения указанной неопределенности использовался контактный режим анодирования, а для уменьшения времени анодирования и, следовательно, минимизации ширины линии литографии, выбирались малые периоды импульсов, которые может обеспечить имеющееся оборудование (до 0,1 мс). Основным механизмом переноса реагентов к границе роста оксида в этом случае является протекание нестационарных ионных и электронных токов при переходном процессе в повторяющихся воздействиях тока [7]. Исследования показали, что оксидирование идет при любых значениях верхней и нижней полки импульса, что доказывает превалирующую роль мгновенных токов над статическими в процессе анодирования. ЛАО прекращается при разности значений верхнего и нижнего предела импульса $U_{\text{пор}} \approx 2$ В.

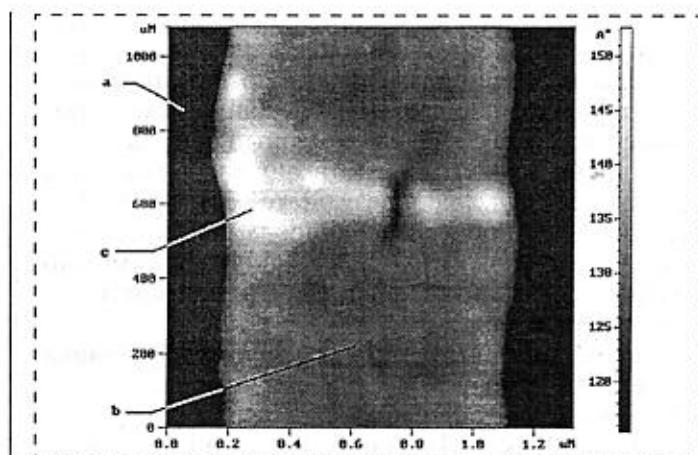


Рис. 3. Вид титановой дорожки после ЛАО:
a — подложка SiO₂/Si, b — аморфный Ti, c — оксид TiO₂. Ширина проводящего канала в Ti составляет 50 нм

Атомно-силовой микроскоп был модифицирован в целях обеспечения возможности проведения ЛАО с одновременным измерением электрических характеристик получаемых структур. Это позволило контролировать процесс формирования наноконтактов по изменению их проводимости. На основе аморфного титана после проведения ЛАО (рис. 3) формировались наноразмерные сужения шириной около 50 нм и длиной 100–200 нм. Так как сам титановый мостик, в котором происходило "вырезание" наносужения, имеет ширину 1 мкм и длину 2 мкм, то сопротивление структуры увеличивалось незначительно. Однако полученного размера наноконтактов не достаточно для проявления квантовых свойств при нормальной температуре. Расчетная величина характерного размера сечения наносужения, при котором уровни энергии начинают расщепляться [8], составляет для титана менее 7 нм.

Оксидирование наносужений, инициированное током

Для контролируемого уменьшения поперечных размеров наносужения до требуемого значения использовался метод локального окисления, инициированного током (ЛОИТ) [9]. В данном случае формирование оксида происходит за счет локального разогрева при протекании тока больших плотностей через узкий наноразмерный канал. Для проведения ЛОИТ применялась интегрированная в ПЭВМ цифровая плата, которая также позволяла измерять вольт-амперные характеристики (ВАХ), но при более низких силах тока. Плата, основанная на 16-битных АЦП — ЦАП-микросхемах, дает возможность подавать напряжения в пределах от -10 до 10 В и измерять ток в цепи. При измерении можно ограничивать силу протекающего тока, а также изменять ее с заданным шагом. В работе минимальный предел по току I составлял 25 мА (до

данного значения проводилось измерение ВАХ формируемых наноконтактов) и шаг был равен 25 мА. Постепенно увеличивая верхний предел протекающего тока, проводилось ЛОИТ. Данная схема позволяет осуществлять равномерный нагрев места оксидирования, что предотвращает образование дефектов в структуре в результате термоудара. Более того, сам процесс оксидирования длится несколько миллисекунд, а результат его можно контролировать по изменениям в зависимости тока от напряжения.

Зная характерные размеры сечения проводника после ЛАО, можно рассчитать плотность тока электронов, проходящего через канал при значении $I = 200$ мА. Плотность тока внутри наносужения составила $j = 5 \cdot 10^7$ А/см². Считая, что вся выделяющаяся теплота идет на нагрев титанового мостика с наносужением, можно оценить температуру T_{\max} в центре проводника [10]:

$$T_{\max} = \frac{I^2 \rho}{8 \lambda h^2 w^2} l^2 + T_0,$$

где λ — коэффициент теплопроводности Ti; ρ , h — объемное удельное сопротивление и толщина пленки Ti; w , l — первоначальные ширина и длина сужения. В области перехода титанового мостика в наносужение температура $T_0 = 50$ °С. Тогда в центре наносужения ее значение будет не ниже 400 °С. Так как при расчете использовались значения коэффициентов, взятые для объемного материала, то реальное значение может быть выше расчетного. По-видимому, этой температуре уже достаточно, чтобы начался процесс оксидирования аморфных пленок (рис. 4), которые в силу своей метастабильности являются более активными, чем поликристаллические пленки.

Электрические свойства сформированных наноконтактов

Исходные структуры с титановыми мостиками имели линейные ВАХ и сопротивление 10 кОм.

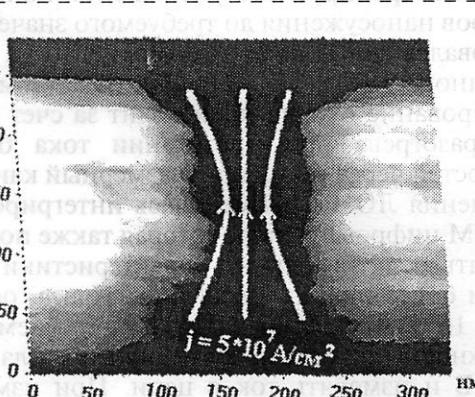


Рис. 4. Увеличенное АСМ-изображение наносужения в пленке Ti перед проведением ЛОИТ

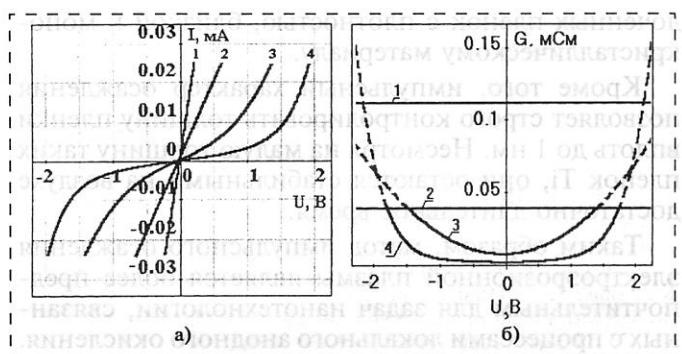


Рис. 5. Изменение ВАХ при формировании наноконтактов (а) и зависимость дифференциальной проводимости от напряжения (б):
1 — исходная Ti дорожка; 2 — после ЛАО; 3, 4 — после первого и второго токового воздействия

Данное значение оказалось выше значения, рассчитанного по топологии кристалла с учетом удельного поверхностного сопротивления $R_{\square} = 0,6$ Ом/□, которое было измерено непосредственно после напыления титановых пленок. Причиной увеличения сопротивления может быть оксидирование части пленки, которое сужает канал проводимости в Ti мостике, а также ухудшает контакт к макроэлектродам.

После проведения ЛАО полное сопротивление схемы увеличилось в 2 раза, и это значение являлось начальным для последующего ЛОИТ. Благодаря контролируемому процессу оксидирования можно было постепенно увеличивать пороговое напряжение наноконтактов при нескольких включениях тока. На рис. 5 показаны ВАХ и зависимость дифференциальной проводимости G от напряжения в наноконтакте U после двух процедур включения тока. Как видно из зависимостей, на них не наблюдается квантования проводимости [11], что, по-видимому, свидетельствует о повышенной температуре наноконтактов при протекании токов больших плотностей и вызванного этим размывании уровней квантования энергии. Несовершенство поверхности наноконтактов также может заметно разрушать квантование проводимости.

* * *

Таким образом, созданы наноконтакты в тонких титановых пленках посредством трехстадийного процесса с использованием стандартной субмикронной технологии, методов ЛАО и ЛОИТ. Доказана возможность оксидирования тонких металлических пленок при протекании тока больших плотностей. Проведено сравнение титановых пленок, выращенных по методам резистивного испарения и импульсно-плазменного осаждения, и показано, что аморфные пленки обладают большей стабильностью и позволяют получать воспроизводимые характеристики наноконтактов. Иссле-

дована дифференциальная проводимость созданных наноконтактов, имеющая явно выраженный нелинейный характер.

Список литературы

1. Held R., Heinzel T., Studerus P., Ensslin K. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope // Physica. 1998. Vol. E. N 2. P. 748–752.
2. Cooper E. B., Manalis S. R., Fang H., Dai H., Matsumoto K., Minne S. C., Hunt T., quote C. F. Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 22. P. 3566–3568.
3. Shiricashi J., Matsumoto K., Miura N., Konagai M. Single-electron transistor with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope nano-oxidation process // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. P. L1257–L1260.
4. Адамов Ю. Ф., Корнеев Н. В., Мокеров В. Г., Неволин В. К. Формирование и электрические свойства планарных 2D-наноразмерных структур // Микросистемная техника. 2000. № 1. С. 13–16.
5. Shevyakov V., Lemeshko S., Roschin V. Conductive sPM probes of base Ti or W refractory compounds // Nanotechnology. N 9. 1998. P. 352–355.
6. Abadal G., Perez-Murano F., Barniol N., Aymerich X. Field induced oxidation of silicon by SPM: study of the mechanism at negative sample voltage by STM, ESTM, and AFM // Appl. Phys. A, Vol. 66. N 7. 1998. P. 791–795.
7. Физика тонких пленок: Современное состояние исследований и технические применения: Пер. с англ. / Под. общ. ред. М. Х. Франкомба и Р. У. Гофмана. Т. 6. М.: Мир. 1973. 392 с.
8. Неволин В. К. Двухэлектродные элементы наноэлектроники на основе квантовых проводов // Микроэлектроника. 1999. Т. 28 № 4. С. 293–300.
9. Schmidt T., Martel R., Sandstrom R. L., and Avouris Ph. Current-induced local oxidation of metal films: Mechanism and quantum-size effects // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, N 15. P. 2173–2175.
10. Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Уч. пособие. М.: МГИЭТ (ТУ). 1996. 91 с.
11. Bobrinetskiy I. I., Nevolin V. K., Korneev N. V. Differential conductance of planar microcontacts formed by a conductive probe // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 3/4. P. 183–188.

РФФИ Страницка 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 № 1–10, 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

Двумерные фазовые переходы на поверхности проводящих кристаллов

Номер проекта: 97-02-18066-а

Год предоставления отчета: 1997

В 1997 г. в рамках проекта выполнены три работы: одна теоретическая и две экспериментальные. В первой проанализированы предэкспоненциальные множители t_0 в формуле вида $t = t_0 \exp(Q/(kT))$ для характеристического времени активируемых двумерных фазовых превращений в адсорбированном слое. Обнаружено, что известные многочисленные t_0 на порядки величины отличаются от рассчитанных на основе теории абсолютных скоростей реакций. Это несогласие предполагается устранить в предположении линейной температурной зависимости энергии связи в двумерном кристалле — Q_{cb} , а также энергии активации Q_m в случае роста двумерных островков. В работе приведены физические основания для такого предположения и рассмотрены следствия из сделанных заключений. Одним из наиболее существенных следствий является ожидаемый аномально сильный температурный эффект работы выхода двумерных островков. Поэтому вторая работа (уже экспериментальная) была посвящена поиску этого эффекта. В самом деле, островки Zr на W отличались необычно сильной зависимостью автозелектронного тока от температуры, что может быть обусловлено заметным температурным эффектом работы выхода. В третьей работе неравновесные поверхностные фазы формировались в результате анизотропного поле-

вого испарения неоднокомпонентного по составу кристалла. Использовался так называемый "ребристый кристалл" на углероженного вольфрама, поверхностный слой которого на значительную толщину состоит (как впервые показано в этой же работе) из карбида вольфрама, обогащенного углеродом сравнительно с составом WC. Примененный атомный зонд позволил выяснить примерный состав фаз и сделать предположения об их структуре, а также о механизме релаксации этих неравновесных фаз.

Нелинейные гальваномагнитные, оптические и термоэлектрические свойства низкоразмерных структур

Номер проекта: 97-02-16321-а

Год предоставления отчета: 1997

Теоретически установлено, что находящийся в сильном тянувшем электрическом поле квазидвумерный электронный газ обладает свойствами сегнетоэлектрика. Если тянувшее поле E_x направлено вдоль одной из осей симметрии СР, а в направлении OY образец разомкнут ($j_y = 0$), то при уменьшении температуры образца T в нем спонтанно возникает устойчивое поперечное электрическое поле $E_y \sim -\pm[\sqrt{(T_c - T)}]$, где температура Кюри T_c определяется величиной $|E_x|$.

дована дифференциальная проводимость созданных наноконтактов, имеющая явно выраженный нелинейный характер.

Список литературы

1. Held R., Heinzel T., Studerus P., Ensslin K. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope // Physica. 1998. Vol. E. N 2. P. 748–752.
2. Cooper E. B., Manalis S. R., Fang H., Dai H., Matsumoto K., Minne S. C., Hunt T., quote C. F. Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 22. P. 3566–3568.
3. Shiricashi J., Matsumoto K., Miura N., Konagai M. Single-electron transistor with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope nano-oxidation process // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. P. L1257–L1260.
4. Адамов Ю. Ф., Корнеев Н. В., Мокеров В. Г., Неволин В. К. Формирование и электрические свойства планарных 2D-наноразмерных структур // Микросистемная техника. 2000. № 1. С. 13–16.
5. Shevyakov V., Lemeshko S., Roschin V. Conductive sPM probes of base Ti or W refractory compounds // Nanotechnology. N 9. 1998. P. 352–355.
6. Abadal G., Perez-Murano F., Barniol N., Aymerich X. Field induced oxidation of silicon by SPM: study of the mechanism at negative sample voltage by STM, ESTM, and AFM // Appl. Phys. A, Vol. 66. N 7. 1998. P. 791–795.
7. Физика тонких пленок: Современное состояние исследований и технические применения: Пер. с англ. / Под. общ. ред. М. Х. Франкомба и Р. У. Гофмана. Т. 6. М.: Мир. 1973. 392 с.
8. Неволин В. К. Двухэлектродные элементы наноэлектроники на основе квантовых проводов // Микроэлектроника. 1999. Т. 28 № 4. С. 293–300.
9. Schmidt T., Martel R., Sandstrom R. L., and Avouris Ph. Current-induced local oxidation of metal films: Mechanism and quantum-size effects // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, N 15. P. 2173–2175.
10. Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Уч. пособие. М.: МГИЭТ (ТУ). 1996. 91 с.
11. Bobrinetskiy I. I., Nevolin V. K., Korneev N. V. Differential conductance of planar microcontacts formed by a conductive probe // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 3/4. P. 183–188.

РФФИ Страницка 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 № 1–10, 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

Двумерные фазовые переходы на поверхности проводящих кристаллов

Номер проекта: 97-02-18066-а

Год предоставления отчета: 1997

В 1997 г. в рамках проекта выполнены три работы: одна теоретическая и две экспериментальные. В первой проанализированы предэкспоненциальные множители t_0 в формуле вида $t = t_0 \exp(Q/(kT))$ для характеристического времени активируемых двумерных фазовых превращений в адсорбированном слое. Обнаружено, что известные многочисленные t_0 на порядки величины отличаются от рассчитанных на основе теории абсолютных скоростей реакций. Это несогласие предполагается устранить в предположении линейной температурной зависимости энергии связи в двумерном кристалле — Q_{cb} , а также энергии активации Q_m в случае роста двумерных островков. В работе приведены физические основания для такого предположения и рассмотрены следствия из сделанных заключений. Одним из наиболее существенных следствий является ожидаемый аномально сильный температурный эффект работы выхода двумерных островков. Поэтому вторая работа (уже экспериментальная) была посвящена поиску этого эффекта. В самом деле, островки Zr на W отличались необычно сильной зависимостью автозелектронного тока от температуры, что может быть обусловлено заметным температурным эффектом работы выхода. В третьей работе неравновесные поверхностные фазы формировались в результате анизотропного поле-

вого испарения неоднокомпонентного по составу кристалла. Использовался так называемый "ребристый кристалл" на углероженного вольфрама, поверхностный слой которого на значительную толщину состоит (как впервые показано в этой же работе) из карбида вольфрама, обогащенного углеродом сравнительно с составом WC. Примененный атомный зонд позволил выяснить примерный состав фаз и сделать предположения об их структуре, а также о механизме релаксации этих неравновесных фаз.

Нелинейные гальваномагнитные, оптические и термоэлектрические свойства низкоразмерных структур

Номер проекта: 97-02-16321-а

Год предоставления отчета: 1997

Теоретически установлено, что находящийся в сильном тянувшем электрическом поле квазидвумерный электронный газ обладает свойствами сегнетоэлектрика. Если тянувшее поле E_x направлено вдоль одной из осей симметрии СР, а в направлении OY образец разомкнут ($j_y = 0$), то при уменьшении температуры образца T в нем спонтанно возникает устойчивое поперечное электрическое поле $E_y \sim -\pm[\sqrt{(T_c - T)}]$, где температура Кюри T_c определяется величиной $|E_x|$.

Таким образом, при $T = T_c$ имеет место неравновесный фазовый переход 2-го рода, при котором в роли параметра порядка выступает поле E_y , а управляющим параметром является температура.

Если образец в направлении OY замкнут на некоторое конечное сопротивление R , то в электронном газе оказываются возможными и неравновесные фазовые переходы 1-го рода. Аналогичная ситуация имеет место и в разомкнутой в OY -направлении периодически легированной латеральной сверхрешетке.

Отмеченные эффекты представляют собой пример самоорганизации в неравновесном электронном газе в твердых телах. При этом, как установлено, существование эффектов не зависит от характера используемых приближений.

Определена функция распределения электронного газа с произвольным законом дисперсии в присутствии электрического поля и градиента температуры. Построена феноменологическая модель времени релаксации и найдена функция распределения электронов в асимметричной одномерной СР.

Разработан эффективный численный метод, позволяющий определять поперечные поля и исследовать их устойчивость с помощью синергетического потенциала в условиях множественного ветвления, а также определять значения различных функционалов на ветвях (например, вольт-амперную характеристику при спонтанном возникновении поперечного электрического поля).

На языке программирования C++ разработано соответствующее программное обеспечение, объектно-ориентированная природа которого позволяет с максимальной гибкостью получать и обрабатывать информацию о различных характеристиках переноса электронов.

Распад световых пучков в фотопрефрактивных кристаллах с формированием искривленных траекторий распространения

Номер проекта: 97-02-18626-а

Год предоставления отчета: 1997

Разработана и экспериментально проверена модель формирования самоискривленных траекторий промежуточных спекл волн фэннинга, объясняющая динамику и структуру стационарных световых структур, образующихся в объеме двойных ОВФ-зеркал.

Рассчитаны, как функции угла невстречности опорных волн, пороги их распада через единственную общую решетку, а также через пару сопряженных встречных волн фэннинга. Показано теоретически, что стандартный механизм реализуется лишь на малых углах невстречности волн накачки, тогда как на больших углах (превышающих Дебаевский угол примерно вдвое) доминирует распад через промежуточные волны.

В экспериментах с кристаллом SBN:Ce исследована динамика различных составляющих результата распада волн накачки фэннинга, конического динамического светорассеяния и обращенных волн. Продемонстрировано, что на малых углах невстречности кристалл, освещенный парой гладких пучков накачки работает в режиме конического светорассеяния, но переходит в режим обращения волн накачки на больших углах. Измерения показали, что граница между режимами отвечает именно Дебаевскому углу образца.

Построена аналитическая модель стационарного нелинейного распространения встречных частично сопряженных спекл пучков по общей искривленной траектории. Найден порог образования солитонного решения, а также формы угловых спектров составляющих его пучков.

Обнаружен экспериментально и обоснован теоретически новый нелинейно-оптический эффект — самозахват из-

лучения отражательными динамическими решетками. Эффект состоит в увеличении интенсивности света вблизи задней грани освещенного лазерным пучком фотопрефрактивного кристалла за счет встречных отражений двумя зеркалами: внешним линейным зеркалом вблизи этой грани и локализованной в кристалле адаптивной отражательной решетки. В образце KNbO(3):Fe пятикратное увеличение мощности продемонстрировано экспериментально. Эффект является, по-видимому, первой демонстрацией самоорганизующегося "фотонного кристалла".

Сурфактанты-халькогены и сублимация псевдоморфных пленок многокомпонентных полупроводников

Номер проекта: 97-02-18491-а

Год предоставления отчета: 1997

Основные результаты за отчетный период сводятся к следующему:

- проведен расчет когерентной поверхностной фазовой диаграммы для псевдоморфных кристаллов InGaAsP на подложках GaAs различных ориентаций и получены равновесные давления 20 компонентов газовой фазы вдоль линии трехфазного равновесия кристалл — жидкий металлический раствор — расплав — пар как функции температуры и расстояния от кристалла;
- синтезированы пленки InGaAsP (InGaP) толщиной 200—400 нм на подложках GaAs (100), (111)A и (111)B с решеточным несоответствием в диапазоне 0—0,5 %;
- методом одноволновой сканирующей эллипсометрии исследованы распределения эллипсометрических параметров "пси" и "дельта" по площади гетероструктур InGaAsP/GaAs (толщина псевдоморфной пленки 200—400 нм, ориентация подложки (100), (111)A, (111)B, несоответствие параметров решетки 0—0,005), анализ которых позволил установить, что разброс толщины псевдоморфных пленок на площади 1 см² не превышает 10 нм;
- методом спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий 2,5—5 эВ измерены действительная и мнимая части псевдодиэлектрической функции гетероэпитаксиальных пленок InGaAsP, а также эволюция этих параметров при изохронных (30 мин) отжигах в сверхвысоком вакууме в диапазоне температур 300—700 К;
- установлено, что максимальная температура конгруэнтной сублимации изорешеточной пленки InGaP/GaAs (111)A не превышает 700 К;
- методом одноволновой автоматической эллипсометрии *in situ* изучены оптические характеристики и механизм конденсации из молекулярного пучка сверхтонких пленок теллура на подложке из кремния.

Изучение акустических и акустоэлектронных явлений в пространственно упорядоченных нанокомпозитах — решетках кластеров субмикронных размеров

Номер проекта: 97-02-18056-а

Год предоставления отчета: 1997

Развита технология синтеза упорядоченных трехмерных решеток сферических кластеров SiO₂ — опалов, а также нанокомпозитов на основе структуры опала (опал — Te, опал —

фуллерен C₆₀) с размерами, достаточными для проведения акустических исследований. Определены частотные и температурные зависимости затухания и скорости объемных и поверхностных акустических волн в опалах, аэрогелях и высокопористых наноструктурах на основе нанокластеров SiO₂ и Al₂O₃. Обнаружено, что затухание акустических волн как в правильных трехмерных "монокристаллических" решетках нанокластеров SiO₂, так и в существенно неупорядоченных, "поликристаллических" структурно-дефектных решетках значительно превышает затухание акустических волн в обычных монокристаллах. Установлено, что в пределах погрешности (до 1 %) в исследованном диапазоне частот дисперсия акустических волн в опалах отсутствует.

Важным результатом проведенных исследований следует считать вывод о том, что характерный масштаб упругой неоднородности в опале определяют нанокластеры наименьших размеров (порядка 2,0–4,0 нм), которые, как известно, образуют субструктуру периодических сферических SiO₂ кластеров (с размерами 250–350 нм), в свою очередь представляющих собой наиболее крупномасштабные "элементарные частицы" плотноупакованной решетки опала. В результате показано, что акустическая волна распространяется в структуре опала, как в эффективной наноструктурной среде с масштабом неоднородности порядка 2,0–4,0 нм, и наличие крупномасштабной структуры с периодом 250–350 нм может оказывать, по-видимому, лишь слабое возмущение на параметры распространения волны.

Показано, что в условиях окружающей атмосферы параметры распространения акустических волн в наноструктурной среде существенно определяются наличием в ее порах адсорбированной влаги. Так, с ростом температуры до 100 °C скорость звука уменьшается более чем на 10 %, а вблизи этой температуры наблюдается резко выраженный пик затухания акустической волны, обусловленный, по-видимому, кипением воды.

Полученные результаты анализируются в рамках переключационной и фрактальной моделей структуры и динамики исследованных наноструктурных сред.

Новые механизмы взаимодействия акустических волн со средой в современных материалах и слоистых структурах, созданных на их основе

Номер проекта: 97-02-17671-а

Год предоставления отчета: 1997

Исследованы новые физические явления в современных материалах: фотопрекративных кристаллах, высокотемпературных сверхпроводниках и содержащих их слоистых структурах. В существенно иной постановке изучалось обнаруженное нами ранее явление фотоакустической памяти в условиях эффекта поля. В германосиликате висмута экспериментально наблюдалась как мгновенный фотоакустический отклик, так и сигнал фотоакустической памяти для случая объемных звуковых волн. Поведение сигнала фотоакустической памяти принципиально отличалось от рассмотренного нами ранее случая поверхностных волн. Изучены основные особенности явления. Экспериментально и теоретически исследовалось отражение акустических волн от голограммических решеток, созданных в полуизолирующих кристаллах импульсной засветкой. Главная особенность работы в том, что анализируется изменение отражающих свойств голограммической решетки во времени.

Следует отметить очень высокую эффективность отражения. Показано, что исследования такого типа позволяют получить совершенно новую информацию о механизмах фотопрекративных явлений, которую не удается извлечь

стандартными методами фотопрекратии. Предложено объяснение экспериментально обнаруженного одной из зарубежных групп эффекта, который трактовался как сильно нелинейная зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления. На основе аналогии между действием допинга и действием давления показано, что неоднородность образцов неизбежно приведет к появлению области давлений, где температура перехода не зависит от давления. Это позволило понять основные особенности эксперимента и предсказать характер поведения для других материалов.

В слоистой структуре фотопрекративный кристалл — пленка высокотемпературного сверхпроводника исследовалась влияние неоднородной засветки на сверхпроводящие свойства пленки. Изучен механизм локального управления сверхпроводящими свойствами с помощью света. Рассмотрены возможности акустики в такой системе.

Светочувствительность германосиликатного стекла: механизмы и формирование микроструктур

Номер проекта 97-92-17244-а

Год предоставления отчета: 1997

Было проведено экспериментальное исследование УФ фотонизированных процессов в германосиликатном стекле, основным светочувствительным дефектом которого является германиевый кислородно-дефицитный центр (ГКДЦ). На данном этапе основное внимание было уделено исследованию однофотонных реакций ГКДЦ (возбуждение, релаксация, распад ГКДЦ и взаимодействие с молекулярным водородом), а также формированию и исследованию параметров волоконных микроструктур.

Получены следующие результаты: обнаружена сильная зависимость выхода фотопрекаций ГКДЦ в исходных образцах от концентрации GeO₂ и от присутствия в сердцевине световода молекулярного водорода (и та и другая примесь по отдельности существенно повышают скорость фотопрекаций ГКДЦ); установлены особенности механизма их взаимного влияния на фотораспад ГКДЦ: в образцах, насыщенных водородом, выход фотопрекаций ГКДЦ не зависит от концентрации GeO₂ и определяется исключительно одноквантовыми процессами взаимодействия триплетно-возбужденных ГКДЦ и молекулярного водорода.

С использованием ЭПР-спектроскопии исследован состав продуктов фотопрекаций ГКДЦ и H₂.

Обнаружен эффект спектральной и фотохимической неоднородности ГКДЦ. Установлено, что именно он является причиной существенной неэкспоненциальности зависимости выхода фотопрекации ГКДЦ от дозы УФ излучения.

Через специально созданную амплитудную маску излучением KrF эксимерного лазера в германосиликатных световодах с различным содержанием GeO₂ были сфабрикованы длиннопериодные простые и чирпированные решетки ($d = 250 \pm 350$ мкм, область спектра 1530 нм, спектральная ширина пика поглощения от 10 до 100 нм, интенсивность от 10 до 100 %).

Проведены исследования влияния на параметры уже сфабрикованных длиннопериодных решеток последующей импрегнации при высоком давлении (> 150 атм) молекулярного водорода. Обнаружен эффект сильного рассеяния света, проходящего по световоду, на неоднородностях нового типа, связанных с внедрением больших концентраций водорода в сетку германосиликатного стекла. Показано, что индуцированная водородом разница показателей преломления сердцевины и оболочки зависит от номера оболочечной моды.