

**МСТ**

# **МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА**

**№ 8 ✦ 2004**

**ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ**

**Журнал выпускается при научно-методическом руководстве**

**Отделения информационных технологий и вычислительных систем**

**Российской Академии наук**

**Издается с 1999 г.**

**ISSN 1684-6419**

**Главный редактор**

Мальцев П. П.

**Зам. гл. редактора**

Лучинин В. В.

**Редакционный совет:**

Аристов В. В.  
Васильев В. В.  
Гапонов С. В.  
Каляев И. А.  
Климов Д. М.  
Лифшиц В. Г.  
Мокеров В. Г.  
Никитов С. А.  
Чаплыгин Ю. А.

**Редакционная коллегия:**

Антонов Б. И.  
Белоус А. И.  
Быков В. А.  
Васильев А. А.  
Волчихин В. И.  
Горнев Е. С.  
Градецкий В. Г.  
Журавлев П. В.  
Захаревич В. Г.  
Кальнов В. А.  
Карякин А. А.  
Кузин А. Ю.  
Мокров Е. А.  
Норенков И. П.  
Панич А. Е.  
Панфилов Ю. В.  
Петросянц К. О.  
Петрунин В. Ф.  
Путилов А. В.  
Пятышев Е. Н.  
Сауров А. Н.  
Сигов А. С.  
Станкевич В. Г.  
Старостин А. К.  
Степанов Ю. И.  
Сухопаров А. И.  
Телец В. А.

**Отв. секретарь**

Лысенко А. В.

**Редакция:**

Безменова М. Ю.  
Григорин-Рябова Е. В.

**Учредитель:**

Издательство "Новые технологии"

## **СОДЕРЖАНИЕ**

### **НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ**

Алфимов С. М., Быков В. А., Гребенников Е. П., Желудева С. И., Мальцев П. П., Петрунин В. Ф., Чаплыгин Ю. А. Развитие в России работ в области нанотехнологий . . . . .	2
Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокомпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Часть III . . . . .	9
Серов И. Н., Иошт М. А., Кощеев С. В., Марголин В. И., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. Анализ структурных характеристик нанокристаллических слоев селенида свинца . . . . .	17
Ломаева С. Ф., Ломаев И. Л. Метод измерения толщины покрытий на поверхностиnanoструктурных материалов с использованием АСМ и РФЭС. . . . .	20

### **МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ**

Шалобаев Е. В., Монахов Ю. С., Старжинский В. Е., Шилько С. А. Технология изготовления зубчатых колес и передач для мироэлектромеханических систем. Технологии индивидуального формообразования микромеханики . . . . .	24
Берикашвили В. Ш., Григорьянц В. В., Ключник Н. Т., Кочмарев Л. Ю., Шилов И. П., Яковлев М. Я. СВЧ-плазмохимическое осаждение планарных волноводных структур на основе кварцевого стекла. . . . .	28

### **КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ**

Цветков Ю. Б. Анализ совместимости слоев в производстве изделий микросистемной техники . . . . .	33
---	----

### **ЭЛЕМЕНТЫ МИКРО- И НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ**

Михайлов П. Г. Исследования по созданию высокотемпературных сенсорных элементов и структур . . . . .	38
---	----

СТРАНИЧКА РФФИ . . . . .	45
--------------------------	----

Contents . . . . .	48
--------------------	----

**Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России**

Аннотации статей журнала на русском и английском языках и требования к оформлению  
статей доступны на сайте журнала: <http://www.microsystems.ru>.

**ПОДПИСКА:**

- по каталогу Роспечати (индекс 79493);
- по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
- в редакции журнала (тел./факс: 269-55-10)

# Нанотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 621.3.049

**С. М. Алфимов,**  
Минобороны России,  
**В. А. Быков,** д-р физ.-мат. наук,  
НТ МДТ (Москва, Зеленоград),  
**Е. П. Гребенников,**  
ОАО "ЦНИТИ "Техмаш",  
**С. И. Желудева,** д-р физ.-мат. наук, проф.,  
Институт кристаллографии  
им. А. В. Шубникова РАН,  
**П. П. Мальцев,** д-р техн. наук, проф.,  
Секция прикладных проблем  
при Президиуме РАН,  
**В. Ф. Петрунин,**  
Минатом России,  
**Ю. А. Чаплыгин,** чл.-корр. РАН,  
МИЭТ

## РАЗВИТИЕ В РОССИИ РАБОТ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

*Рассматриваются вопросы технологической революции и роли нанотехнологий в развитии технологического комплекса России*

### Введение

Стратегическими национальными приоритетами Российской Федерации, изложенными в утвержденных 30 марта 2002 г. Президентом Российской Федерации "Основах политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу" [1], являются: повышение качества жизни населения, достижение экономического роста, развитие фундаментальной науки, образования и культуры, обеспечение обороны и безопасности страны.

Одним из реальных направлений достижения этих целей может стать ускоренное развитие нанотехнологий на основе накопленного научно-технического задела в этой области и внедрение их в технологический комплекс России [2–4].

В основе такого подхода лежат:

- использование особенностей свойств вещества (материалов) при уменьшении его размеров до нанометрового масштаба;
- ряд выдающихся открытий последних лет в области физики низкоразмерных систем и структур (целочисленный и дробный квантовые эффекты Холла, квазичастицы с дробным зарядом и др.);
- разработка приборов и устройств на основе квантовыхnanoструктур (лазеры на квантовых точках, сверхбыстро действующие транзисторы, запоминающие устройства на основе эффекта гигантского магнитосопротивления);

- появление и развитие новых технологических приемов (приемы и методы, базирующиеся на принципах самосборки и самоорганизации; методы, основанные на зондовой микроскопии и технике сфокусированных ионных пучков; LIGA-технологии как последовательность процессов литографии, гальваники и формовки) и диагностических методов (сканирующая зондовая микроскопия/спектроскопия; рентгеновские методы с использованием синхротронного излучения; электронная микроскопия высокого разрешения; фемтосекундные методы);
- создание новых материалов с необычными свойствами (фуллерены, нанотрубки, нанокерамика) и конструкционных наноматериалов с рекордными эксплуатационными характеристиками.

Развитие перечисленных и близких к ним направлений науки, техники и технологий, связанных с созданием, исследованиями и использованием объектов с наноразмерными элементами, уже в ближайшие годы приведет к кардинальным изменениям во многих сферах человеческой деятельности — в материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии.

Новейшие нанотехнологии наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке, сравнимым и даже превосходящим по своим масштабам с преобразованиями в технике и обществе, вызванными крупнейшими научными открытиями XX века.

В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки.

Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой и рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. К настоящему времени бюджетное финансирование этой программы увеличилось по сравнению с 2000 г. в 2,5 раза и достигло в 2003 г. 710,9 млн долл., а на четыре года, начиная с 2005 г., планируется выделить еще 3,7 млрд долл. Аналогичные программы приняты Европейским союзом, Японией, Китаем, Бразилией и рядом других стран.

В России работы по разработке нанотехнологий начаты еще 50 лет назад, но слабо финансируются и ведутся только в рамках отраслевых программ. К настоящему времени назрела необходимость фор-

мирования программы общефедерального масштаба с учетом признания важной роли нанотехнологий на самом высоком государственном уровне.

Широкомасштабное и скоординированное развертывание на базе существующего задела работ в области нанотехнологий позволит России восстановить и поддерживать паритет с ведущими государствами в науке и технике, ресурсо- и энергосбережении, в создании экологически адаптированных производств, в здравоохранении и производстве продуктов питания, уровне жизни населения, а также обеспечит необходимый уровень обороноспособности и безопасности государства.

Нанотехнологии могут стать мощным инструментом интеграции технологического комплекса России в международный рынок высоких технологий, надежного обеспечения конкурентоспособности отечественной продукции.

Разработка и успешное освоение новых технологических возможностей потребует координации деятельности на государственном уровне всех участников нанотехнологических проектов, их всестороннего обеспечения (правового, ресурсного, финансово-экономического, кадрового), активной государственной поддержки отечественной продукции на внутреннем и внешнем рынках.

Формирование и реализация активной государственной политики в области нанотехнологий позволит с высокой эффективностью использовать интеллектуальный и научно-технический потенциал страны в интересах развития науки, производства, здравоохранения, экологии, образования и обеспечения национальной безопасности России.

В статье используются следующие термины:

- **нанотехнология** — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;
- **наноматериалы** — материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;
- **наносистемная техника** — полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Актуальность и важность указанных работ определили необходимость включения научных направлений, связанных с нанотехнологиями, в Перечень критических технологий Российской Федерации, утвержденный Президентом Российской Федерации.

Разработка и применение нанотехнологий и связанных с ними направлений науки, техники и производства позволяют достичь следующих основных целей:

- ◆ *в сфере политики:*
  - укрепление позиций России в группе государств-лидеров мирового развития;
  - повышение рейтинга России в международном разделении труда;
- ◆ *в сфере экономики:*
  - изменение структуры валового внутреннего продукта в сторону увеличения доли наукоемкой продукции;
  - повышение эффективности производства;
  - переориентация российского экспорта с, в основном, сырьевых ресурсов на конечную высокотехнологичную продукцию и услуги путем внедрения наноматериалов и нанотехнологий в технологические процессы российских предприятий;
- ◆ *в сфере национальной безопасности:*
  - обеспечение экономической и технологической безопасности на базе широкого внедрения нанотехнологий в модернизацию используемого и создание нового, более эффективного оборудования;
  - повышение степени безопасности государства путем широкого внедрения наносенсорики для эффективного контроля присутствия следов взрывчатых веществ, наркотиков, отправляющих веществ в условиях угроз террористических актов, техногенных катастроф и других факторов внешнего воздействия;
  - совершенствование имеющегося вооружения и создание новое военной и специальной техники;
- ◆ *в социальной сфере:*
  - повышение качественных показателей жизни и экологической безопасности населения путем внедрения в практическое здравоохранение систем диагностики, базирующихся на нанотехнологиях и предназначенных для раннего обнаружения тяжелых и хронических заболеваний (ранняя диагностика рака, гепатита, сердечно-сосудистых заболеваний, аллергии), профилактики и лечения, а также развитие производства новых препаративных форм лекарств и витаминов;
  - создание новых рабочих мест для высококвалифицированного персонала инновацион-

ных предприятий, создающих продукцию с использованием нанотехнологий;

◆ в сфере образования и науки:

- развитие фундаментальных представлений о новых явлениях, структуре и свойствах наноматериалов;
- формирование научного сообщества, подготовка и переподготовка кадров, нацеленных на решение научных, технологических и производственных проблем нанотехнологий, создание наноматериалов и наносистемной техники, с достижением на этой основе мирового уровня в фундаментальной и прикладной науках;
- распространение знаний в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники.

Эффективное достижение намеченных целей потребует системного подхода к решению целого ряда взаимоувязанных задач, основными из которых являются:

- координация работ в области создания и применения нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники;
- создание научно-технической и организационно-финансовой базы, позволяющей сохранить и развивать имеющийся в России приоритетный задел в исследованиях и применении нанотехнологий; развитие бюджетных и внебюджетных фондов, поощряющих и развивающих исследования в области наноматериалов и нанотехнологий и стимулирующих вклады инвесторов;
- формирование инфраструктуры для организации эффективных фундаментальных исследований, поиска возможных применений их результатов, развития новых нанотехнологий и их быстрой коммерциализации;
- поддержка межотраслевого сотрудничества в области создания наноматериалов и развития нанотехнологий;
- обеспечение заинтересованности в решении научных, технологических и производственных проблем развития нанотехнологий и наноматериалов путем либерализации налоговой политики, оптимизации финансовой политики; создание системы защиты интеллектуальной собственности;
- разработка и внедрение новых подходов к обучению специалистов в области нанотехнологий.

### Основные направления развития нанотехнологий в России

Наиболее значительные практические результаты могут быть достигнуты в следующих областях:

◆ в создании твердотельных поверхностных и многослойныхnanoструктур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами с помощью конструирования их на атомном уровне (например, средствами зонной инженерии и инженерии волновых функций) и использования современных высоких технологий (различные модификации молекулярно-пучковой и молекулярно-химической эпитаксии, самоорганизация, электронная литография, технологические методы туннельной микроскопии) с получением в результате принципиально новых объектов и приборов для исследований и различных приложений — сверхрешетки, квантовые ямы, точки и нити, квантовые контакты, атомные кластеры, фотонные кристаллы, спин-туннельные структуры;

◆ в экстремальной ультрафиолетовой (ЭУФ) литографии на основе использования длины волны, равной 13,5 нм, обеспечивающей помимо создания наноэлектронных суперпроизводительных вычислительных систем переход в мир атомных точностей, что неизбежно скажется на смежных областях знаний и производства;

◆ в микроэлектромеханике, в основе которой лежит объединение поверхностной микрообработки, использующейся в микроэлектронной технологии, с объемной обработкой и применением новых наноматериалов, физических эффектов и LIGA-технологии на основе синхротронного излучения, обеспечивших прорыв в области создания микродвигателей, микrorоботов, микронасосов для микрофлюидики, микрооптики, сверхчувствительных сенсоров различных физических величин — давления, ускорения, температуры, а также создания сверхминиатюрных устройств, способных генерировать энергию, проводить мониторинг окружающей среды, передвигаться, накапливать и передавать информацию, осуществлять определенные воздействия по заложенной программе или команде ("умная пыль", микrorоботы);

◆ в конструировании молекулярных устройств (наномашин и нанодвигателей, устройств распознавания и хранения информации) и в создании nanoструктур, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы. В перспективе это позволит использовать принципы приема и обработки информации, реализуемые в биологических объектах (молекулярная электроника);

◆ в разнообразном применении фуллереноподобных материалов и нанотрубок, обладающих рядом особых характеристик, включая химическую стойкость, высокие прочность, жесткость, ударную вязкость, электро- и теплопроводность. В зависимости от тонких особенностей молекулярной сим-

метрии фуллерены и нанотрубки могут быть диэлектриками, полупроводниками, обладать металлической и высокотемпературной сверхпроводимостью. Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными для изготовления электрических проводов, сверхпроводящих соединений или целых устройств, которые с полным основанием можно назвать изделиями молекулярной электроники. Углеродные нанотрубки используются также в качестве игольчатых щупов сканирующих зондовых микроскопов, в дисплеях с полевой эмиссией, высокопрочных композиционных материалах, электронных устройствах, в водородной энергетике в качестве контейнеров для хранения водорода;

- ◆ в создании новых классов наноматериалов и наноструктур, включая:
- фотонные кристаллы, поведение света в которых сравнимо с поведением электронов в полупроводниках. На их основе возможно создание приборов с быстродействием более высоким, чем у полупроводниковых аналогов;
- разупорядоченные нанокристаллические среды для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с более высокой яркостью (на 2–3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;
- функциональную керамику на основе литиевых соединений для твердотельных топливных элементов, перезаряжаемых твердотельных источников тока, сенсоров газовых и жидких сред для работы в жестких технологических условиях;
- квазикристаллические наноматериалы, обладающие уникальным сочетанием повышенной прочности, низкого коэффициента трения и термостабильности, что делает их перспективными для использования в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;
- конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы для режущих инструментов с повышенной износстойкостью и ударной вязкостью, а также наноструктурные защитные термо- и коррозионностойкие покрытия;
- полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью;
- биосовместимые наноматериалы для создания искусственной кожи, принципиально новых типов перевязочных материалов с антимикробной, противовирусной и противовоспалительной активностью;
- наноразмерные порошки с повышенной поверхностной энергией, в том числе магнитные, для дисперсионного упрочнения сплавов, создания элементов памяти аудио- и видеосистем,

добавок к удобрениям, кормам, магнитным жидкостям и краскам;

- органические наноматериалы, обладающие многими свойствами, недоступными неорганическим веществам. Органическая нанотехнология на базе самоорганизации позволяет создавать слоистые органическиеnanoструктуры, являющиеся основой органической наноэлектроники и конструировать модели биомембран клеток живых организмов для фундаментальных исследований процессов их функционирования (молекулярная архитектура);
- полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы для нелинейных оптических и магнитных систем, газовых сенсоров, биосенсоров, мультислойных композитных мембран;
- покровные полимеры для защитных пассивирующих, антифрикционных, селективных, прозрачных покрытий;
- полимерные nanoструктуры для гибких экранов;
- двумерные сегнетоэлектрические пленки для энергонезависимых запоминающих устройств;
- жидкокристаллические наноматериалы для высокинформативных и эргonomичных типов дисплеев, новых типов жидкокристаллических дисплеев (электронная бумага).

### **Перспективы использования нанотехнологий**

Использование возможностей нанотехнологий может уже в недалекой перспективе принести резкое увеличение стоимости валового внутреннего продукта и значительный экономический эффект в следующих базовых отраслях экономики.

- В машиностроении — увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечивают адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса. Например, эти решения позволяют снизить погрешность обработки с 40 мкм до сотен нанометров при стоимости такого отечественного станка около 12 тыс. долл. и затратах на модернизацию не более 3 тыс. долл. Равные по точности серийные зарубежные станки стоят не менее 300–500 тыс. долл. При этом в модернизации нуждаются не менее 1 млн активно используемых металлорежущих станков из примерно 2,5 млн станков, находящихся на балансе российских предприятий.

- *В двигателестроении и автомобильной промышленности* — за счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей можно добиться значительного (до 1,5—4 раз) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения втрое эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения совокупности технических показателей (снижение шума, вредных выбросов), что позволяет успешнее конкурировать как на внутреннем, так и на внешнем рынках.
- *В электронике и оптоэлектронике* — расширение возможностей радиолокационных систем за счет применения фазированных антенных решеток с малошумящими СВЧ-транзисторами на основеnanoструктур и волоконно-оптических линий связи с повышенной пропускной способностью с использованием фотоприемников и инжекционных лазеров на структурах с квантовыми точками; совершенствование тепловизионных обзорно-прицельных систем на основе использования матричных фотоприемных устройств, изготовленных на базе нанотехнологий и отличающихся высоким температурным разрешением; создание мощных экономичных инжекционных лазеров на основе nanoструктур для накачки твердотельных лазеров, используемых в фемтосекундных системах.
- *В информатике* — многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации, а также создание новых архитектур высокопроизводительных устройств с приближением возможностей вычислительных систем к свойствам объектов живой природы с элементами интеллекта; адаптивное распределение управления функциональными системами, специализированные компоненты которых способны к самообучению и координированым действиям для достижения цели.
- *В энергетике* (в том числе атомной) — наноматериалы используются для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики (адсорбция и хранение водорода на основе углеродных nanoструктур, увеличение в несколько раз эффективности солнечных батарей на основе процессов накопления и энергопереноса в неорганических и органических материалах с нанослоевой и кластерно-фрактальной структурой, разработка электродов с развитой поверхностью для водородной энергетики на основе трековых мембранных). Кроме того, наноматериалы применяются в тепловыделяющих и нейтронопоглощающих элементах ядерных реакторов; с помощью нанодатчиков обеспечивается охрана окружающей среды при хранении и переработке отработавшего ядерного топлива и мониторинга всех технологи-

ческих процедур для управления качеством сборки и эксплуатации ядерных систем; нанофильтры используются для разделения сред в производстве и переработке ядерного топлива.

- *В сельском хозяйстве* — применение нанопрепараторов стероидного ряда, совмещенных с бактериородопсином, показало существенное (в среднем 1,5—2 раза) увеличение урожайности практических всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные) и технических (хлопок, лен) культур, повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям. Например, в опытах на различных видах животных показано резкое повышение их сопротивляемости стрессам и инфекциям (падеж снижается в 2 раза относительно контрольных групп животных) и повышение продуктивности по всем показателям в 1,5—3 раза.
- *В здравоохранении* — нанотехнологии обеспечивают ускорение разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанопрепартивных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов). Общепризнано, что рынок здравоохранения является одним из самых значительных в мире, в то же время он слабо структурирован и в принципе "не насыщен", а решаемые задачи носят гуманитарный характер.
- *В экологии* — перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, ороснения морской воды, а также использование различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биодеградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанопрепартивных форм на основе бактериородопсина. Исследования, проведенные с натуральными образцами почв, пораженных радиационно и химически (в том числе и чернобыльскими), показали возможность восстановления их с помощью разработанных препаратов до естественного состояния микрофлоры и плодоносности за 2,5—3 месяца при радиационных поражениях и за 5—6 месяцев при химических.

#### **Ключевые проблемы развития нанотехнологий в России**

Анализ мирового опыта формирования национальных и региональных программ по новым на-

учно-техническим направлениям свидетельствует о необходимости выделения некоторых ключевых проблем в области разработки наноматериалов и нанотехнологий.

Первая проблема — формирование круга наиболее перспективных их потребителей, которые могут обеспечить максимальную эффективность применения современных достижений. Необходимо выявить, а затем и сформировать потребности общества в развитии нанотехнологий и наноматериалов, способных существенно повлиять на экономику, технику, производство, здравоохранение, экологию, образование, оборону и безопасность государства.

Вторая проблема — повышение эффективности применения наноматериалов и нанотехнологий. На начальном этапе стоимость наноматериалов будет выше, чем обычных материалов, но более высокая эффективность их применения будет давать прибыль. Поэтому необходимо среднесрочное и долгосрочное финансирование НИОКР по наноматериалам и нанотехнологиям с выбором способов реализации программы, включая масштабы и источники финансирования. Государство заинтересовано в быстрейшем развитии перспективного направления, поэтому оно должно взять на себя основные расходы на проведение фундаментальных и прикладных исследований, формирование инноваций.

Третья проблема — собственно разработка новых промышленных технологий получения наноматериалов, которые позволят России сохранить некоторые приоритеты в науке и производстве.

Четвертая проблема — обеспечение перехода от микротехнологий к нанотехнологиям и доведение разработок нанотехнологий до промышленного производства, особенно в области электроники и информатики.

Пятая проблема — широкомасштабное развитие фундаментальных исследований во всех областях науки и техники, связанных с развитием нанотехнологий.

Шестая проблема — создание исследовательской инфраструктуры, включая:

- разработку специальной метрологии и государственных стандартов в области нанотехнологии;
- развитие физических и аппаратурно-методических основ адекватной диагностики наноматериалов на базе электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной и туннельной микроскопии, поверхностью-чувствительных рентгеновских методик с использованием синхротронного излучения, электронной микроскопии для химического анализа, электронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии.

Седьмая проблема — создание финансово-экономического механизма формирования оборотных средств у институтов и предприятий-разработчиков наноматериалов и нанотехнологий, а также развитие инфраструктуры, обеспечивающей поддержку инновационной деятельности в этой сфере на всех ее стадиях — от выполнения научно-технических разработок до реализации высокотехнологической продукции.

Восьмая проблема — привлечение, подготовка и закрепление квалифицированных научных, инженерных и рабочих кадров для обновленного технологического комплекса Российской Федерации.

Для выработки и практической реализации необходимых и достаточных мер в области создания и развития нанотехнологий должна быть сформирована государственная политика, которая, в свою очередь, должна рассматриваться как часть государственной научно-технической политики, определяющей цели, задачи, направления, механизмы и формы деятельности органов государственной власти Российской Федерации по поддержке научно-технических разработок и использованию их результатов.

К таким мерам прежде всего необходимо отнести:

- разработку и реализацию материально-технического обеспечения работ в области нанотехнологий с максимальным учетом возможностей кооперации в использовании уникального сверхдорогостоящего научного и экспериментально-исследовательского оборудования;
- подготовку, повышение квалификации, привлечение и закрепление кадров (прежде всего молодых специалистов) в области нанотехнологий для их использования в научной и промышленной сферах;
- изучение рынка наукоемкой продукции в части нанотехнологий с использованием методов прогнозирования и технико-экономической оценки;
- анализ современного состояния научно-исследовательских работ фундаментального и прикладного профиля в соответствии с общими отечественными и мировыми тенденциями в развитии данного направления, а также резуль-

- тативности законченных исследований и их дальнейшей перспективности;
- определение приоритетных ориентированных направлений в области нанотехнологий, результаты которых могут быть использованы в ближайшее время, среднесрочной и дальней перспективе, а также в фундаментальных и поисковых исследованиях;
  - разработку и использование системы координации и кооперации проводимых исследований в области нанотехнологий;
  - создание и использование экспертных систем и баз данных как информационного возобновляемого ресурса в области последних достижений, связанных с разработкой и применением нанотехнологий в стране и за рубежом;
  - отработку систем взаимодействия государства с предпринимательским сектором экономики в целях формирования рынка нанотехнологий, привлечения внебюджетных средств для проведения исследований и организации соответствующих производств; разработку мер по активизации участия бюджетных и внебюджетных фондов и частных инвесторов на всех стадиях разработки и освоения нанотехнологий;
  - разработку системы мер по организации эффективного взаимовыгодного международного сотрудничества в области исследований и практического использования нанотехнологий.

Работы в области развития нанотехнологий могут быть организованы по следующей схеме:

- на первом этапе (начиная с 2005 г.) включить в состав федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники" на 2002–2006 годы специальный раздел по развитию работ, связанных с созданием и использованием нанотехнологий, сконцентрировав в нем интеллектуальные, финансовые и материально-технические ресурсы в данной области;
- на втором этапе, учитывая масштабность задач по развитию фундаментальных исследований, прикладных технологических работ и созданию инновационной инфраструктуры, разработать самостоятельную программу федерального уровня (на 2006–2010 гг.), учитывающей программы, реализуемые федеральными органами исполнительной власти, субъектами РФ и отдельными организациями различных форм собственности с условным названием "Нанотехнологии".

Программа должна включать фундаментальные исследования, прикладные исследования и разработ-

ки, внедрение и организацию производства, а также вопросы, связанные с подготовкой и привлечением высококвалифицированных кадров. Подготовка и согласование элементов данной программы могла бы быть начата уже в 2004 г. со сроком представления окончательного варианта в 2005 г.

Предлагаемый порядок организации и выполнения работ обусловлен тем, что на сегодняшний день развитие нанотехнологий как научно-технического направления во многом еще находится на стадии поиска и даже осознания возможных путей его реализации как в чисто научном плане, так и в достижении потенциально значимых практических результатов и поэтому требует активного участия государства с использованием всех возможных форм и методов государственного управления и поддержки.

Итогом реализации национальной программы должно стать перевооружение ведущих отраслей промышленности на основе широкого внедрения нанотехнологий.

Для разработки и практической реализации перечисленных и иных мер, обеспечения координации органов государственной власти в решении проблем, связанных с развитием отечественной науки и экономики, необходимо создание Межведомственного Совета по нанотехнологиям. В состав Совета и его секций должны входить ученые и специалисты Российской академии наук, высшей школы и промышленности, федеральных органов исполнительной власти, субъектов Российской Федерации и представителей деловых кругов.

Перечисленные выше проблемы обсуждались на Круглом столе "Нанотехнологии" 20 мая 2004 г. в рамках выставки "Перспективные технологии XXI века" (ВВЦ, г. Москва), организованной Министерством образования и науки Российской Федерации.

#### Список литературы

1. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу // Поиск. 2002. № 16 (19 апреля).
2. Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Копьев П. С., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н., Сурис Р. А. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–13.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.
4. Глинк Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 589 с.

УДК 539.2+621.38

**М. И. Самойлович**, д-р физ.-мат. наук,  
**С. М. Клещева**, канд. геол.-минерал. наук,  
**А. Ф. Белянин**, д-р техн. наук,  
**В. Д. Житковский**, канд. техн. наук,  
**М. Ю. Цветков**,  
ЦНИТИ "Техномаш", г. Москва,  
e-mail: samoylovich@technomash.ru

## ТРЕХМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ УПАКОВОК НАНОСФЕР КРЕМНЕЗЕМА Часть III\*

Разработана технология изготовления правильных кубических упаковок монодисперсных наносфер  $\text{SiO}_2$ . Это позволяет создавать новые типы материалов — трехмерные суперрешетки, включая так называемые фотонные кристаллы или материалы с фотонной запрещенной зоной.

С использованием специально разработанных технологий проведены эксперименты по заполнению межсферического пространства полупроводниками, сверхпроводниками, оптически усиливающими, ферромагнитными и другими материалами. В созданных уникальных трехмерных наносистемах обнаружены квантоворазмерные и другие наноэффекты, такие как, например, нелинейное взаимодействие между индивидуальными нанокластерами электронной подсистемы.

### 4. О возможных областях применения фотонных кристаллов

В таблице представлены сведения о составах и предполагаемых областях применения 3D-нанокомпозитов, изготовленных на основе опаловых матриц.

\* Начало статьи см. в № 6, 7 журнала "Микросистемная техника".

#### 4.1. Источники и приемники оптического излучения

Оставляя в стороне еще недостаточно разработанную в настоящее время проблему использования 3D-сверхрешеток с заполнением межсферических пустот полупроводниковыми и сверхпроводящими материалами в устройствах электронной техники, коротко остановимся на перспективах использования фотонных кристаллов в системах волоконно-оптической связи. Уже сейчас можно сформулировать (поскольку в теоретическом плане это уже решенная задача) два направления использования фотонных кристаллов, а именно — оптические переключатели и усилители для систем волоконной связи. Дело в том, что при размере наносфер  $\text{SiO}_2$  в области 500—600 нм ширина фотонной запрещенной зоны соответствует наиболее широкоиспользуемой в волоконной оптике длине волны 1,55 мкм, что позволяет прогнозировать разработку оптического переключателя и усилителя на таком фотонном кристалле. Кроме того, расчеты показывают, что при заполнении пустот материалами с алмазоподобной структурой и большим показателем преломления (пороговое значение 2,8), такими как  $\text{Ge}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , алмазные фазы, можно добиться эффекта когерентной локализации света с минимальными потерями (проведенные предварительные эксперименты подтверждают эти расчеты). В этом случае, как перспективные, рассматриваются и исследуются структуры типа инверсионного опала, которые получаются из заполненной необходимым материалом опаловой матрицы последующим вытравливанием  $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой. Кроме систем волоконно-оптической связи планарные структуры на основе опаловых матриц уже сейчас используются для создания систем светодиодов с заполнением пустот ме-

Составы и некоторые области применения 3D-нанокомпозитов на основе опаловых матриц

Тип материала	Состав наполнителя	Физическая модель нанокомпозита	Возможности применения
Полупроводник	CdS, CdTe	Зеебковские 3D-nanoструктуры	Термоионные энергетические конвертеры
	InN, GaN	Квантовые точки	Полупроводниковые наноэлектронные устройства
	GaAs, CdTe, InP, GaSb	3D-сверхрешетки из элементов типа диодов Шоттки	
Сверхпроводник	In, Pb, ВТСП	3D-сверхрешетки джозефсоновских контактов (переходов)	Генераторы и усилители электромагнитных волн гигагерцевого диапазона (>10 ГГц)
Оптически активные среды	Полупроводниковые "фотодиодные материалы"	3D-сверхрешетки фотодиодов	Счетчики элементарных частиц
	Материалы с большим показателем преломления (C, Si, Ge)	3D-nanoоптические системы	Активные элементы систем усиления, генерации, управления в лазерных и т. п. устройствах волоконной оптики
Металлы, в том числе ферромагнитные	GaTi, Fe, Mn, Ag	3D-нанокомпозиты и нанорешетки, "металлические" фотонные кристаллы	Элементы магнитной памяти, отражатели, аттенюаторы
Люминофоры	Er, Yb, ZnS	Нанокомпозиты	Элементы оптических систем

тодами MOCVD или CVD (например, структуры типа GaInN — GaN — голубые диоды), перспективных в системах телевизионной техники, ксерокопирования и даже для создания высокоэффективных и долговечных светильников.

Волоконная оптика является одной из наиболее бурно развивающихся областей современного бизнеса. Она в значительной мере определяет прогресс в различных сегментах рынка средств связи. Причем при постоянном росте производства оптического волокна и волоконных кабелей в последние годы все большее внимание уделяется разработке новых волоконно-оптических модулей и компонентов. Так, по оценкам экспертов фирмы "Corning", при росте мирового рынка оптического волокна на 30 % рост рынка фотонных модулей и компонентов составит в 2003—2004 гг. примерно 70 %. Значительными темпами идут разработки новых типов волоконно-оптических датчиков с использованием материалов с фотонной запрещенной зоной.

#### 4.2. Ненакаливаемые катоды и фотоприемники

Создание плоских дисплеев, обладающих высокой яркостью и малым энергопотреблением, актуально в связи с широким распространением вычислительной техники, автоматизированных систем управления, электронных приборов индивидуального пользования и других аналогичных устройств. В настоящее время главным образом применяются такие устройства отображения информации, как электронно-лучевые трубы, плазменные дисплеи, светоизлучающие диоды и жидкокристаллические дисплеи.

Перспективы применения плоских дисплеев, обладающих улучшенными характеристиками, связаны с разработкой ненакаливаемых эмиттеров на основе широкозонных полупроводников (алмаз, AlN и др.) — материалов, обладающих при определенных условиях автоэмиссионными свойствами (АЭС). Стабильные эмиссионные характеристики наблюдаются у острийных катодов. Известно, что в ряде случаев легирование материала ка-

тода, а также использование в качестве катода слоистых структур металл — диэлектрик или полупроводник — диэлектрик понижают порог эмиссии электронов. Так, эффект снижения порога эмиссии при нанесении на катод пленки диэлектрического материала был установлен для острийных катодов из Si (нитевидных кристаллов высотой ~100 мкм с радиусом кривизны при вершине <25 нм, сформированных методом "пар — жидкость — кристалл") с покрытием из AlN толщиной 0,1—2 мкм (рис. 1) [1]. Измерение автоэмиссии единичных острийных катодов проводилось в вакуумной камере при давлении  $1,33 \cdot 10^{-6}$  Па, при этом расстояние между катодом и анодом составляло ~200 мкм.

При создании острийных катодов обычно применяют литографические методы, что ограничивает возможность получения центров эмиссии (острий) высокой плотности на поверхности большой площади. Высокая плотность (до  $2,5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>) центров эмиссии на площади  $> 200 \times 200$  мм может быть достигнута при использовании 3D-опаловых матриц (до 10 слоев), сформированных на подложках из Si, ситалла и плавленого кварца (рис. 2) [2, 3].

Изменение конфигурации (заострение) сфер SiO<sub>2</sub>, лежащих на поверхности, проводили нанесением на них методом ВЧ магнетронного распыления слоев эмиттирующего материала (алмазоподобного углерода, AlN, слоистых структур). При этом могут быть использованы пассивные слои из металла или диэлектрика, на которые наносят эмиттирующий слой. Эффект заострения связан с изменением относительных скоростей формирования участков пленки, расположенных под различными углами относительно источника распыления (рис. 3, а, б). В зависимости от толщины осажденного слоя меняется форма поверхности, получаемой при заострении сферы SiO<sub>2</sub> (рис. 3, в).

Варьируя амплитуду и знак электрического напряжения на подложкодержателе  $U_{CM}$ , изменяли степень кристалличности и строение кристаллической фазы пленок различных материалов. Например, строение пленок AlN изменялось от разупо-

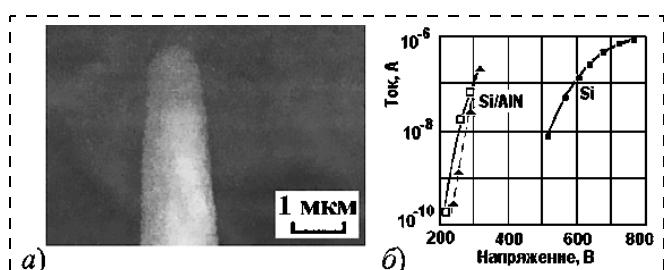


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок острийного катода из Si/AlN (а); вольт-амперные характеристики острийных ненакаливаемых катодов из Si и Si/AlN (б)

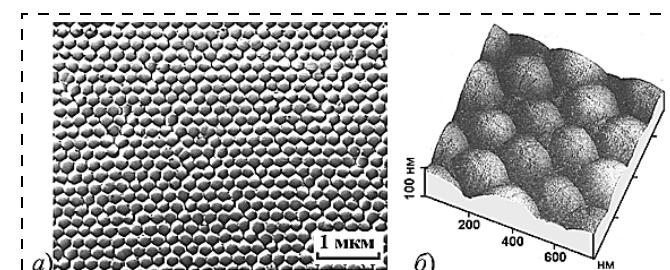


Рис. 2. Поверхность опаловой матрицы, нанесенной на подложку из ситалла СТ-50:  
а — электронно-микроскопический снимок (реплика); б — снимок в атомно-силовом микроскопе

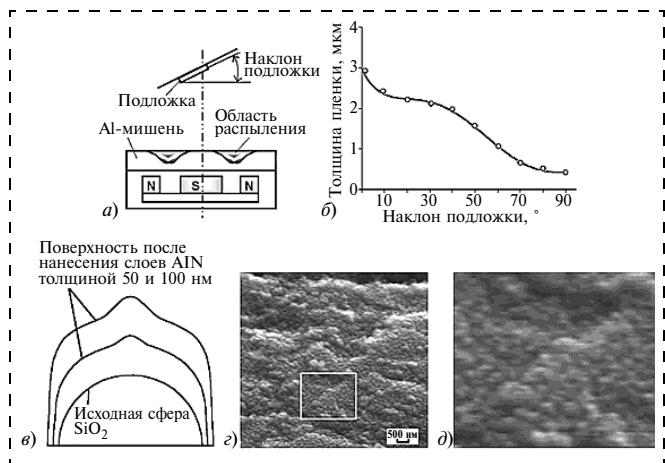


Рис. 3. Схема размещения подложек (а) и влияние угла наклона подложки к поверхности мишени на толщину пленок AlN (б); схема изменения конфигурации поверхности сферы  $\text{SiO}_2$  при нанесении пленки AlN (в); снимок, полученный с помощью растровой электронной микроскопии и поверхности опаловой матрицы с на-несенной на нее углеродной пленкой (г); увеличенный фрагмент, обозначенный квадратом на рис. г (д)

рядоченного до текстуры с углом разориентации кристаллитов  $< 0,5^\circ$ . При  $U_{\text{cm}} = -50$  В стабильно получали аморфные пленки AlN ( $\text{AlN}_{\text{am}}$ ), а при  $U_{\text{cm}} = +45$  формировали поликристаллические пленки AlN ( $\text{AlN}_{\text{kp}}$ ) с содержанием кристаллической фазы  $> 50$  об. %. Для снижения порога эмиссии планарных катодов на ростовую поверхность пленок алмазоподобного углерода (АУП) методом ВЧ магнетронного реактивного распыления наносили пленки AlN (кристаллические и аморфные —  $\text{AlN}_{\text{kp}}$  и  $\text{AlN}_{\text{am}}$ ); пленки AlN, легированные Mo ( $\text{AlN} : \text{Mo}$ );  $\text{MgO}_x$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ZnO и GaAs толщиной примерно 10 нм. Подложки со слоем АУП в процессе осаждения пленок диэлектриков были неподвижны.

Такая работа проводилась в основном с углеродными пленками, полученными распылением графитовой мишени ионным пучком, концентрация алмазной фазы в которых составляла 1—10 об. %. Использовались также рентгеноаморфные пленки алмазоподобного углерода, сформированные методом тлеющего разряда. Осажденные пленки  $\text{AlN}_{\text{kp}}$ ,  $\text{AlN} : \text{Mo}$ ,  $\text{MgO}_x$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержали до 40 об. % кристаллической фазы, кристаллиты которой были аксиально текстурированы по  $\langle 0001 \rangle$  — у пленок AlN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и по  $\langle 111 \rangle$  — у  $\text{MgO}_x$ . Кроме этих материалов использовали также рентгеноаморфные пленки  $\text{AlN}_{\text{am}}$  и GaSb.

Измерения эмиссионных характеристик планарных катодов на основе 3D-опаловых матриц, углеродных пленок или слоистых структур АУП — диэлектрик проводились в импульсном режиме на специально разработанной вакуумной установке при давлении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. Зазор между катодом и анодом в процессе исследования эмиссионных

свойств составлял  $\Delta = 160 \div 500$  мкм (рис. 4). Напряженность электрического поля в зазоре между анодом и катодом (подложкой)  $E = U/\Delta$ , где  $U$  — разность потенциалов между электродами.

Были исследованы [2] эмиссионные характеристики планарных ненакаливаемых катодов, включающих слой упорядоченных сфер  $\text{SiO}_2$  диаметром 200 нм (опаловая матрица). В качестве эмиттирующих материалов использовались: АУП, AlN, а также слоистые структуры АУП — AlN; АУП — ZnO; АУП —  $\text{MgO}_x$ ; АУП —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; АУП — AlN : Mo и др.

Как и при создании ненакаливаемых катодов, наиболее перспективны пути увеличения эффективной площади поверхности фотовольтаических структур при минимальном объеме — это использование в качестве подложки опаловых матриц, т. е. материалов с запрещенной фотонной зоной, являющихся новым классом диэлектриков, в которых осуществляется формирование и контроль электромагнитных излучений на микроскопическом уровне. Последнее определяется новым фундаментальным оптическим явлением, обусловленным эффектом локализации оптических мод, что приводит к запрету спонтанной эмиссии в определенных случаях, формированию зонных состояний, снижению порогов нелинейных явлений и лазерной генерации.

Осаждение алмаза осуществлялось в  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  газовой смеси при давлении 3 кПа, расходе газа 5 л/ч, температурах W-активатора 2273 К и подложки 800—1300 К.

Использовали слоистую структуру Si — AlN : Zn — алмаз : В, содержащую AlN, легированный цинком, и алмаз, легированный бором [4]. Структуру Si — AlN : Zn — алмаз : В получали последовательным формированием AlN и алмаза на Si{100} подложке. Для придания алмазу полупроводниковых свойств его в процессе выращивания легировали бором, который вводился в алмазную пленку испарением из графитового контейнера (температура кристаллизации алмаза 1273 К, температура контейнера с бором 610—890 К). Для легирования пленок AlN цинком применяли составные мишени,

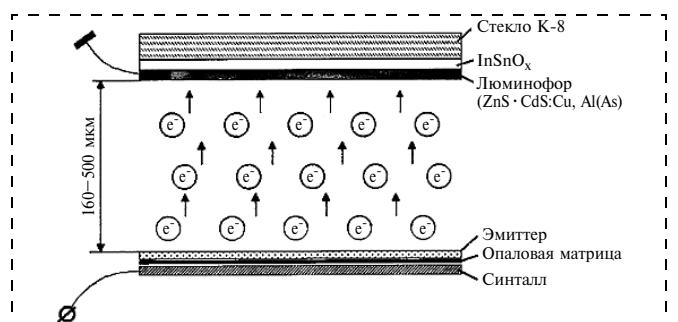


Рис. 4. Схема устройства для измерения вольт-амперных характеристик и оценки числа эмиссионных центров ненакаливаемых катодов на основе слоистой структуры подложка —  $\text{SiO}_2$  — эмиттирующий слой

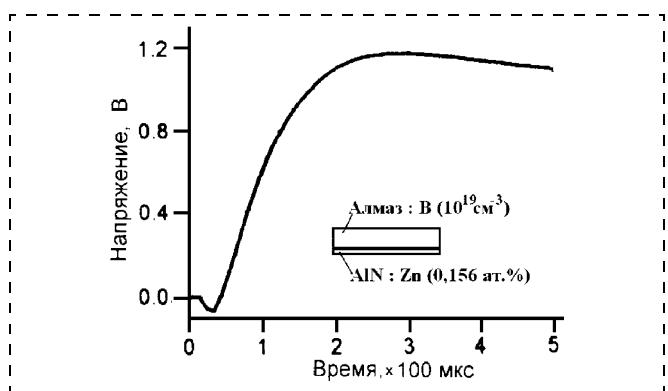


Рис. 5. Напряжение, возникающее на контактных площадках слоистой структуры алмаз: В—AlN : Zn при УФ облучении

изготовленные закреплением на Al-мишени пластины из Zn [5]. Площадь Zn-пластины составляла 0,1–0,5 % площади области распыления мишени. При легировании примесь ZnS содержалась в виде отдельных атомов как в кристаллической, так и в аморфной фазах AlN. При воздействии УФ-облучения на контактных площадках (слой полупрозрачного Ti), нанесенных на AlN и алмаз, возникало напряжение до 1,2 В (рис. 5).

В исследованной гетероструктуре AlN содержал суммарную концентрацию Zn ~ 0,156 ат. % (отношение концентраций Zn в рентгеноаморфной и кристаллической фазах пленки AlN составляет ~2,3 при степени кристалличности пленки ~40 об. %), а концентрация бора в алмазе составляла  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Применение опаловых матриц в качестве подложек позволяет увеличить облучаемую поверхность активной полупроводниковой структуры при том же объеме устройства. Следует отметить, что в 1 см<sup>3</sup> опаловой матрицы с диаметром наносфер SiO<sub>2</sub>, равным 200 нм, суммарная их поверхность составляет 10 м<sup>2</sup>. В процессе работы с опаловыми матрицами были исследованы [2] структуры, содержащие слои: GaSb; AlN : Sm (Eu, Tb, Mo, Zn и др.); ZnO; ZnS; BN и др.

#### 4.3. Оптические переключатели (микротранзисторы)

Материалы с фотонной запрещенной зоной являются новым классом диэлектриков, в которых осуществляется формирование и контроль потока света на микроскопическом уровне, что, как отмечалось выше, определяется фундаментально новым оптическим явлением, названным локализацией света. Локализация света приводит к подавлению спонтанной эмиссии, формированию зонных состояний, низкопороговым нелинейным оптическим явлениям и низкопороговому переключающему действию коллектива атомов. Проведенные исследования показали, что, например, ра-

бота лазера вблизи границы фотонной зоны может приводить к необычным спектральным и статистическим свойствам, таким как низкий порог входной мощности и др. При определенных условиях легированные фотонные кристаллы проявляют оптическую бистабильность в отклике на приложенное лазерное поле. Граница фотонной зоны, которая отделяет фотонно-запрещенную зону (ФЗЗ) от континуума распространяющихся электромагнитных мод, способствует (в контексте оптического транзисторного действия) таким фундаментальным эффектам, как переключение для резонансных двухуровневых систем (которые запрещены в обычном вакууме). Поскольку возможность инверсии часто играет ключевую роль в лазерном излучении, накачка активной среды до более высокого уровня сопровождается некогерентной релаксацией в возбужденном (инверсно населенном) уровне, который определяет лазерный переход. Такой тип переключения из основного в возбужденное состояние вызывает некогерентные процессы и делает обычный лазер неподходящим для использования в качестве сверхбыстрого оптического переключателя или транзистора. Естественно, порог накачки, требуемый для достижения инверсной населенности, может не подходить для оптической обработки информации.

Вместе с тем, в фотонных кристаллах когерентный лазерный луч с частотой, несколько отличающейся от частоты перехода, может переводить двухуровневую систему в почти полностью инверсное состояние. В этом процессе система переключается из состояния пассивной среды (высокое поглощение) в активную среду (высокое усиление). Большое дифференциальное усиление, демонстрируемое такой средой, значительно превышает вклад безызлучательной релаксации. Такой переключающий эффект демонстрирует коллективное усиление, когда имеется много двухуровневых подсистем в области, равной кубу длины волны, внутри ФЗЗ материала. В этом случае система резко переключается в инверсное состояние при низкой пороговой интенсивности приложенной лазерной накачки.

Легированный материал с ФЗЗ может, в указанном смысле, быть использован как ультрабыстрый оптический переключатель и оптический микротранзистор. В этом случае переход между режимами поглощения и усиления может управляться слабым вторым лазерным полем (в фазе и в резонансе с основным полем накачки). В отличие от других приложений, эффект переключения не ограничен "сопряжением" света с узким резонаторным резонансом, при котором имеет место стандартное (инверсное) отношение между временем переключения и пороговой интенсивностью переключения. Вместо этого основанный на ФЗЗ эффект пе-

реключения требует соответствия свойств излучателей света с широкополосной особенностью электромагнитной плотности мод, в которой имеет место резкий скачок в области узкого частотного интервала.

В реальном трехмерном материале с Ф3З электромагнитные моды вблизи верхней границы фотонной зоны концентрируются в подрешетке композитного материала с малой диэлектрической постоянной. Около нижней границы фотонной зоны электромагнитная энергия "концентрируется" в основе с высокой диэлектрической постоянной. Активные "двуухровневые подсистемы" в такой модели расчета могут быть встроены как квантовые точки в диэлектрической основе или могут быть "вмороженными" в пустые области Ф3З материала. Как видно на рис. 6 [6], если двухуровневый резонанс имеет место около границы фотонной зоны, плотность электромагнитных мод, пригодная для перехода, меняется очень быстро. Внутри запрещенной зоны плотность "пропадает", в то время как вне запрещенной зоны плотность пре- восходит плотность мод в обычном вакууме. Способность накачиваемого внешне лазера переключать спектральные характеристики системы через зонную границу (или вблизи какого-либо другого разрыва плотности состояний), приводит к когерентному оптическому переключению и транзисторному действию, основанному на трехмерной Ф3З.

На рис. 7 [6] показана возможная реализация оптического транзистора, основанного на трехмерной Ф3З. Гетероструктура состоит из слоя с запрещенной зоной, в которой введены нанокластеры  $A^{III}B^V$  полупроводников. Средний слой, который действует как планарный волновод внутри Ф3З, является активной областью (квантовые точки), заключенной между полупроводниковыми слоями — обкладками. Предполагается, что активная область испытывает разрыв типа зонной границы внутри Ф3З. Лазерным лучом формируется пробное поле,

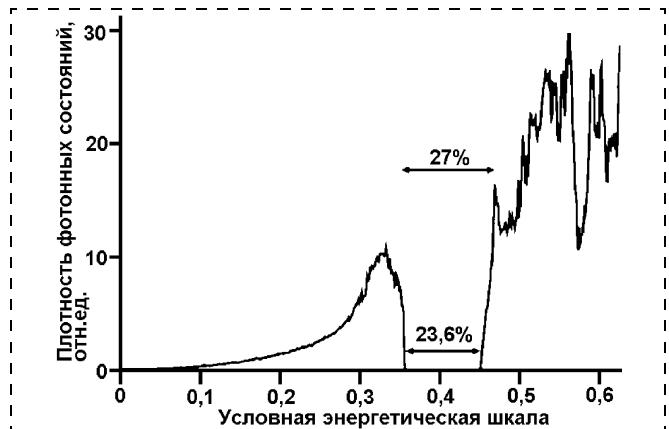


Рис. 6. Плотность электромагнитных состояний для инверсной фотонной структуры в области фотонной запрещенной зоны

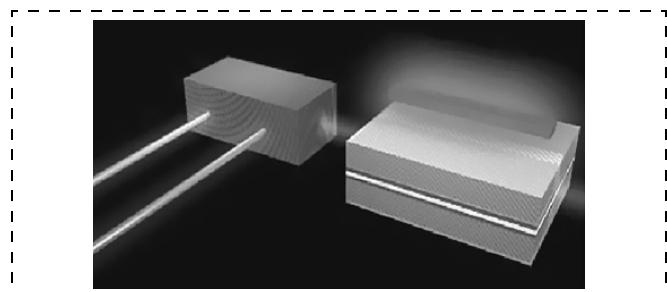


Рис. 7. Возможный вид гетероструктуры для реализации полностью оптического переключения и транзисторного эффекта

которое управляет атомной системой, встроенной в квадратную спиральную гетероструктуру. Два лазерных луча низкой интенсивности попадают в гетероструктуру из оптических световодов, объединенных связующим устройством. Один из этих лучей добавляется к основному накачивающему лучу для переключения активной среды между состояниями поглощения и усиления, тогда как второй луч создает поле сигнала, которое усиливается или поглощается (в зависимости от модулирующего компонента накачивающего поля) по мере прохождения активной среды.

Физическая реализация этой оптической переключающей системы может быть осуществлена за счет создания приборной гетероструктуры на основе  $A^{III}B^V$  полупроводников в матрице Ф3З материала. Гетероструктура должна содержать активную область из квантовых точек, вставленную внутрь планарного волновода со сконструированной электромагнитной плотностью состояний, между полупроводниковыми слоями, представляющими большую трехмерную Ф3З, а для получения необходимого эффекта квантовые точки, как отмечено выше, должны "воспринимать" фотонную плотность состояний, представленную дефектным слоем внутри большой Ф3З. Вследствие распределения (разброса) размеров квантовых точек будет иметь место (как отмечено выше) естественное уширение спектра усиления зондирующего луча. Позиционная произвольность квантовых точек внутри полупроводникового каркаса также должна приводить к негомогенному расширению значения порога переключения.

#### 4.4. Эффекты гигантского комбинационного рассеяния и плазмонного резонанса

Значительная часть оптических эффектов (линейных и нелинейных) в металлических нанокомпозитах, характеризующихся наномасштабными особенностями строения поверхности, в последнее время активно изучаются. Указанные особенности связаны с возбуждением поверхностных плазмонов, чьи характеристики в значительной степени зависят от геометрических особенностей материа-

лов, а именно от типа фрактальности или периодичности [7].

Присутствие таких "горячих точек", связанных с локализованными оптическими эффектами во фракталах, имеет особое значение для нелинейных оптических эффектов; такое нелинейное оптическое возбуждение первоначально возникает в указанных областях именно благодаря локальному эффекту [7]. Так, в случае комбинационного рассеяния подобный эффект приводит к коэффициентам оптического усиления  $10^{10}$ – $10^{12}$ , что было доказано теоретически и подтверждено экспериментально, в то время как среднее значение таких коэффициентов, без эффекта плазмонного усиления во фрактальных системах, не превышает  $10^6$ . Данный результат открывает фантастические возможности для линейной и нелинейной спектроскопии для отдельных молекул и нанокластеров во фрактальных образованиях.

Полученные результаты по исследованию указанных оптических эффектов дают возможность учитывать возбуждение морфологически обусловленных резонансов в диэлектрических микрополостях [8]. Такие резонансы могут иметь экстремально высокие добродатности ( $Q = 10^5$ – $10^9$ ), что является результатом локализации излучения в микрополостях при общем внутреннем отражении. Например, интенсивная флюoresценция наблюдается для органических красителей в цилиндрических или сферических микрополостях, когда лазерное излучение или флюoresценция (или оба) попадают в микрополость морфологически обусловленных резонансов [9]. Более того, увеличивающаяся обратная связь, возникающая при резонансах, в значительной степени зависит от лазерного излучения при непрерывном и импульсном лазерном воздействии, причем пороговое непрерывное излучение имеет интенсивность на три порядка ниже, чем у обычного лазера во внешних полостях.

Микрополость с высоким значением  $Q$  можно получить, применяя кристаллы с фотонной запрещенной зоной. Для этого, например, в идеальный фотонный кристалл достаточно ввести дефекты, что приводит к появлению локальных фотонных состояний. Очевидно, что для заполнения межсферических пустот можно использовать металлические частицы (с большим значением  $\epsilon$ ) как один из компонентов активного фотонного кристалла. Металлические частицы способны поддерживать плазмонный резонанс, в результате чего при некоторых частотах эффективная диэлектрическая проницаемость для отдельных материалов (в основном в металл-диэлектрических композитах) может стать отрицательной. Отрицательная диэлектрическая постоянная означает, что пропускающая спо-

собность отсутствует, т. е. в данном случае возникает фотонная запрещенная зона.

Указанный эффект с применением магнитных полей при заполнении межсферических пустот магнитными нанокластерами может также использоваться для создания локальных состояний, схожих с наблюдаемыми в обычных фотонных кристаллах [10]. Важно подчеркнуть, что диэлектрическая функция может стать отрицательной при изменении фотонной запрещенной зоны даже в частично-упорядоченном композите металл-диэлектрик.

#### 4.5. Оптические химические и биологические сенсоры

Оптические химические и биологические сенсоры представляют собой развивающуюся область технологии с недостижимыми для других датчиков возможностями диагностики химических и биологических веществ, в частности, по селективности и чувствительности. Отличительной особенностью оптических датчиков является то, что они не подвержены воздействию электрических и электромагнитных помех; это делает их более безопасными и способными работать в условиях агрессивных внешних воздействий. Такие датчики легко миниатюризируются, а их конструкции могут существенно варьироваться. Например, датчики не требуют подвода электропитания к чувствительному элементу, способны функционировать в реальном масштабе времени и в условиях дистанционного мониторинга с передачей собираемой информации по оптическим линиям связи.

Максимальная селективность при идентификации химических и биологических веществ обуславливается оптическими характеристиками этих веществ на молекулярном уровне при использовании методов молекулярной спектроскопии (спектры комбинационного рассеяния в ближней ИК области и т. п.). Как выше отмечалось, уже сейчас за счет использования таких эффектов, как усиление в микрополостях и поверхностное плазмонное усиление, экспериментально получены коэффициенты оптического усиления  $10^{12}$ – $10^{13}$ . Разрабатываются методики детектирования отдельных молекул по их оптическим характеристикам, поскольку расчеты показывают, что можно интегрально достичь коэффициентов оптического усиления  $10^{16}$ – $10^{17}$ .

В настоящее время исследуются различные методы модификации этих структур и по созданию на их основе фотонных материалов, а также микросистем типа инверсных опалов. При взаимодействии светового излучения с веществом существенную роль начинают играть различные, в частности, квантовые эффекты, за счет которых эффективив-

ность оптических взаимодействий возрастает на много порядков (по сравнению с обычными оптическими средами). Так, например, введение в подобные структуры кластеров некоторых металлов (коллоидных частиц серебра или золота) приводит, за счет эффекта гигантского комбинационного рассеяния, к значительному увеличению оптического взаимодействия со средой.

Поскольку ключевым элементом любого датчика является собственно чувствительный элемент, где внешняя среда, содержащая те или иные химические вещества, взаимодействует со световым излучением (в данном случае), то исследования и разработки последних лет позволяют реально рассчитывать на создание устройств для детектирования небольшого числа и даже отдельных атомов или молекул. Связано это, в первую очередь, с созданием оптических сред, где взаимодействие оптического излучения с окружающей средой увеличивается на много порядков. Из этих сред, как показали проведенные исследования, фотонные кристаллы и системы на основе опаловидных матриц являются наиболее перспективными для указанного направления. Следует отметить, что подобные среды являются, в известном смысле, самоорганизующимися, что увеличивает возможности их модификации и делает их сравнительно дешевыми по сравнению с другими фотонными материалами.

#### **4.6. Металло-диэлектрические материалы с запрещенной фотонной зоной на основе опаловых матриц**

Так называемые двойные металлы — диэлектрик (опаловая матрица) фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной или металлические фотонные кристаллы характеризуются наличием двух типов заполнения межсферических пустот:

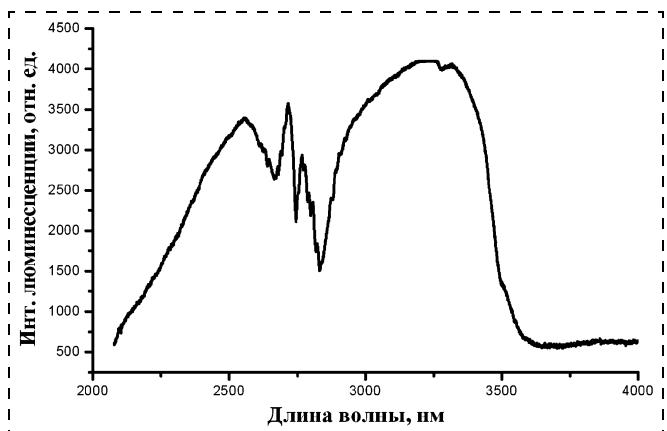
- островного (т. е. изолированные включения металла), не обладающие электрической проводимостью;
- сетевого (т. е. контактирующие или соединяющиеся между собой заполненными каналами), обладающие электрической проводимостью [11—14].

Соответственно, различаются и предполагаемые области применения указанных материалов. В первом случае имеет место емкостное взаимодействие между островными включениями металла, и это приводит к тому, что запрещенные фотонные зоны становятся гигантскими за счет "оттеснения" указанным взаимодействием нижнего (по частоте) края при сохранении положения верхнего (по частоте) края, чье положение определяется константами периодичности диэлектрической матрицы. Такие материалы с периодичностью, существенно меньшей длины волны электромагнит-

ного излучения, ведут себя как фотонные кристаллы в радиодиапазоне (по частоте). Действительно, как показано в [11], верхний край частотной полосы определяется пространственной периодичностью  $\omega_p = \pi c/(na)$  (здесь  $c/n$  — фазовая скорость электромагнитных волн в диэлектрике), тогда как нижний край определяется частотой  $\omega_b = 2/\sqrt{LC}$ , где  $C$  — емкостная характеристика,  $L$  — индукционная, определяемая в основном геометрическими факторами. Экспериментально полученные данные [11] свидетельствуют об областях частот 10—40 ГГц для диэлектрических матриц с алмазоподобной упаковкой.

Для указанных систем можно значительно расширить данный частотный диапазон, используя различные технологические приемы, в частности, формированием диэлектрических матриц с большими параметрами периодичности (до 5—6 мкм) за счет, например, получения инверсных структур на основе латексных сфер с заполнением межсферических пустот  $\text{SiO}_2$  наносферами, последующим вытравливанием больших сфер и повторным заполнением вновь образовавшихся межсферических пустот другими материалами [15].

Два интересных эффекта были обнаружены в металлических фотонных кристаллах [12—14]. Первый связан с возможностью получения в таких системах [14] отрицательного показателя преломления (для отражения) без отрицательного значения для  $\epsilon$ , а второй — с образованием для всех металлических фотонных кристаллов брегговской "стоп" (запрещенной) полосы в видимой области спектра [12, 13]. В указанных кристаллах также происходит существенное изменение поведения плазмонных частот, которые становятся не только на порядок меньше, чем в объемных образцах того же металла, но и сдвинуты в область меньших значений (по частоте). Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 8 и 9. Для срав-



**Рис. 8. Спектр люминесценции композита опаловая матрица — Ga**

нения приводим аналогичные спектры для опаловых матриц, заполненных висмутом (рис. 10).

Однако наиболее интересные эффекты, которые наблюдались в металлических фотонных кристаллах, связаны с магнито-оптическими явлениями, поскольку оказалось, что в области ФЗЗ как вращение плоскости поляризации в магнитном поле (эффект Фарадея) [16], так и экваториальный эффект Керра (рис. 11) существенно возрастают (по сравнению с областью частот вне ФЗЗ). Все указанные эффекты, связанные с явлением локализации света, делают такого рода материалы особенно перспективными для магнито-оптических систем записи информации и в качестве чувствительных элементов датчиков слабых магнитных полей. Действительно, в наноструктурированных магнитных материалах (не относящихся к классу материалов с ФЗЗ) наблюдаются такие явления, как гигантские магнитосопротивление и магнитный импеданс. Теоретические расчеты [11, 17], выполненные в рамках нелокального подхода для двумерных и трехмерных систем, показывают, что опаловые структуры в виде 3D-нанокомпозитов могут быть перспективными материалами для создания устройств систем связи тера- и гигагерцевого диапазона, а также для систем хранения и обработки оптической информации.



Рис. 9. Спектр отражения композита опаловая матрица – Sb (1 – размер наносфер 200 нм и 2 – размер наносфер 260 нм) и Sb (3) [13]

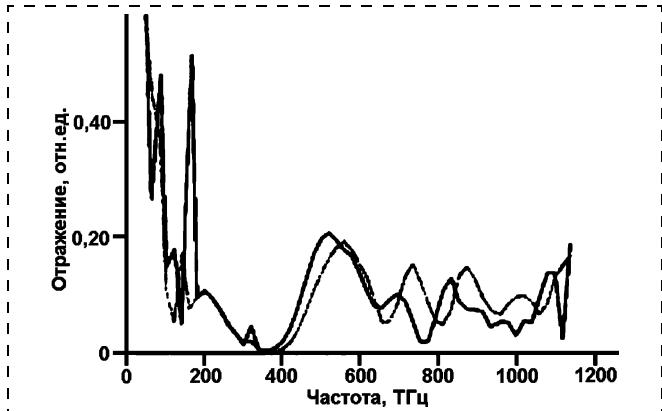


Рис. 10. Спектр отражения композита опаловая матрица – Pb для различных узлов съемки [12]

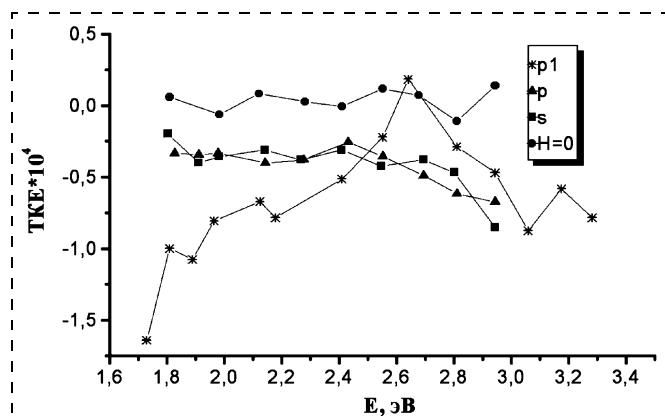


Рис. 11. Экваториальный эффект Керра (изменение интенсивности отражения) композита опаловая матрица – никель в магнитном поле  $H = 2,5$  кЭ;  $p$  и  $s$  – различные поляризации;  $H = 0$  – нулевое магнитное поле;  $p1$  – разностный спектр

## Заключение

Одним из наиболее важных материаловедческих направлений в современной наноэлектронике, в связи с масштабной перспективностью, являются 3D-фотонные кристаллы на основе периодических наноструктур, поскольку уже сейчас можно прогнозировать, что их применение в таких областях техники, как оптоэлектроника, системы передачи и управления световыми потоками (в частности, в оптоволоконных системах связи), позволит создать элементную базу нового поколения. Здесь следует упомянуть, например, высокоскоростные системы передачи информации, низкопороговые лазеры и усилители, интегральную и ближнепольную оптику на основе указанных материалов и, самое главное, оптические компьютеры, а также системы записи, обработки и отображения информации оптическими методами. По большому счету, это направление глобально, поскольку остальные нанотехнологические исследования в ближайшие 8–10 лет будут представлять промежуточный этап перехода от кремниевых планарных технологий к объемным на основе фотонных кристаллов – материалов с зонной фотонной структурой. То, что впервые появились структуры, позволяющие управлять поведением фотонов (потоком света), подобно тому, как это происходит с электронами в полупроводниковых материалах, существенно меняет подходы к информационно-вычислительным системам будущих поколений, открывая пути к использованию нейросетевых технологий и к созданию интеллектуальных систем – слово компьютер тут не совсем пригодно.

В будущем во многих промышленно-развитых странах предполагается создать нанотехнологическую базу для получения активных фотонных кристаллов и необходимых материалов для оптоэлектроники и различных разделов наноэлектроники

(включая молекулярную 3D-электронику и нанофотонику). Ближайшей задачей могут быть устройства идентификации изображения в реальном времени, эффективной обработки информации и защиты информационных сетей и коммуникаций, а также устройства адаптации с элементами интеллекта, контроля технологического оборудования, технологических процессов и динамических объектов. Оптические элементы и устройства на основе материалов с фотонной запрещенной зоной делают возможным воплощение со временем идеи оптического квантового компьютера с принципиально отличающейся логической структурой нейросетевого типа.

#### Список литературы

1. Belyanin A. F. et al. Application of aluminium nitride films for electronic devices // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 369–372.
2. Белянин А. Ф., Самойлович М. И. и др. Ненакаливаемые катоды на основе 3D материалов с запрещенной фотонной зоной (опаловые матрицы) // Фундаментальные проблемы электронного приборостроения: материалы, компоненты и технологии. Материалы Международной научно-практической конференции. М. 2003.
3. Samoilovich M. I. et al. Bacteriorhodopsin — the basis of molecular superfast nanoelectronics // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 763–767.
4. Teremetskaya I. G., Varnin V. P. et al. Caractetisation of diamond films grown on AlN/silicon substrates and of heterostructures with such films // Applications of Diamond Films and Related Materials. Third International Conference. Gaithersburg, USA. 1995. P. 469–472.
5. Белянин А. Ф. Получение пленок AlN (обзор) // Тонкие пленки в электронике. Материалы 7-й Международного симпозиума. Йошкар-Ола: МарГТУ. 1996. С. 167–212.
6. John S., Florescu M. Photonic bandgap materials: towards an all-optical micro-transistor // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2001. V. 3. P. 103–120.
7. Shubin V. A., Kim W. et al. Surface-Plasmon-Enhanced Radiation Effects in Confined Photonic System // J. Lightwave Technol. 1999. V. 17. P. 2183–2190.
8. Chang R. K., Campillo J., ed. Optical Processes in Microcavities. World Scientific, Singapore, 1996.
9. Owen J. F., Barber P. W. et al. Enhancement of fluorescence induced by microstructure resonances of a dielectric fiber // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1075.
10. Neve-Oz Y., Golosovsky M., Davidov D. // Abstracts of OP2003 — Optical Probes. Venice, 2003.
11. Sievenpiper D. F., Yablonovitch E. 3D metallo-dielectric photonic crystals with strong capacitive coupling between metallic islands // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. No. 13. P. 2829–2832.
12. Zakhidov A. A., Baughman R. H. et al. Carbon structures of optically anisotropic periodic arrays // Syntetic Metals. 2001. V. 116. P. 419–426.
13. Eradat N., Huang J. D. et al. Subwavelength imaging in photonic crystals // Syntetic Metals. 2001. V. 116. P. 501–504.
14. Luo C., Johnson S. C., Joannopoulos J. D. Negative refraction without negative index in metallic photonic crystals // Optics Express. 2003. V. 11. No. 7. P. 746–754.
15. Velev O. D., Kaler E. W. New type of metallic photonic bandgap material // Adv. Materials. 2000. V. 12. No. 6. P. 551–534.
16. Koerdt C., Rikken G. L. J. A., Petrov E. P. Faraday effect of photonic crystals // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. No. 10. P. 1538–1540.
17. Pokrovsky A. L., Efros A. L. All-metallic three dimensional photonic crystals with a large infrared bangap // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 045110.

УДК 538.95

**И. Н. Серов<sup>1</sup>, М. А. Иошт<sup>2</sup>, С. В. Кощеев<sup>2</sup>,  
В. И. Марголин<sup>1, 2</sup>, д-р техн. наук, проф.,  
В. А. Мошников<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
Д. Б. Чеснокова<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, доц.**

<sup>1</sup> Исследовательский центр Фонда развития новых медицинских технологий "Айрэс", Санкт-Петербург,

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург

## АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

Проведен сравнительный анализ структурных характеристик нанокристаллических слоев селенида свинца, полученных методом термического вакуумного напыления с участием и без участия фрактально-матричного структуризатора "Айрэс". Показано, что применение структуризатора приводит к минимизации поверхностной энергии нанокристаллической структуры селенида свинца преимущественной ориентации по плоскостям спаянности (100). Установлено, что при использовании структуризатора распределение кристаллитов в слое носит фрактальный характер.

#### Введение

Фоточувствительные структуры на основе нанокристаллических слоев селенида свинца широко исследуются в связи с возможностью использования их в оптоэлектронных системах экологического мониторинга, газового анализа токсичных сред и в других областях. Основные параметры фотоприемников и излучателей на основе селенида свинца в значительной степени зависят от структуры и состава исходных слоев, в частности, от ориентации и размеров кристаллитов. Одним из самых распространенных методов получения нанокристаллических слоев до сих пор остается метод термического испарения в вакууме, для которого известно несколько модификаций. Наиболее простой модификацией этого метода с точки зрения реализации групповой технологии формирования фоточувствительных элементов является метод "взрывного испарения". Однако этот метод осуществляется в крайне неравновесных термодинамических условиях, особенно если конденсация слоев проводится на холодную подложку. В результате слои характеризуются низким структурным качеством, неоднородностью по толщине слоев и

не обеспечивают необходимых параметров приборов, изготавляемых на их основе.

В настоящей статье исследована возможность использования фрактально-матричных структуризаторов (ФМС) "Айрэс" для улучшения структурных характеристик слоев селенида свинца, получаемых методом взрывного испарения. ФМС "Айрэс" представляет собой дифракционную решетку, структура которой состоит из набора криволинейных замкнутых контуров, выполненных по определенному алгоритму и изображение которых с помощью прецизионной фотолитографии перенесено на оптически полированную стеклянную пластину фотошаблонного стекла К-8 [1, 2].

Наибольший интерес представляет получение тонкопленочных покрытий, имеющих упорядоченную структуру, чаще всего возникающую за счет инициации процессов самоорганизации и самоупорядочения пленок в процессе роста. Применение таких упорядоченных структур в практических целях позволит в дальнейшем получать элементы электронной техники со сверхмалыми размерами и без сложностей, связанных с индивидуальными методами обработки. Необходимо разработать групповые методы структурирования наноразмерных пленок, которые позволяли бы за один цикл обработки создавать регулярную упорядоченную структуру одновременно на всей площади обрабатываемого образца.

### Методики проведения экспериментальных исследований

Предметом исследования являлось определение возможности влияния структуризаторов "Айрэс" на качество, топологию, структуру и иные возможные характеристики полупроводниковых и металлических тонких наноразмерных пленок, получаемых методами термического вакуумного напыления. Слои селенида свинца наносили на стеклянные подложки методом термического вакуумного испарения на установке типа УВН-71, при этом степень остаточного вакуума составляла не менее  $10^{-5}$  Торр ( $0,133 \cdot 10^{-2}$  Па). В качестве испаряемого вещества использовали однофазный поликристаллический селенид свинца, состав которого был близок к стехиометрическому. При проведении всех технологических экспериментов температуру сублимации поддерживали равной 700 °C. Температура конденсации при использовании метода взрывного испарения не превышала 45 °C, а в случае метода "горячей стенки" была значительно выше и составляла порядка 250 °C.

Эксперименты с использованием ФМС проводили по следующей схеме: стеклянную подложку прикрепляли к специальной металлической пластине толщиной порядка 1,5 мм, на которой раз-

мешали структуризатор таким образом, чтобы он был полностью изолирован от потока частиц в газовой фазе и не имел непосредственного физического контакта с подложкой [3].

Исследования морфологии поверхности слоев селенида свинца проводили методом компьютерной металлографии с использованием оптического микроскопа "Полам Р-312" и цифровой камеры Baumter Optronic CX05c, а также методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S-3500. Толщину слоев измеряли с помощью интерферометра МИИ-4. Рентгеновский фазовый анализ проводился на установке Дрон-3,0 с использованием Cu-K<sub>α</sub>-излучения.

### Полученные результаты и их обсуждение

Слои селенида свинца, полученные разными методами, имели одинаковый фазовый и химический состав, соответствующий исходному составу. Толщина слоев, сформированных в условиях метода "горячей стенки", составляла 0,7–0,8 мкм, а при использовании метода взрывного испарения — 0,1–0,2 мкм. При этом слои, полученные без участия ФМС, имели очень неоднородное распределение вещества по толщине слоя (рис. 1, а, см. третью сторону обложки) в отличие от слоев, конденсация которых осуществлялась при участии ФМС (рис. 1, б, см. третью сторону обложки). Исследования топологии поверхности слоев с помощью СЭМ показали, что распределение вещества в слоях, полученных с использованием ФМС, имеет фрактальный характер (рис. 1, в, см. третью сторону обложки) и резко отличается от слоев, нанесенных методом "горячей стенки" (рис. 1, г, см. третью сторону обложки). Как видно на рис. 1, г, слои, конденсация которых осуществлялась при более высоких температурах осаждения, состоят из хорошо ограниченных кристаллитов, средний линейный размер которых порядка 200 нм. Угол между гранями нанокристаллитов составляет 90°, что соответствует ориентации граней (100) для кубической структуры селенида свинца.

Похожие результаты были получены в работе [4] при декорировании пластин кремния селенидом свинца в целях выявления структуры активных заряженных центров на поверхности подложки. Микротопография расположения декорирующих частиц отражает микротопографию активных центров поверхности, а число и распределение декорирующих частиц по размерам — соответственно число и энергетику активных центров. Декорированием через промежуточные буферные слои было установлено, что активные центры на поверхности кремния обладают дальнодействующим влиянием, что еще раз подтверждает электрически активную

природу центров. Картина электрического декорирования частицами селенида свинца поверхности эпитаксиального слоя кремния приведена на рис. 1, *д* (см. третью сторону обложки). Упаковки частиц PbSe гексагональной и квадратной симметрии отражают симметрию различных активных поверхностных центров [4]. Из предложенной в этой работе модели следует, что эффективная активная поверхность твердого тела как бы приподнята на некоторое расстояние от его геометрической поверхности. Это обеспечивает возможность гетерогенных процессов не только непосредственно на поверхности, но и на некоторых расстояниях от нее, что подтверждается экспериментально при кристаллизации на промежуточных аморфных слоях. Полученные в этой же работе картины электрического декорирования частицами селенида свинца активных центров поверхности кремния, расположенных микропластами перпендикулярно оси роста, показано на рис. 2, *а*. Чередование скоплений декорирующих частиц на краях микрополос характеризует сложную фазовую границу между областями различной дефектной структуры [4].

Рентгеновский фазовый анализ слоев, синтезированных нами на подложках при высоких температурах, подтверждает их хорошо сформированную кристаллическую структуру. Ширина рефлексов на половине их интенсивности не превышает  $0.2^\circ$  (рис. 2, *б*), что практически соответствует монокристаллическим образцам. Несмотря на то, что грани кристаллитов ориентированы по плоскости (100), на рентгеновской дифрактомограмме проявляются все разрешенные рефлексы для монокристаллической фазы PbSe. Этот, на первый взгляд противоречивый, факт можно объяснить тем, что грани (100), как видно на рис. 1, *г*, не для всех кристаллитов параллельны плоскости поверхности подложки, а соответственно, и плоскости поверхности слоя.

Кристаллическая структура слоев, полученных в условиях низкотемпературной конденсации без воздействия ФМС, отличается низким уровнем упорядоченности. На рис. 2, *в* представлен фрагмент дифрактомограммы, на котором видно, что рефлексы сильно размыты, а их интенсивность значительно слабее по сравнению с интенсивностью рефлексов от слоев, полученных при высоких температурах. Структура этих слоев с высокой степенью аморфизации хорошо соответствует классическим представлениям о характере конденсации твердых фаз в крайне неравновесных низкотемпературных условиях.

Иной результат рентгеновского фазового анализа получен для слоев, синтезированных в тех же неравновесных условиях, но с использованием ФМС. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2, *г*, демон-

стрирует хорошо сформированную кристаллическую структуру с ярко выраженной преобладающей ориентацией кристаллитов (100). Размер кристаллитов, как это следует из данных электронно-микроскопического исследования, не превышает нескольких десятков нанометров. Таким образом, участие ФМС в процессах конденсации слоев в неравновесных условиях способствует формированию слоя, состоящего из нанокристаллитов с преобладающей ориентацией граней (100), которая соответствует минимальной поверхностной энергии для кубической структуры селенида свинца.

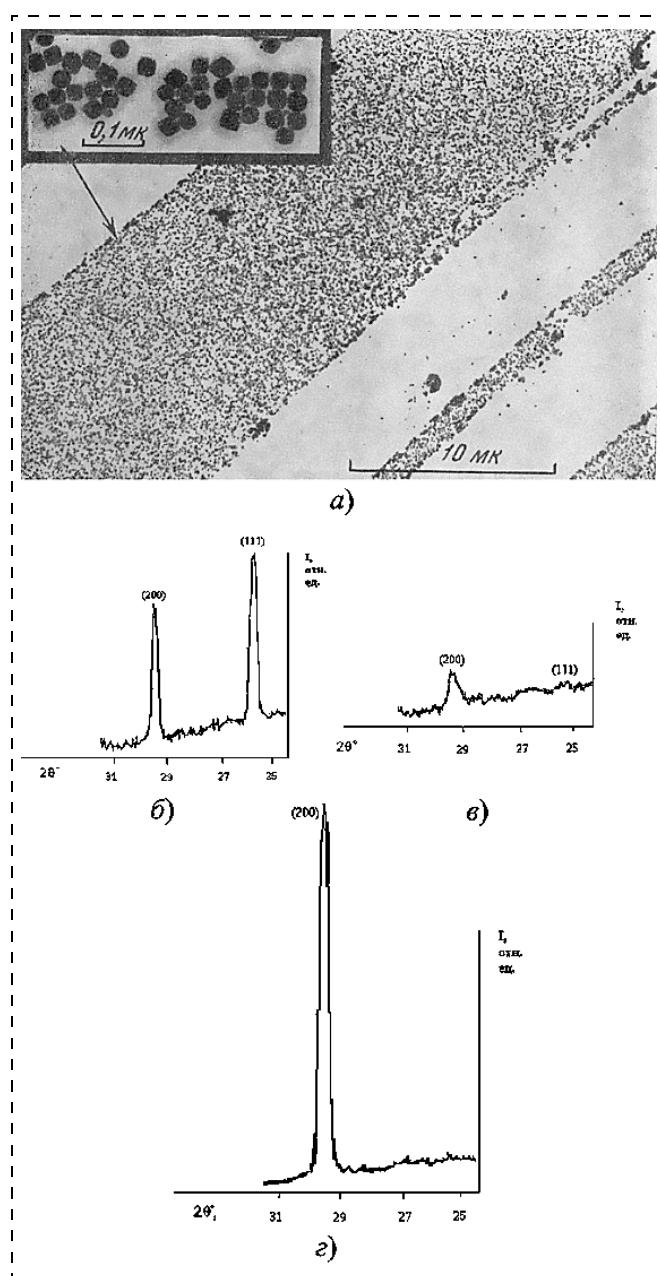


Рис. 2. Картина электрического декорирования частицами PbSe активных центров поверхности кремния (*а*) [4]; дифрактограммы пленок PbSe (*б—г*)

Интересные результаты были также получены при окислении пленок селенида свинца с использованием воздействия ФМС (рис. 3, *a—в*, см. четвертую сторону обложки) и без него (рис. 3, *г*, см. четвертую сторону обложки). Мы склонны полагать, что в случае применения ФМС для получения пленок селенида свинца и их последующего окисления на границах образующихся квазидоменных структур происходит выделение свинца и нарушается стехиометрия.

## Выводы

Проведенный в настоящей статье сравнительный анализ структуры слоев селенида свинца, полученных в различных условиях, показывает, что под воздействием ФМС даже в крайне неравновесных условиях формируются упорядоченные нанокристаллические слои PbSe, строение которых отличается от структуры слоев, полученных тради-

ционными методами термического испарения в вакууме без воздействия ФМС. Преобладающей ориентацией граней нанокристаллитов в этих слоях является (100), т. е. форма кристаллитов отвечает минимальной поверхностной энергии. Распределение кристаллитов по поверхности слоя имеет фрактальный характер.

## Список литературы

1. Патент РФ № 2200968. Оптический фрактально-матричный фильтр. Серов И. Н. Приоритет от 12.04.2001.
2. Серов И. Н., Марголин В. И. Применение фрактально-матричных резонаторов в процессах получения тонких наноразмерных пленок // Сб. докл. Межд. научно-практич. симпозиума "Функциональные покрытия на стеклах". Харьков: НИЦ ХФТИ, "Константа". 2003. С. 29—50.
3. Патент РФ № 2212375. Способ получения тонких пленок с фрактальной структурой. Серов И. Н., Марголин В. И. Приоритет от 04.11.2002.
4. Дистлер Г. И. Эпитаксия и получение монокристаллических пленок // Сб. "Рост кристаллов", Т. VIII. М.: Наука, 1968. С. 108—123.

УДК 543.428.3+541.182

**С. Ф. Ломаева**, канд. физ.-мат. наук, **И. Л. Ломаев**,  
Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

## МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСМ И РФЭС

*Предложен метод измерения толщины покрытий на поверхности наноструктурных материалов с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии.*

### Введение

Наноструктурные материалы обладают высокой адсорбционной и химической активностью, обусловленной высокой удельной долей поверхностных состояний, сравнимой с объемной. В связи с этим возникают определенные проблемы, связанные, например, с контролем степени окисления поверхности, толщины адсорбционных слоев и функциональных поверхностных покрытий, размеры которых составляют порядка нескольких межатомных расстояний. Предложен метод измерения толщины оксидных и

других покрытий на поверхности наноструктурных материалов с использованием методов анализа поверхности — рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомной силовой микроскопии (АСМ).

### Модельные представления

Суть метода состоит в следующем. С помощью РФЭС получают соотношение интенсивностей спектральных линий от покрытия и основы, пропорциональное отношению их объемных долей в исследуемом поверхностном слое.

Поскольку шероховатость поверхности в сильной степени сказывается на количественном анализе методами РФЭС [1, 2] вследствие изменения отношения интенсивностей от поверхностного покрытия и основы, необходима информация о топографии поверхности, которую получают методом АСМ. Полагая, что пленка однородна по составу и толщине, и зная параметры шероховатости поверхности, можно рассчитать толщину покрытия. Подобным образом в [3] был разработан метод определения толщины тонких оксидных слоев на высокодисперсных металлических частицах.

Наноструктурные материалы имеют характерные особенности, которые необходимо учитывать при расшифровке РФЭ-спектров. При выходе межкристаллитных границ на внешнюю поверхность образуются канавки [4]. В наноструктурных материалах глубина канавок становится сравнимой с радиусом кристаллита. Это создает специфическую шероховатость внешней поверхности, по-

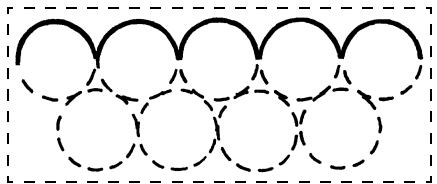


Рис. 1. Модель наноструктурного материала. Нанокристаллиты представлены шарами. Сплошная линия отражает внешнюю поверхность, внутренние границы показаны штриховыми линиями

добную волнистую поверхности плоского скопления плотноупакованных шаров (рис. 1).

Рассмотрим условия формирования РФЭ-спектров в зависимости от структуры поверхности наноструктурного слоя. В работе [3] была найдена зависимость толщины оксидного слоя на частицах порошка от их размера и интенсивности спектральных линий оксида и подложки. Толщина этого слоя  $d = R_1 - R_2$  определяется из соотношения:

$$\frac{I_2}{I_1} \int_{V_1} \exp\left(-\frac{h(\rho, z)}{\lambda_1}\right) d\rho dz = \\ = \frac{N_2 \sigma_2}{N_1 \sigma_1} \times \\ \times \int_{V_2} \exp\left(-\frac{h_1(\rho, z)}{\lambda_1 - h_2(\rho, z)/\lambda_2}\right) d\rho dz, \quad (1)$$

где (рис. 2):

$$h_1 = z_1 - z_2 = (R_1^2 - \rho^2)^{1/2} - \\ - ((R_1 - h)^2 - \rho^2)^{1/2};$$

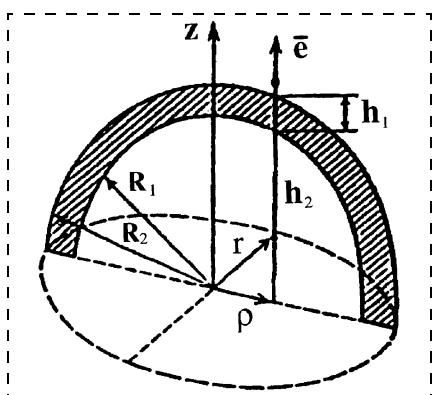


Рис. 2. Сечение одной частицы порошка [3], окисленная область отмечена штриховкой

$$h_2 = z_2 - z = \\ = ((R_1 - h)^2 - \rho^2)^{1/2} - z;$$

$$h = z_1 - z = (R_1^2 - \rho^2)^{1/2} - z;$$

$I_1, I_2$  — интенсивности спектральных линий покрытия и основы;

$N_1, N_2$  — число атомов металла в молекуле покрытия и основы;

$\sigma_1, \sigma_2$  — эффективные сечения рассеяния рентгеновских квантов для покрытия и основы;

$\lambda_1, \lambda_2$  — длина свободного пробега электрона для покрытия и основы;

$V_1, V_2$  — объемы покрытия и основы соответственно.

Хотя вычисления были проведены для оксидных слоев, предложенная модель может быть использована для исследования любых покрытий как на частицах порошков, так и на поверхности наноструктурных материалов.

В [3] предполагалось, что угол падения рентгеновских лучей близок к  $\pi/2$ . Однако при меньших углах из-за перекрывания соседних частиц могут возникать различные теневые эффекты (рис. 3). Часть электронов оказывается утерянной для анализа, что приводит к перераспределению интенсивностей в РФЭ-спектре. В этом случае метод, предложенный в [3], может быть применен только с соответствующим учетом возникающих эффектов.

Толщина формирующего спектр слоя не превышает  $h_0 \leq (3 \div 4)\lambda$ , где  $\lambda$  — некоторая средняя глубина выхода для исследуемых материалов. Действительно, число электронов, вылетевших с глубины  $l$ , составляет

$$N_e \sim e^{-l/\lambda}. \quad (2)$$

Так, для  $l \geq 4\lambda$  число электронов  $N_e \sim 0,018$  и практически не влияет на форму спектра. Если глубины выхода для покрытия и

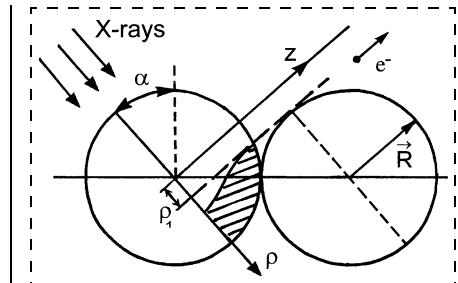


Рис. 3. Схема затенения, область тени заштрихована

основы отличаются незначительно, можно считать, что

$$\lambda = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2). \quad (3)$$

Для определенности примем  $h_0 = 4\lambda$  и  $\alpha = \pi/4$ . Так как интенсивность спектральных линий вещества пропорциональна его объемной доле, то для каждого исследуемого материала

$$\frac{I_i}{I_i^{(0)}} = 1 - \frac{V_i}{V_i^{(0)}}, \quad (4)$$

где  $I_i$  — интенсивность линий  $i$ -го вещества при возникновении затенения (индекс  $i$  принимает значение 1 для покрытия и 2 — для основы);  $I_i^{(0)}$  — интенсивность линий  $i$ -го вещества в отсутствие затенения;  $V_i$  — затененный объем  $i$ -го вещества;  $V_i^{(0)}$  — полный объем  $i$ -го вещества в поверхностном слое толщины  $h_0$ . Объемы, входящие в (4), выражаются как

$$V_1^{(0)} = 2\pi \int_0^\kappa [z_0(\rho) - z_1(\rho)]\rho d\rho + \\ + 2\pi \int_\kappa^{\rho_2} [z_0(\rho) - z_2(\rho)]\rho d\rho; \quad (5)$$

$$V_1 = 2 \int_0^{\rho_1} [z_0(\rho) - z_1(\rho)]\phi_0(\rho)\rho d\rho + \\ + 2 \int_{\rho_1}^{\rho_2} [z_0(\rho) - z_2(\rho)]\phi_0(\rho)\rho d\rho; \quad (6)$$

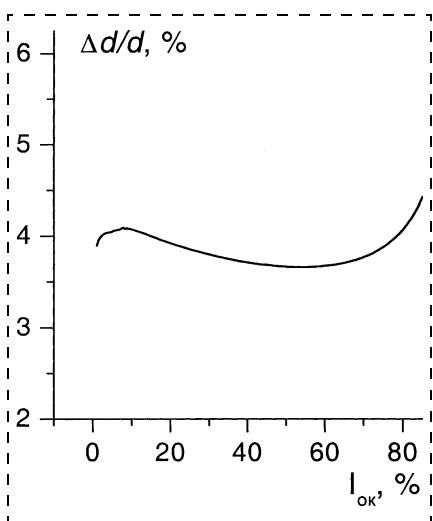


Рис. 4. Относительная ошибка в определении  $d$ , связанная с пренебрежением возникающими теневыми эффектами

$$V_2^{(0)} = 2\pi \int_0^{\rho_2} [z_1(\rho) - z_2(\rho)] \rho d\rho; \quad (7)$$

$$V_2 = 2 \int_{\rho_1}^{\rho_2} [z_1(\rho) - z_2(\rho)] \varphi_0(\rho) \rho d\rho, \quad (8)$$

где

$$\rho_1 = (\sqrt{2} - 1)R; \quad (9)$$

$$\rho_2 = R \left[ 1 - \left( \frac{h_0^2 + 2Rd - d^2}{2Rh_0} \right)^{1/2} \right]; \quad (10)$$

$$\varphi_0 = \arccos \left( \frac{R^2 + \rho^2}{2\sqrt{2}R\rho} \right); \quad (11)$$

$$z_0(\rho) = \sqrt{R^2 - \rho^2}; \quad (12)$$

$$z_1(\rho) = \sqrt{(R-d)^2 - \rho^2}; \quad (13)$$

$$z_2(\rho) = \sqrt{R^2 - \rho^2} - h_0. \quad (14)$$

Здесь  $z_0(\rho)$  описывает границу частицы,  $z_1(\rho)$  — границу покрытия — основа,  $z_2(\rho)$  — границу рассматриваемого слоя толщины  $h_0$ .

Анализ результатов, полученных для порошков Fe с пленкой оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , показал, что учет теневых эффектов такого рода для  $\alpha = \pi/4$  дает поправку  $\Delta d$  к величине  $d$  порядка 4—6 %. При больших углах падения поправка уменьшается, стремясь к нулю при  $\alpha = \pi/2$ . На рис. 4 приведена зависимость  $\Delta d/d$  от относительной интенсивности линий оксида для частиц размером 170 нм.

## Методы исследований

АСМ-исследования выполнены на сканирующем зондовом микроскопе P4-SPM-MDT на воздухе в контактном режиме. Кремниевые кантилеверы с радиусом закругления иглы, меньшим 10 нм, и углом при вершине конуса, меньшим  $20^\circ$ , были изготовлены фирмой "Silicon".

РФЭ-спектры получены на спектрометре ЭС-2401 с  $\text{MgK}\alpha$ -анодом при давлении  $10^{-8}$  Па. За-

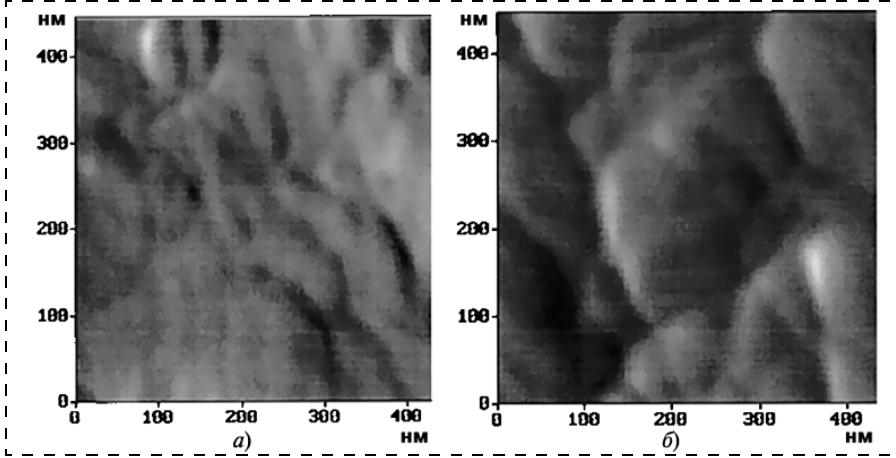


Рис. 5. Типичные изображения поверхности частиц железа, полученных механоактивацией в гептане в течение 1 ч (а) и 99 ч (б)

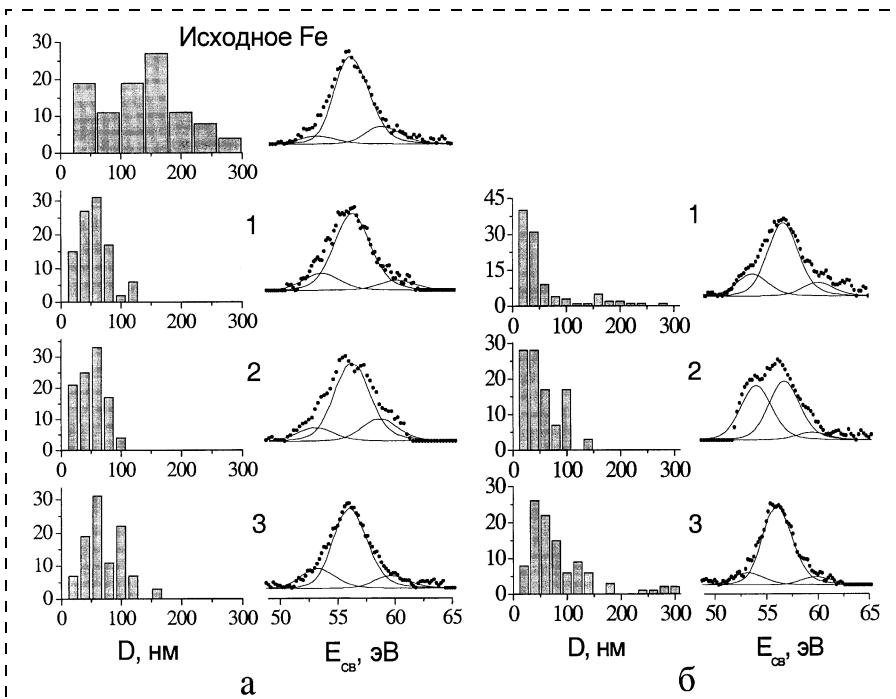


Рис. 6. Диаграммы распределения кристаллитов по размерам и  $\text{Fe}^{3+}$ -спектры:  
а, б — измельчение в гептане и в растворе олеиновой кислоты соответственно; 1—3 — измельчение в течение 1,47 и 99 ч соответственно

писывались спектры Cls, Ols, Fe2p спектры.

Исследовалась поверхность нанокристаллических порошков железа, приготовленных механоактивацией в присутствии ПАВ [5].

## Результаты

Ниже приводятся результаты исследования толщины оксидных пленок, образующихся на поверхности нанокристаллических порошков железа, в зависимости от времени измельчения и присутствия ПАВ [5].

На рис. 5 приведены АСМ-изображения поверхности порошков железа, после механоактивации.

На рис. 6 представлены диаграммы распределения зерен по размеру, построенные по результатам обработки АСМ-изображений и Fe3р-спектры поверхности исходного порошка и образцов после механоактивации. Составляющая в спектре с энергией 53 эВ обусловлена вкладом от металлического Fe, с энергией 55,7 эВ — от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а металлоорганические соединения железа дают высоконаправленный пик [6].

На рис. 7 приведены зависимости толщины оксидного слоя  $d$  от относительной интенсивности линий оксида  $I_{\text{ок}}$  и размеров кристаллита  $D$ . Расчет был проведен в предположении, что пленка оксида сплошная и равномерная по толщине. Глубина выхода Зр-электро-

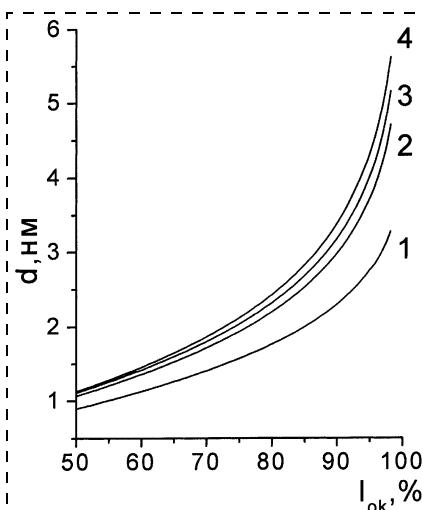


Рис. 7. Зависимость толщины оксидного слоя от интенсивности линии оксида и размера кристаллита  $D$ : 1 — 10 нм; 2 — 20 нм; 3 — 30 нм; 4 — > 50 нм

ронов для металла и оксида принималась равной 15 нм [6].

Находя по АСМ-изображениям размер кристаллитов, а из РФЭ-спектров — интенсивность линии оксида, по приведенным на рис. 6 зависимостям определяем толщину оксидной пленки. Результаты сведены в таблицу.

## Выходные данные

- Был предложен новый метод измерения толщины покрытий  $d$  на поверхности наноструктурных материалов с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии. Для аппроксимации шероховатости по-

верхности была использована модель плотно упакованных шаров.

- Была проведена оценка влияния возможных теневых эффектов для углов падения рентгеновских лучей  $\alpha \in [\pi/4, \pi/2]$ . Было показано, что пренебрежение теневыми эффектами вносит незначительную ошибку в определении  $d$ . Ошибка достигает наибольшего значения 6 % при  $\alpha = \pi/4$ .

- Предложенный метод был использован для измерения толщины оксидных пленок на поверхности наноструктурных порошков Fe, полученных механоактивацией в различных органических средах.

Данная работа поддержана грантами РФФИ № 04-03-96023, № 03-02-16233. Исследования выполнены на оборудовании Центра исследования поверхности и наноразмерных систем ФТИ УрО РАН.

## Список литературы

- Wu O. K. T., Peterson G. G., LaRocca W. J., Butler E. M. ESCA signal intensity dependence on surface area (roughness) // Apl. Sur. Sci. 1982. N 11—12. P. 118—130.
- Wagner N., Brummer O. The influence of various surface roughness on photoemission-(XPS-) parameters // Experimentelle Technik der Physik. 1981. Vol. 29. N 6. P. 571—574.
- Васильев Л. С., Ломаева С. Ф., Шабанова И. Н. Анализ оксидных слоев ультрадисперсных порошков металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Поверхность. 1993. № 11. С. 94—99.
- Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
- Ломаева С. Ф., Елсуков Е. П., Коныгин Г. Н., Дорофеев Г. А., Загайнов А. В. Фазово-структурное состояние и магнитные характеристики высокодисперсных порошков, полученных механической активацией в органической среде в присутствии поверхностно-активного вещества // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62. № 5. С. 644—653.
- Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригга и М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.

## Таблица 1. Толщина оксидного слоя

Время измельчения, ч	Измельчение в гептане при исходном Fe			Измельчение в олеиновой кислоте при исходном Fe		
	170	90	3,4	170	90	3,4
	$D$ , нм	$I_{\text{ок}}$ , %	$d$ , нм	$D$ , нм	$I_{\text{ок}}$ , %	$d$ , нм
1	60	73	2,0	20	76	2,0
47	60	75	2,1	30	52	1,7
99	50	73	2,0	40	83	2,6

# МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 539.3:621.897

**Е. В. Шалобаев**, канд. техн. наук,  
**Ю. С. Монахов**,  
Санкт-Петербургский государственный  
университет информационных технологий,  
механики и оптики (ИТМО),  
**В. Е. Стражинский**, д-р техн. наук,  
**С. А. Шилько**, канд. техн. наук,  
ГНП "Институт механики металлополимерных  
систем им. В. А. Белого НАН Б  
(г. Гомель, Республика Беларусь)

## ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС И ПЕРЕДАЧ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

### Технологии индивидуального формообразования микромеханики

*Рассматриваются основные групповые технологические методы для изготовления элементов микромеханических систем, представляющих собой объемные трехмерные структуры. Изложены этапы микрообработки.*

**Микрообработка фрезерованием.** Микромеханическое фрезерование — процесс непосредственной механической обработки заготовок. Особенности данной технологии применительно к обработке микрозаготовок заключаются в необходимости применения специального станочного оборудования и режущего инструмента, адаптированного для очень малого пространства обработки. Кроме того, для получения приемлемой точности необходимо, по возможности, исключить деформации режущего инструмента. В практике микрофрезерования известны примеры образования канавок в заготовке из полиметилметакрилата (ПММА) фрезой диаметром 22 мкм, с толщиной стенок между канавками 8 мкм [1]. Все движущиеся элементы монтируются на газовых подшипниках; предусматривается позиционное управление движением инструмента с обратной связью. При малой подаче и низкой скорости резания возможно как проявление эффекта прерывистого движения (слип-стика), так и возникновение высокой ударной нагрузки на режущую кромку, что может стать причиной поломки инструмента. Поддержание постоянной скорости рабочего стола при малой подаче и низ-

кой скорости резания обеспечивается быстродействующей обратной связью.

Микрофрезерование используется для ускорения изготовления композитных рентгенолитографических масок. Мaska представляет собой графитовую подложку толщиной 250 мкм, на которую нанесены пленки золота и титана толщиной 8 и 3 мкм соответственно. Используется также графит, который имеет низкий коэффициент поглощения рентгеновского излучения и хорошую обрабатываемость. Золото действует как первичный поглотитель рентгеновских лучей, но этот слишком вязкий компонент при обработке дает чрезмерный грат (заусенцы), в то время как при изготовлении верхнего слоя из титана устраняются практически все возникающие при обработке заусенцы. Показатели фрезерования канавок в пробной рентгенолитографической маске твердосплавной вольфрам-карбидной концевой фрезой с名义альным диаметром 1000 мкм приведены в работе [2]. При名义альных размерах толщины стенок 50; 20; 15 и 10 мкм их фактическая толщина после фрезерования маски составила соответственно 50,4; 20,7; 18,4 и 11,1 мкм, а толщина стенок изделия из ПММА, сформированного с помощью маски, была соответственно 48,2; 16,0; 13,6 и 9,6 мкм.

**Алмазная микрообработка.** Алмазная обработка обычно используется для производства очень гладких поверхностей с высокоточной геометрией для оптики и многих других целей. Алмаз в качестве инструмента представляет собой суперматериал благодаря его высокой твердости, жесткости, термической стойкости, низкому трению на воздухе и относительной инертности [3].

Посредством алмазной микрообработки были получены микроконструкции различных изделий [4, 5], компактные микротеплообменники, микровалы и другие детали. Обработанный алмазным инструментом микровал из алюминия диаметром 25 мкм и отношением  $L/D = 4$  имел среднюю высоту микронеровностей менее 0,1 мкм [6].

**Микроэлектроэррозионная обработка** [7]. Электроэррозионная обработка (EDM) — хорошо известная и исследованная технология прецизионной техники, используемая, в частности, при изготовлении формующего инструмента для литья, прессования, штамповки и тому подобных технологических процессов формования деталей. В основе технологии лежит процесс эрозии электропроводящего материала, при котором частицы материала удаляются благодаря разряду высокой энергии между электродом и заготовкой, погру-

женных в диэлектрическую жидкость. За последние годы параметры процесса электроэррозионной обработки были существенно улучшены, что дало возможность обрабатывать практически любые электропроводящие материалы (коррозионно-стойкую сталь, титан, твердые сплавы, керамику типа титан-бор и даже кремний) с допусками в несколько микрометров и шероховатостью поверхности  $R_a$  до 100 нм. Для изготовления указанным методом элементов микросистем соответствующим образом адаптируется и технологическое оборудование [8].

В качестве электродов при изготовлении деталей методом вырезания используются проволочки, например, из латуни или вольфрама. Самый тонкий серийно применяемый электрод имеет диаметр до 30 мкм и позволяет получать электроискровой разрез шириной до 50 мкм и внутренний радиус — до 20 мкм.

Первичный инструмент, с помощью которого обрабатывается электрод, придает заготовке соответствующую форму посредством дополнительного вертикального движения инструмента. Дополнительные движения электрода особенно необходимы при обработке микроэлементов. Такой инструмент обычно изготавливают фрезерованием или электроэррозионной обработкой проволочными электродами (Wire-EDM). В качестве примеров можно привести зубчатую рейку, изготовленную фрезерованием алмазным инструментом или цилиндрическую заготовку диаметром 1 мм, на которой посредством комбинации горизонтального перемещения и вращения электрода были получены резьбоподобные микроканавки [7]. Для микрощтампов цилиндрические электроды часто изготавливают непосредственно на электроэррозионных станках. Быстро врачающийся вал-электрод взаимодействует с заготовкой (проводкой или стержнем) из твердого сплава. Таким путем можно получить электроды диаметром до 20 мкм. При вертикальном перемещении электрода перпендикулярно или под углом к поверхности заготовки электрод образует в ней отверстие (электроэрози-

онное сверление, EDM-drilling), при горизонтальном движении вращающийся электрод-фреза формирует канавки (электроэррозионное фрезерование, EDM-milling) (рис. 1). Например, в работе [9] описана технология формирования канавки шириной 40 мкм электроэррозионным фрезерованием в твердосплавной заготовке титан — бор. Для получения более сложных пространственных форм применяются комбинированные процессы обработки по LIGA-технологиям, когда на подложке с высокой точностью взаимного расположения размещаются черновые и чистовые электроды сложной формы (рис. 2), посредством которых в заготовке последовательно формируются полости необходимой конфигурации [10]. По такой технологии могут быть получены штампы из твердых сплавов, которые невозможно изготовить с помощью LIGA-гальванопластики.

**Обработка лазерным выжиганием.** В технологии лазерного выжигания используется фокусированный импульсный лазерный источник с малой длиной волны в целях получения высокой энергии и хорошего поглощения обрабатываемым материалом. Таким сверхтвердым материалам, как керамика и алмазы, которые используются в высокотемпературных или антикоррозионных в областях применения, определенная геометрическая форма может быть придана, в частности, лазерным выжиганием.

При лазерной микрообработке используется обычный импульсный лазерный источник на криптоне—фторе с длиной волны 248 нм. Продолжительность импульса — десятые доли наносекунды и частота пульсации — около 2 кГц или менее. Каждый импульс образует небольшое термическое повреждение (прижог) и таким образом материал из обрабатываемой зоны постепенно удаляется. Обычная средняя мощность лазера — десятые доли милливатта и пик мощности в течение импульса — 1 кВт. Хотя эти значения не кажутся достаточными для обработки, тем не менее, поскольку энергия фокусируется на пятне диаметром несколько мк-

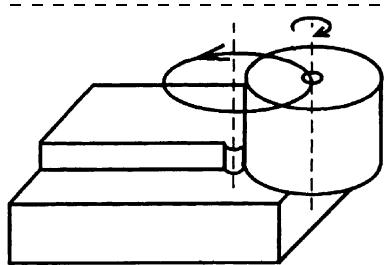


Рис. 1. Принцип электроэррозионного фрезерования (EDM-milling) [2, 11]

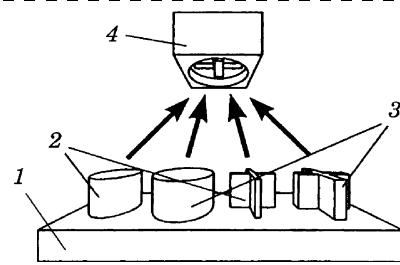


Рис. 2. Принцип обработки по LIGA-EDM-технологии:

1 — подложка; 2 — черновые электроды; 3 — чистовые электроды; 4 — заготовка [10]

рометров, возникает поток высокой удельной мощности. Лазеры, используемые в этом виде микрообработки, имеют неравномерное распределение энергии по сечению луча. По этой причине важно сформировать пучок так, чтобы только его центральная часть подвергалась окончательной фокусировке. Это позволяет получить достаточно высокое качество стенок выжигаемой канавки и более стабильные параметры ее профиля. Используемая оптика имеет малое фокусное расстояние, поэтому важен контроль смещения поверхности заготовки относительно фокуса. В противном случае может быть мала плотность энергии, чтобы выжечь материал, так как сходящийся или расходящийся пучок недостаточно результативен. Глубина, на которую материал будет удален лазерным лучом, зависит от интенсивности импульса, размера пятна, поглощения света материалом, а также температуры и энергии испарения материала заготовки. Типичная глубина резания за один цикл — несколько десятых микрометра. Поэтому, чтобы удалить объем материала слой за слоем, необходимо достаточно большое число циклов. Это требует относительно продолжительного времени обработки, но зато позволяет обеспечить надлежащий контроль.

**Обработка сфокусированным ионным пучком.** В данном технологическом процессе используется энергия пучка ускоренных ионов металла, который "бомбардирует" поверхность обрабатываемой детали. Ионный пучок фокусируется на площади диаметром порядка единиц нанометров, при этом создается высокий уровень кинетической энергии ионов  $50 \text{ A/cm}^2$  и более. Процесс используется при изготовлении микрообрабатывающего инструмента, в частности, он применялся для изготовления ранее упоминавшейся микрофрезы диаметром 22 мкм [11]. Рабочая поверхность фрезы первоначально имеет форму цилиндра. Затем с помощью ионного пучка проводится предварительная обработка, посредством которой параллельно продольной оси фрезы формируются две прямоугольные площадки. При дальнейшей обработке ионный пучок, направляемый под определенным углом к поверхности площадки, благодаря гауссовскому распределению энергии по его сечению, скругляет верхнюю по сечению пучка кромку площадки и заостряет нижнюю, которая используется в качестве режущей кромки. После поворота заготовки на  $180^\circ$  процесс повторяется. Таким образом, формируются две режущие кромки микрофрезы.

Когда наклонный пучок "бомбардирует" поверхность заготовки, атомы образца проникают в подповерхностный слой, вследствие чего создается кратерный эффект, при этом размеры кратеров могут быть порядка атомных интервалов. Средние микронеровности обрабатываемой поверхности со-

ответствуют этим размерам и их значения составляют до 10 нм и менее. Так как в процессе обработки наклон пучка к поверхности кратера увеличивается, поверхность постепенно становится менее подверженной прямому воздействию пучка, поскольку площадь, обрабатываемая распыляемым пучком, постоянно увеличивается.

**Полимеризация лазерным пучком.** Фотополимеры могут отверждаться ультрафиолетовым излучением. Этот процесс аналогичен общепринятому методу стереолитографии, за исключением меньшего (несколько микрометров) размера пятна обработки, соответственно скорость обработки снижается. Для реализации данного микропроцесса используется лазер на ксеноне—фторе с длиной волны 351 нм. Особенность процесса состоит в том, что после нанесения слоя резиста частично погруженный в жидкий полимер отверженный материал должен быть расположен таким образом, чтобы поверхность предыдущего нанесенного слоя была на несколько микрометров ниже поверхности жидкости. Реализация этого требования затрудняется высокой вязкостью и эффектом поверхностного натяжения жидкости, а также высокой адгезией полимеризированного слоя к покрытой прозрачным слоем пластине, предназначеннной для контроля нанесения жидкого слоя.

**Методы формования (микролитье под давлением, штамповка, спекание).** Массовое производство микромеханических систем немыслимо без применения высокопроизводительных методов формования микродеталей без дополнительной механической обработки, в том числе методами литья под давлением, прессования, штамповки, спекания и др. Как известно, эти технологии особенно широко применяют при тиражировании изделий из пластмасс с объемом от нескольких кубических сантиметров до нескольких кубических метров. По аналогичным технологиям формуются изделия из алюминиевых сплавов. Последние разработки в этой области существенно расширили перечень материалов, включая керамику и коррозионно-стойкую сталь [12].

Благодаря высокому качеству обработки формующего инструмента по LIGA-технологиям получены новые качественные эффекты при литье под давлением микроконструкций [9]. Гладкие поверхности стенок формующего инструмента, получаемые по LIGA-технологиям, обеспечивают беспрепятственную выемку литых деталей из формообразующих матриц, которые благодаря этому могут изготавливаться без технологических уклонов.

Перечень применяемых материалов для изготовления микроизделий литьем под давлением составляют такие традиционные конструкционные полимерные материалы, как полиамиды, полибу-

тилентерефталат, поликарбонат, полиэтилен, полиметилметакрилат, полиоксиметилен, полипропилен, полисульфон, полифениленсульфон, полифирэфиркетон, полиэфиримид и другие [10].

Как известно, изготовление изделий под давлением может осуществляться как по изотермическому, так и по неизотермическому циклу. В первом случае обеспечивается короткий цикл в несколько секунд, но удается тиражировать бездефектные изделия лишь сравнительно простой конструкции в формах с небольшим числом гнезд, так как немногие объемные детали с тонкими стенками можно формовать в многогнездных формах с относительно холодными матрицами. Во втором случае время цикла может составить несколько минут. Однако, используя LIGA-технологии с их возможностью воспроизводить одновременно большое число литьевых формующих матриц в процессе изготовления одной партии формующего инструмента, с помощью этих матриц можно одновременно формовать соответственно большое число отливок сложных объемных тонкостенных изделий.

При изготовлении микроконструкций из керамики — окиси алюминия, окиси циркония, нитрида кремния и пьезокерамики обработка ведется в следующем порядке: изготовление литьем ленточной заготовки, штамповка полуфабрикатов, удаление связующего и последующая финишная обработка — спекание. Недостатками такой технологии являются, в частности, большая усадка и недостаточно высокое качество поверхности — высота микронеровностей достигает нескольких нанометров. Более приемлемой является технология, по которой процесс изготовления начинается с предварительной обработки материала (литье, штамповка), предшествующей основному процессу, а затем осуществляется частичный пиролиз и финишный процесс спекания. По такой технологии изготавливают, например, микроконструкции из кремниекарбонитридной керамики.

**Волоконная технология.** Сущность стекловолоконной технологии заключается в спекании пучка стеклянных полых или сплошных волокон, различающихся избирательностью к травлению по отношению к растворителю, вытягивании этого пучка до требуемого поперечного размера, разрезании вытянутой части пучка на куски и вытравливании растворимых волокон. Укладка волокон в пучок осуществляется таким образом, что нерастворимые волокна образуют в сечении пучка структуру (топологию) изготавливаемой микроструктуры в некотором масштабе. Процессы сборки пучка и его вытягивания позволяют изготавливать детали с минимальными поперечными размерами отверстий до 0,2 мкм при высоте (глубине, длине) от 100 мкм до 1 см.

По этой технологии возможно изготовление деталей с винтообразными поверхностями путем скручивания вытянутого пучка вокруг его оси, характерными для винтов, червячных и косозубых колес, которые принципиально не могут быть реализованы с помощью LIGA-технологии.

**Технология корпускулярно-лучевого формообразования.** В настоящее время существуют два направления корпускулярно-лучевого формообразования: локально-стимулированный рост (*осаждение или полимеризация*) и локально-стимулированное прецизионное травление, в основе которого лежит воздействие на среду или материал концентрированного потока энергии (*световые, электронные, ионные пучки*), управляемого во времени и пространстве. Традиционной технологией формирования объемного рисунка в стекле, полимерах, керамике является обработка объекта остросфокусированным лазерным пучком (*лазерное микрофрезирование*).

Данный вид воздействия в зависимости от локально выделяемой мощности ( $10^5 \dots 10^9 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ), длительности и скважности воздействия, поглощающей способности обрабатываемого материала и его температуропроводности позволяет осуществлять как процессы модификации материалов, так и их удаления за счет испарения.

В последнее время применительно к решению задач формирования трехмерных микрообъектов активно ведутся исследования в области локально-стимулированного роста 3D-структур сложной конфигурации. Основные направления получения объемных микрообъектов путем лазерной стимуляции следующие:

- лазерное осаждение из газовой фазы (LCVD);
- фотостимулированная полимеризация.

Последний вариант получения объемных микрообъектов из полимеров назван *микростереолитографией*. Осаждение и полимеризация осуществляются слой за слоем и позволяют получить разнообразные трехмерные объекты размером до нескольких миллиметров с микрометровым разрешением.

Наряду с лазерным формообразованием возможно применение электронной, ионной и плазменной микрообработки.

#### Список литературы

1. Корляков А. М., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Микроэлектромеханическая структура на основе композиции "карбид кремния — нитрид алюминия" // Микроэлектроника. 1999. № 3. С. 201—212.
2. Legler J. Leistungsverhalten von Hochübersetzenden Strangradgetrieben und Räderketten der Gerätetechnik, theses. Dresden: TU. 1989.
3. Ehrfeld W., Lehr H. Deep X-Ray Lithography for the Production of Three-dimensional Microstructures from Metals, Poly-

mers and Ceramics // Radiat., Phys. and Chemistry. 1995. (45) 3. P. 349–365.

4. **Лучинин В. В., Таиров Ю. М.** Особенности материаловедческого и технологического базиса микросистем // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 7–11.

5. **Michel F., Ehrfeld W.** Microfabrication Technologies for High Performance Microactuators // Tribology Issues and Opportunities in MEMS. Dordrecht (Boston) Edited by B. Bushan. London: Kluwer Academic Publishers. 1998. 1998. Р. 53–72.

6. **Gruber H. P., Wolf A.** Komponenten für μSysteme durch die μEDM // Proc. of Microengineering, 24–26.09.97, Stuttgart, 1997.

7. **Плескачевский Ю. М.** Перспективы применения новых материалов в электротехнической промышленности // Проблемы современного материаловедения. Труды IV сессии Научного совета по новым материалам МААН, 6.07.99, Киев. 1999. С. 46–52.

8. **Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П.** Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Микросистемная техника. 1999. № 3. С. 6.

9. **Stadler F. A.** Spaltenleistungen in der Klassischen Mikrobearbeitung – eine Frage der Geisteshaltung // Tagungsband Micro-Engineering 96, Stuttgart, 1996.

10. **Hagemann B.** Entwicklung von Permanentmagnet-Mikromotoren mit Luftsplattwicklung // Theses, University of Hannover, Germany. 1999.

11. **Thriven C., Ehrfeld W., Hagemann B., Lehr H., Michel F.** Development, Fabrication and Testing of a Multi-Stage Micro Gear System // Tribology Issues and Opportunities in MEMS: Kluwer Academic Publishers, 1998, 397–402.

12. **Tribology** Issues and Opportunities in MEMS. Proceedings of NSF/AFOSR/ASME Work Shop on Tribology Issues ad Opportunities in MEMS, Columbus, Ohio, 9–11.11.97 / Edited by B. Bhushan: Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands, 1998.

УДК 681.7.068:530.182

**В. Ш. Берикашвили<sup>1</sup>,** д-р техн. наук,  
**В. В. Григорьянц<sup>2</sup>,** д-р физ.-мат. наук,  
**Н. Т. Ключник<sup>3</sup>,** **Л. Ю. Кочмарев<sup>2</sup>,**  
**И. П. Шилов<sup>2</sup>,** канд. техн. наук,  
**М. Я. Яковлев<sup>3</sup>,** канд. техн. наук

<sup>1</sup>Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет),

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, Фрязинское отделение,  
E-mail: ipshilov@mtu-net.ru,

<sup>3</sup>ОАО Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш",  
E-mail: optcom@rol.ru

## СВЧ-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Исследованы особенности формирования планарных оптических волноводов на основе кварцевого стекла в волноводном СВЧ-плазмотроне на волне  $H_{10}$ . Предлагаемое устройство возбуждения СВЧ-разряда является эффективным средством для формирования оптической структуры состава  $SiO_2-F|SiO_2|SiO_2-F$ . На основе разработанных волноводов были изготовлены разветвители с матрицей передачи  $16 \times 16$ , предназначенные для распределения мощности в волоконно-оптических системах информационного обмена.

### Введение

В настоящее время планарные оптические волноводы (ПОВ) на кремниевых и кварцевых подложках широко применяются в MOEMS-технологии.

гиях, интегрально-оптических датчиках, в компонентах оптической связи, в частности, в пассивных и активных оптических разветвителях [1, 2].

В большинстве случаев для формирования ПОВ используют методы парофазного химического осаждения (CVD), осаждения пламенным гидролизом (FHD), ВЧ-плазменным химическим парофазным осаждением (PECVD) [3–5]. При этом волноводные структуры базируются преимущественно на  $SiO_2$ -слоях отражающей оболочки и слоях сердцевины из нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) или оксинитрида кремния ( $SiO_xNy$ ), а также из легированного кварцевого стекла ( $SiO_2 \cdot GeO_2$ ). Однако при формировании волноводных слоев перечисленными методами возникают значительные внутренние напряжения. Это не позволяет создавать волноводные структуры с достаточно высокой апертурой (более 0,25) и с поперечными размерами волноводной области, обеспечивающими эффективное согласование со стандартными многомодовыми волокнами с диаметром сердцевины 50 и 100 мкм.

В настоящей работе представлены результаты разработки технологии и исследования оптических характеристик высокоапertureных ПОВ на основе  $SiO_2-F|SiO_2|SiO_2-F$ -структур, формируемых в плазме СВЧ-разряда пониженного давления. Показана возможность применения полученных планарных волноводов в качестве световодного смесительного элемента в многоканальных оптических разветвителях типа  $N \times N$  ( $N$  – число входных и выходных каналов), используемых в волоконно-оптических системах передачи информации (ВОСПИ).

### Экспериментальная установка

Формирование ПОВ осуществлялось путем осаждения слоев чистого и легированного фтором  $SiO_2$  на подложки из кварцевого стекла с размера-

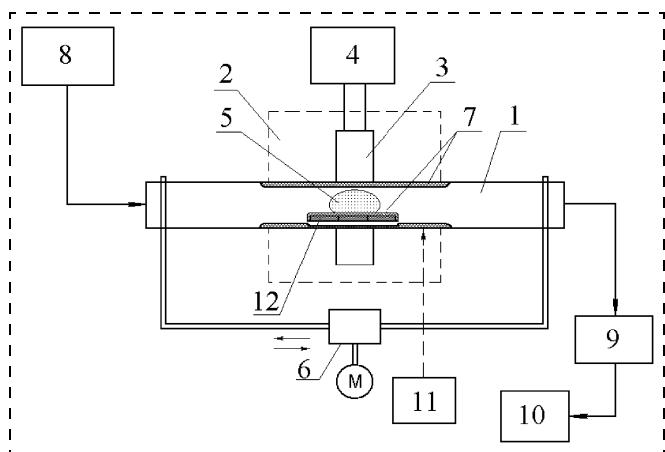


Рис. 1. Схема метода СВЧ-плазмохимического осаждения

ми  $60 \times 10 \times 1$  в плазмохимическом реакторе (кварцевая труба с внутренним диаметром 14 или 16 мм) с помощью опытной СВЧ-плазмохимической установки разработки ФИРЭ РАН. Схема метода осаждения показана на рис. 1. Плазмохимический реактор (ПХР) 1 с подложками помещен в электрическую печь сопротивления 2 с температурой 1100–1200 °C. Соосно с ПХР в центре печи расположен СВЧ-плазмотрон волноводного типа 3, соединенный волноводным трактом с СВЧ-генератором 4 (мощность 5 кВт, частота 2,45 ГГц). В ПХР при воздействии СВЧ-энергии на газовую среду (argon) возбуждается локальное плазменное образование 5. С помощью механизма перемещения 6 ПХР совершает вдоль СВЧ-разряда возвратно-поступательные перемещения, в результате чего после каждого прохода на подложку осаждается тонкая прозрачная пленка стекла толщиной 0,1...0,5 мкм. Осаждение слоя стекла 7 на подложку 12 происходит в результате гетерогенной плазмохимической реакции в СВЧ-разряде при взаимодействии плазмы с потоком парогазовой смеси (ПГС), поступающей от химического блока 8 с галогенидами. Продукты реакции откачиваются вакуумным насосом 9, с помощью которого обеспечивается также поддержание заданного пониженного давления в ПХР. Нейтрализация продуктов плазмохимических реакций обеспечивается скруббером 10. Контроль за температурой стенки реактора в процессе осаждения осуществляется ИК-пиromетром 11.

#### Устройство возбуждения СВЧР волноводного типа

Известно, что для эффективного образования в плазме газового разряда свободных радикалов, ответственных за проведение требуемых плазмохимических реакций на поверхности подложки с целью получения нужного продукта, необходимо, чтобы температура электронов  $T_e$  в разряде была

существенно выше газовой  $T_g$ . Отношение  $T_e/T_g$  почти линейно зависит от параметра  $E/P$  (где  $E$  — напряженность электрического поля,  $P$  — давление газа), который определяет как свойства плазмы, так и скорости протекания плазмохимических реакций. Основная физическая проблема, таким образом, сводится к созданию в СВЧР максимально возможной напряженности электрического поля при рабочих давлениях газа 1...10 Торр (133,322...1333,22 Па). Для получения повышенной эффективности процесса плазмохимического осаждения кварцевого стекла, легированного фтором, нами предлагается в качестве СВЧ-плазмотрона использование устройства возбуждения СВЧР на волне  $H_{10}$ . Это устройство представляет собой короткозамкнутый (КЗ) отрезок волновода сечением  $72 \times 34$  мм<sup>2</sup> (или  $72 \times 20$  мм<sup>2</sup>) с КЗ-поршнем (КЗП) и введенной в него опорной кварцевой трубой (ОКТ) нормально к широкой стенке (рис. 2). Вне волновода ОКТ окружена металлическим экраном. Структура электрического поля вдоль широкой стенки волновода  $a$  такова, что на оси наблюдается максимум электрического поля, а при выполнении соотношения  $a/2r > 5$  (где  $2r$  — внутренний диаметр ОКТ) образуется квазиоднородная в поперечном сечении ОКТ СВЧ-плазма, длина области существования которой определяется подводимой СВЧ-мощностью, давлением газа, размером ОКТ и т. д.

Проведенные нами расчеты по методике, представленной в [6], показали, что для рассматриваемых экспериментальных условий:

- размер ОКТ:  $2r = 14$  мм (внутренний диаметр),  $2R = 18$  мм (наружный диаметр);
- сечение прямоугольного волновода  $a = 72$  мм,  $b = 34$  мм;
- подводимая СВЧ-мощность  $W_{\text{пад}} = 600$  Вт;
- рабочая частота СВЧ-генератора — 2,45 ГГц, имеем  $E_V = 3,68 \cdot 10^4$  В/м,  $E_A = 1,2 \cdot 10^5$  В/м, где  $E_A$  и  $E_V$  — амплитуды СВЧ- поля в случаях, когда СВЧР существует и отсутствует в кварцевой трубе соответственно при постоянной подводимой СВЧ-мощности  $W_{\text{пад}}$ .

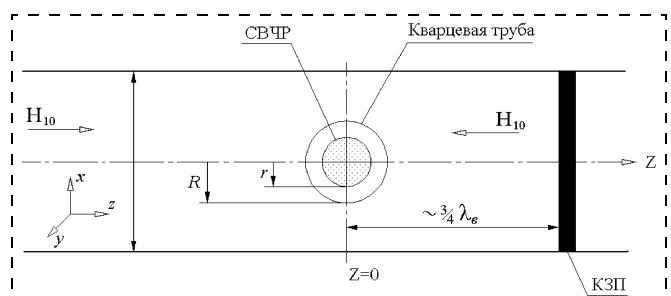


Рис. 2. Схема возбуждения СВЧР в кварцевой трубе ПХР

В случае использования прямоугольного волновода размерами  $a = 72$  мм,  $b = 20$  мм и тех же экспериментальных условиях получим:

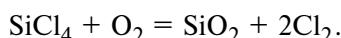
$$E_V = 4,8 \cdot 10^4 \text{ В/м}, \quad E_A = 1,5 \cdot 10^5 \text{ В/м}.$$

Таким образом, сравнительный анализ основных электродинамических параметров устройств возбуждения СВЧР показывает, что СВЧ-плазмотрон волноводного типа на волне  $H_{10}$  с размером узкой стенки 20 мм, обеспечивая наибольшее значение напряженности электрического поля, наиболее перспективен для разработки ПОВ с повышенной числовой апертурой.

### Синтез кварцевого стекла в СВЧР

Плазмохимический синтез и формирование тонких слоев кварцевого стекла на подложках, размещенных в кварцевом ПХР, проводится реакцией окисления  $\text{SiCl}_4$  при избытке кислорода. Инициирование данной реакции в плазме СВЧ-разряда пониженного давления осуществляется при взаимодействии с электронной компонентой и заключается в поэтапном отщеплении атомов хлора от радикалов  $\text{SiCl}_n$  ( $n = 1\dots 4$ ) электронным ударом. Анализ функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) показывает, что в данном типе разряда средняя энергия электронов превышает 1 эВ, а энергия "горячих" электронов в высокогенеретическом "хвосте" ФРЭЭ составляет 4...6 эВ [7, 8]. При этом, как указывают измерения ФРЭЭ, концентрация электронов с энергией  $\epsilon > 1$  эВ больше в СВЧ-разряде на смеси тертрахлорида кремния с кислородом, чем в чистом кислороде.

Впервые анализ кинетики процессов, происходящих в смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  в СВЧР при осаждении пленок кварцевого стекла, проделан в работе [9]. Модель, которой описывался процесс, была, по-видимому, самой простой из возможных. Принималось, что область, занимаемая плазмой в резонаторе, имеет резкую границу; в потоке газа, пересекающем эту границу, сразу начинается реакция



Возникающие при этом частицы  $\text{SiO}_2$ , не образуя кластеров, диффундируют к подложкам и при первом же столкновении закрепляются на них. В работе была подобрана константа реакции, наилучшим образом описывающая получающийся в эксперименте профиль осаждения:  $K = 4480 \text{ с}^{-1}$ .

Авторы работы [8] указывают, что ценность полученной константы невелика, поскольку данная реакция ни в коей мере не может описывать многочисленные процессы с участием молекул, радикалов, электронов, ионов, возбужденных частиц, которые имеют место в плазме.

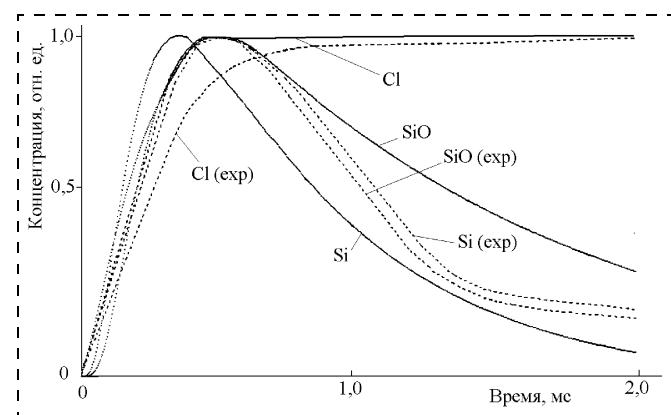


Рис. 3. Концентрационные зависимости от времени для  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cl}$

Нами разработана модель процесса синтеза кварцевого стекла в плазме СВЧР, куда были включены следующие виды частиц:  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ , электроны [10]. Некоторые результаты расчетов в виде кривых даны на графике (рис. 3). Здесь обозначение *exp* означает экспериментальный. На рис. 3 видно, что наиболее долгоживущими в плазме СВЧР являются такие компоненты как  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cl}$  ( $\tau > 1$  мс). Время реакции для тетрахлорида кремния составляет около  $10^{-4}$  с, т. е. этот компонент, попав в зону СВЧР, практически мгновенно разваливается. Преобразование  $\text{SiCl}_4$  в  $\text{SiO}$  и адсорбция последнего стенками опорной кварцевой трубки в основном завершается на длине 3—4 см СВЧР. Это подтверждается измерениями распределения интенсивности эмиссионной полосы  $\text{SiO}$  на длине волны 425 нм вдоль оси разряда (рис. 4). В спектре излучения отсутствуют полосы  $\text{SiO}_2$ , что свидетельствует о гетерогенном механизме синтеза кварцевого стекла [11]. В дальнейшем адсорбированные молекулы монооксида доокисляются на поверхности подложек до  $\text{SiO}_2$ .

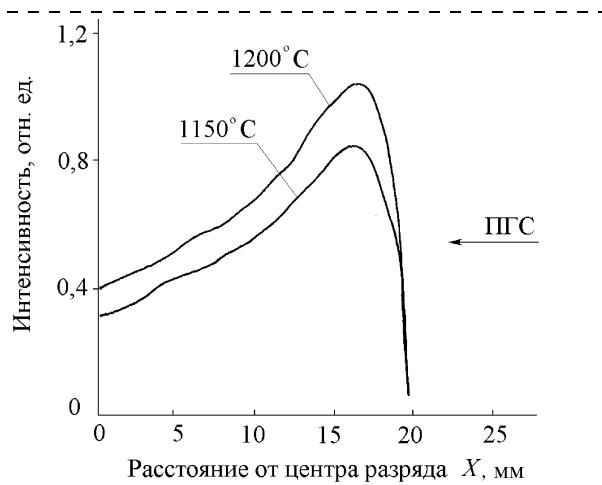


Рис. 4. Продольное распределение интенсивности линии  $\text{SiO}$  (425 нм) вдоль СВЧ-разряда при различных температурах стенки ПХР (ПГС — парогазовая смесь)

## Экспериментальные результаты

На начальной стадии отработки методики формирования высокоапертурных  $\text{SiO}_2-\text{F}|\text{SiO}_2|\text{SiO}_2-\text{F}$ -ПОВ-структур нами изучался процесс осаждения чистого кварцевого стекла в статическом режиме (т. е. без перемещения ПХР относительно плазмотрона) с целью определения профиля осаждаемых слоев и нахождения его максимума. На рис. 5 представлен экспериментальный профиль осаждения  $\text{SiO}_2$ . Как видно на рисунке максимум осажденного слоя находится в самом начале плазменного сгустка, что объясняется высокой скоростью диссоциации  $\text{SiCl}_4$ . Характер экспериментального профиля осаждения во многом совпадает со спектральными исследованиями распределения интенсивности линии  $\text{SiO}$  вдоль оси опорной трубы (см. рис. 4). При перемещении ПХР относительно плазмотрона (мощность 600...800 Вт) и поддержании температуры стенки в диапазоне 1100...1200 °C осуществлялся процесс гетерогенного осаждения оптически прозрачных слоев чистого кварцевого стекла с достаточно равномерным (не хуже 5 %) профилем осаждения по длине подложки.

Добавление к исходной газовой смеси фторагента (что необходимо для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной светоотражающей оболочки) приводит к тому, что за транспорт кремния в газовой фазе уже будут отвечать молекулы  $\text{SiF}_4$  или радикалы  $\text{SiF}_m$  ( $m < 4$ ), а в конденсированной фазе будут по всей видимости образовываться молекулы типа  $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$ , в которых тетраэдрически расположенный атом кремния связан с одним атомом фтора и тремя атомами кислорода.

Для оптимизации процесса осаждения фторсиликатного стекла нами были апробированы различные фторреагенты ( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$ ,  $\text{SF}_6$  и т. д.). Самым

эффективным фторагентом оказался фреон-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ). На рис. 6 показана зависимость концентрации фтора в стекле (выраженная через числовую апертуру структуры  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2-\text{F}$ ) от расхода фреона в газовой фазе для различных плазмотронов (резонаторного  $\text{H}_{111}$ , волноводного  $\text{H}_{10}$  с шириной узкой стенки 34 и 20 мм).

Как следует из рисунка, использование фреона-218 обеспечивает достижение числовой апертуры вплоть до 0,28 при использовании волноводного плазмотрона  $\text{H}_{10}$  с шириной узкой стенки 20 мм и расходе фреона 6  $\text{cm}^3/\text{мин}$ . Увеличение же расхода свыше 8  $\text{cm}^3/\text{мин}$  приводит к тому, что процесс травления начинает превалировать над процессом осаждения легированного кварцевого стекла. На наш взгляд для получения высокого уровня легирования кварцевого стекла фтором необходимо добиваться совпадения концентрационного максимума F в газовой фазе с максимумом профиля осаждения кварцевого стекла, который локализован в самом начале разряда. Поскольку константа скорости диссоциации фторсодержащих реагентов ниже, чем у тетрахлорида кремния, необходимо уменьшать время  $\tau$  диссоциации фторагентов, увеличивая удельный энерговклад в СВЧ-разряде и тем самым повышая концентрацию электронов  $N_e$  ( $\tau \sim 1/k_{\text{дис}} N_e$ ). Этую задачу в значительной степени и помогает решить использование СВЧ-плазмотрона волноводного типа с уменьшенным размером узкой стенки.

На рис. 7 представлено схематическое изображение структуры и микрофотография торцевого участка планарного волновода, включающего волноводный слой чистого  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 мкм с показателем преломления 1,456; два фторсиликатных отражающих слоя толщиной 15 мкм и показателем преломления 1,425; буферный слой  $\text{SiO}_2$  тол-

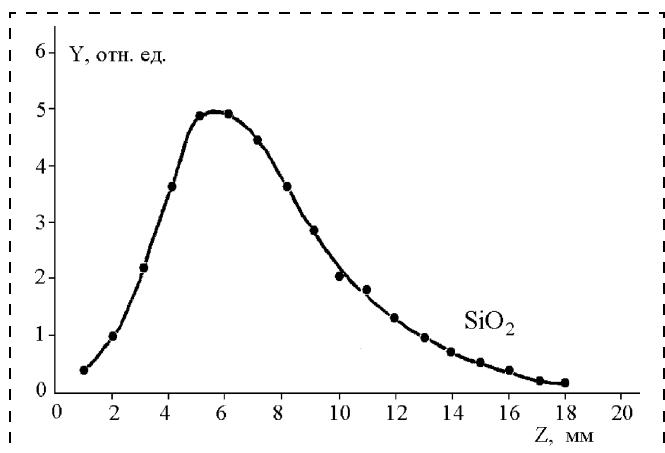


Рис. 5. Экспериментальный профиль осаждения  $\text{SiO}_2$  в статическом режиме

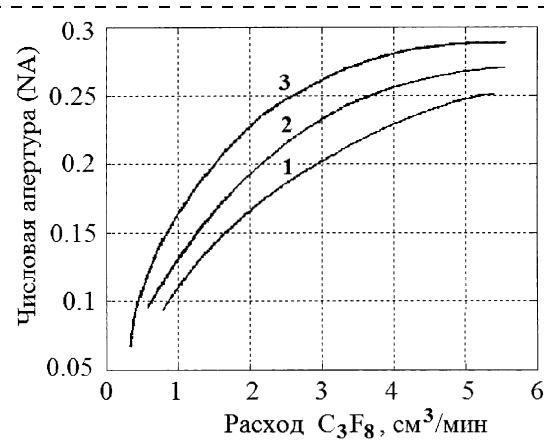


Рис. 6. Зависимость числовой апертуры формируемых волноводов от расхода фреона в газовой фазе для СВЧ-плазмотронов: резонаторного типа (1) и волноводного типа с сечением 72 × 34 мм (2) и 72 × 20 мм (3)

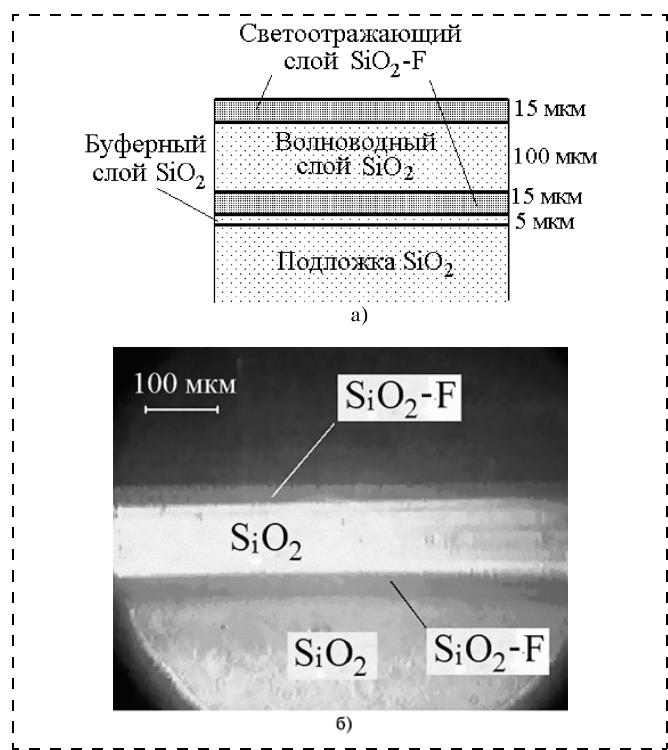


Рис. 7. Структура (а) и микрофотография (б) торцевого участка планарного оптического волновода

щиной 5 мкм. Для измерения оптических характеристик полученных структур из сформированных планарных волноводов были изготовлены образцы с полосковой геометрией размерами 40 × 2 × 1 мм. На боковые стенки волноводов наносился слой светоотражающего покрытия, в качестве которого использовался кремнийорганический компаунд типа СИЭЛ с показателем преломления 1,421. Коэффициент затухания изготовленных образцов составлял менее 0,005 дБ/см при числовой апертуре (измеренной по уровню 0,1)  $NA = 0,26$ .

Основной характеристикой полоскового волновода, определяющей возможность его использования в качестве смесительного элемента в оптических разветвителях, является степень равномерности распределения оптической мощности на выходном торце вдоль световедущего слоя при вводе излучения из волоконного световода. В общем случае вид распределения зависит от длины и оптической однородности волновода, а также от места ввода излучения. На рис. 8 представлены микрофотография торцевого участка полоскового волновода и экспериментальная кривая распределения интенсивности излучения вдоль оси X волноводной области, полученная при вводе в краевую ( $X_i = 1,8$  мм) область волноводного слоя излучения с длиной волны 0,85 мкм. Неравномерность распределения интенсивности оптического излучения

на выходе волновода составляла не более 50 %. Наблюдаемая в краевой зоне осцилляция кривой объясняется эффектом многолучевой интерференции в полосковой структуре. Четкость интерференционной картины обусловлена как достаточным качеством оптической обработки боковых поверхностей волновода, так и высокой однородностью структуры полученных образцов.

На основе полосковых волноводов были изготовлены разветвители с матрицей передачи 16 × 16, предназначенные для распределения мощности в волоконно-оптических системах информационного обмена. Структура разветвителя, представленная на рис. 9, образуется путем соединения полоскового волновода с торцевыми участками уложен-

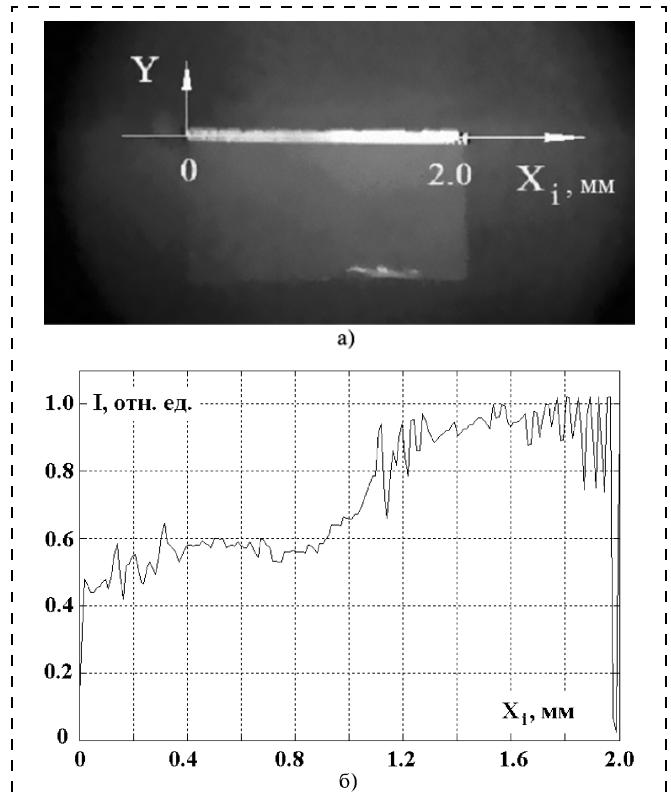


Рис. 8. Микрофотография торцевого участка (а) и распределение интенсивности оптического излучения на выходном торце (б) полоскового волновода при вводе излучения в краевую область волноводного слоя

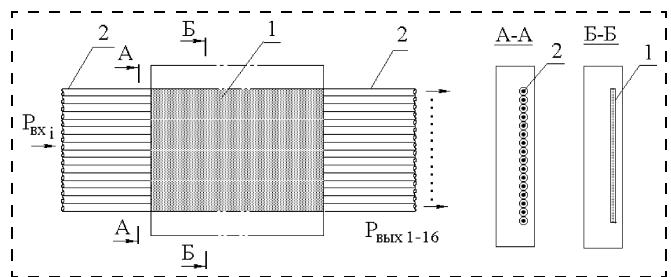


Рис. 9. Волоконно-оптический многоканальный разветвитель:  
1 — волновод; 2 — волоконные световоды

ных в ряд оптических волокон с диаметром сердцевины 100 мкм и числовой апертурой 0,22. В данной структуре полосковый волновод служит для равномерного распределения оптического сигнала с мощностью  $P_{\text{вх}i}$ , подаваемого на один из входных оптических полюсов, по выходным полюсам разветвителя ( $P_{\text{вых}1-16}$ ).

Измеренное значение вносимых потерь изготовленного образца разветвителя составило не более 5 дБ неравномерности распределения оптической мощности  $\pm 1,5$  дБ, что соответствует требованиям, предъявляемым к разветвителям современными ВОСПИ.

#### Список литературы

1. Житковский В. Д., Ключник Н. Т., Яковлев М. Я. Многополосные разветвители на основе слоевых структур из стекла для волоконно-оптических информационных систем // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2002. № 1–2. С. 68–73.

2. Ключник Н. Т., Гурьянов А. В., Белянин В. Ф. и др. Формирование оптической волноводной структуры, включающей область из нанокомпозитного материала // Нанотехнологии и фотонные кристаллы: Материалы I Международного семинара. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2003. С. 50–59.

3. Henry C. H., Kazarinov R. F. Low loss  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiO}_2$  optical waveguides on Si // J. Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 2621.

4. Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated optic components // Opt. Quant. Electr. 1990. V. 22. P. 391–416.

5. Gorecki C. Optimization of plasma-deposited silicon oxinitride films for optical channel waveguides // Optics and Lasers in Engineering. 2000. V. 33. P. 15–20.

6. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970.

7. Бабенко В. А., Блинов Л. М. Функция распределения электронов по энергиям в сверхвысокочастотном разряде пониженного давления в  $\text{O}_2$  и газовой смеси  $\text{O}_2/\text{SiCl}_4$  // Радиотехника и электроника. 1996. Т. 41. № 2. С. 220–222.

8. Александров Д. И. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. 1987. М.: ИОФАН.

9. Welling F. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 9. P. 4441–4446.

10. Бабенко В. А., Григорьянц В. В., Шилов И. П. и др. Сб. материалов 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. Плес. Россия. 2002. Т. 2. С. 229–232.

11. Bauch H., Krause D., Paquet V. et al. // J. Opt. Commun. 1987. V. 8. N 4. P. 191–197.

# Конструирование и моделирование МСТ

УДК 621.396.69

**Ю. Б. Цветков,** канд. техн. наук, доц.,  
МГТУ им. Н. Э. Баумана

## АНАЛИЗ СОВМЕЩАЕМОСТИ СЛОЕВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Предложена модель погрешностей совмещения при фотолитографии в производстве МЭМС, позволяющая проводить декомпозицию измеренных погрешностей и выявлять лимитирующие группы факторов. В качестве модели использованы полиномы различных степеней, описывающие распределения погрешностей по рабочему полу модуля и пластины. Рассмотрены возможные способы применения модели при анализе и коррекции процесса двухсторонней фотолитографии.

### Введение

Производство микроэлектромеханических систем (МЭМС) включает фотолитографию как неотъемлемый процесс формирования топологии структур. Формируемые на изделиях технологические слои часто размещаются на обратных сторонах кремниевой пластины, поэтому совмещаемость элементов структур относится к ключевым

параметрам всего технологического процесса. Уже в первых работах по технологическому анализу кремниевых микродатчиков установлено, что погрешности совмещения (ПС) технологических слоев при фотолитографии являются вторым по значимости (после разнотолщины мембран) фактором, определяющим стабильность выходных параметров [1].

Повышение эффективности производства МЭМС предусматривает создание системы управления качеством технологического процесса по основным параметрам. Это в полной мере относится к точности совмещения слоев. В общем случае управление качеством фотолитографии по совмещаемости включает этапы измерения ПС, анализ их распределений, коррекцию параметров процесса.

Научно-методическое обеспечение этих этапов неравнозначно. Так, для измерения ПС слоев с обеих сторон пластины разработаны соответствующие измерительные системы, например, TBM 8 (Electronic Vision Group) [2], UltraMet 100 (Ultratech) [3], апробировано метрологическое обеспечение для оценки точности измерений [3].

На этапе анализа в большинстве случаев используют описание распределений ПС средними значениями и выборочными средними квадратическими отклонениями [2, 4]. Эти выборочные характеристики компактны и наглядны, они позволя-

ют привести к сопоставимому виду показатели качества различных литографических систем, сравнить результаты работы систем в течение времени.

Вместе с тем, усредненные характеристики не позволяют выявить причины появления ПС для проведения последующей коррекции технологического процесса.

Задача данной статьи — рассмотреть метод анализа совмещаемости слоев в технологии микросистемотехники на основе моделирования погрешностей совмещения.

### Особенности двухстороннего совмещения

Технология МЭМС должна обеспечить совмещение топологий на обеих сторонах кремниевой пластины. Эта операция нетипична для планарной технологии, поэтому для ее реализации разработаны специальные способы.

Наиболее простым и экономичным из них является предварительное формирование на обеих сторонах пластины координатно-сопряженных реперных знаков (рис. 1).

Для этого фотошаблоны предварительно совмещаются между собой на обычной, незначительно модернизированной установке совмещения и экспонирования контактного типа. Далее между ними вводится пластина, ориентированная базовым срезом вдоль одной из осей фотошаблонов. После фотолитографии и травления полученные реперные знаки позволяют проводить раздельную обработку обеих сторон пластины.

В современном производстве для двухстороннего совмещения слоев разработано также специальное оборудование. Установка ЭМ 5026Б (Планар, Минск [5]) позволяет совмещать фотошаблон с обратной стороной пластины с помощью дополнительной оптической системы. В установках MA 5, MJB 3 (Karl Suss), EV620 (Electronic Vision Group), OAI 5000 (Optical Associates Inc.) для этого используются системы ИК диапазона [6].

Помимо перечисленных установок контактного типа, передающих изображение фотошаблонов в масштабе 1 : 1, все более широко используются

проекционные установки с пошаговой мультиплексацией, например, NanoTech 160 (Ultratech [3]), PAS5000 (ASML [7]). Для повышения эффективности таких установок знаки совмещения размещаются на специально сформированных прозрачных мембранах [6, 8].

Независимо от принципа совмещения и используемого оборудования процесс сопровождается погрешностями, происхождение которых обусловлено широким кругом причин.

Прежде всего, элементы топологии на фотошаблоне содержит координатные погрешности, образующиеся при его изготовлении.

Аналогичные, но существенно большие погрешности возникают на заготовках, прошедших высокотемпературные операции оксидирования, диффузии, эпитаксии и ряд других. Кроме того, имеют место инструментальные погрешности оборудования, колебания параметров окружающей среды.

Сама операция совмещения также сопровождается погрешностями — сдвигом совмещаемых слоев по координатным осям и их разворотом. Таким образом, наблюдаемые рассовмещения топологических слоев включают:

- суммарные погрешности изготовления шаблонов;
- погрешности, привнесенные технологической обработкой заготовок;
- погрешности операции совмещения.

### Моделирование погрешностей совмещения

Совместное действие разнородных по физической сути и по виду проявления факторов ведет к появлению весьма замысловатых распределений ПС по рабочему полю.

Основная идея метода анализа совмещаемости топологических слоев состоит в разложении ПС на отдельные составляющие, каждая из которых характеризует влияние того или иного фактора или их совокупностей.

Основой для проведения такого анализа являются массивы измерений, полученные на различных уровнях (рис. 2).

Проводя декомпозицию измеренных ПС, следует учесть их двууровневую природу и видовые особенности.

Представим ПС  $\Delta x_{ij}$ ,  $\Delta y_{ij}$   $j$ -й структуры  $i$ -го модуля как суммы:

$$\begin{aligned}\Delta x_{ij} &= \Delta x_i + \Delta x_j + \delta x_{ij}; \\ \Delta y_{ij} &= \Delta y_i + \Delta y_j + \delta y_{ij},\end{aligned}$$

где  $\Delta x_i$ ,  $\Delta y_i$  и  $\Delta x_j$ ,  $\Delta y_j$  — погрешности совмещения по полулю пластины и в модуле, соответственно;  $\delta x_{ij}$ ,  $\delta y_{ij}$  — случайные погрешности совмещения вдоль соответствующих координатных осей.

**Пластина.** ПС, общие для всего рабочего поля пластины, могут возникать, например, из-за по-

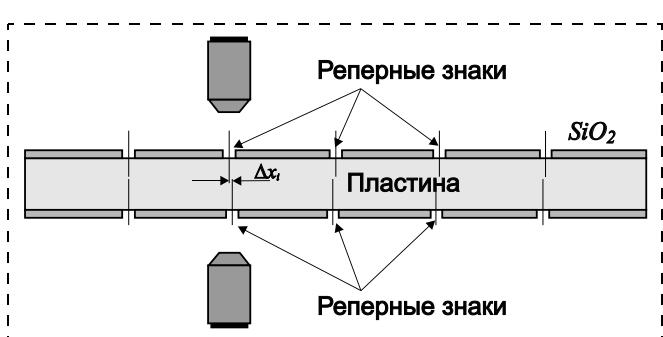


Рис. 1. Оценка качества двухстороннего совмещения

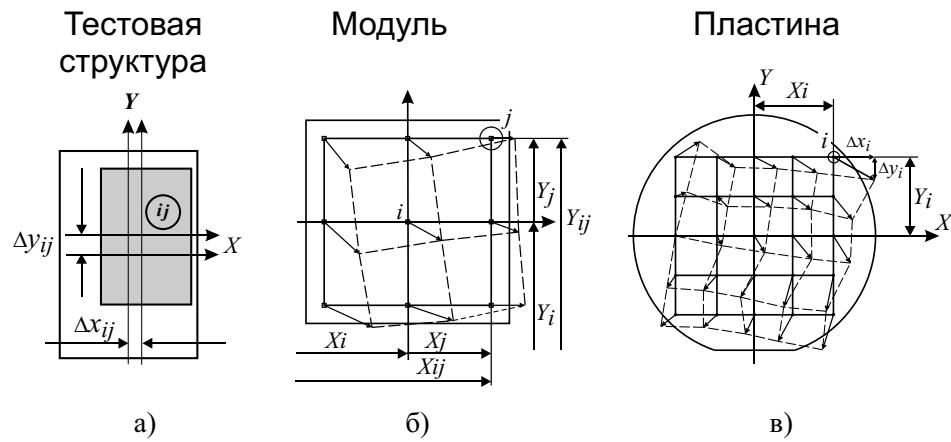


Рис. 2. Уровни контроля погрешностей совмещения:  
а — тестовая структура; б — размещение структур в модуле; в — пластина

грешностей совмещения фотошаблона с пластиной, деформаций пластины или прогиба фотошаблона. Часть этих погрешностей — сдвиги топологических слоев вдоль координатных осей — одинаковы для всего рабочего поля. Ряд погрешностей — угловые развороты или искажения — нарастают пропорционально координатам элементов слоя. Как и в случае размерных погрешностей, межмодульные ПС достаточно плавно изменяются на рабочем поле пластины по мере перехода от модуля к модулю.

**Модуль.** Внутримодульные ПС одинаковы в каждом модуле, так как определяются одной и той же группой факторов, не меняющих своих параметров при обработке всей пластины. В их число входят, например, внутримодульный угловой разворот или искажения, определяемые дисторсиями объектива. В результате рабочее поле каждого модуля содержит одинаковый и неизменный набор погрешностей, определяемый совместно объективом и промежуточным оригиналом.

**Случайные размерные погрешности.** Эти погрешности сопровождают анализируемые ПС и могут иметь как технологическое, так и метрологическое происхождение. Внутри модуля это могут быть погрешности позиционирования топологических элементов, а также случайные погрешности измерений. При переходе от модуля к модулю возможно появление случайных погрешностей, изменяющихся ПС всего модуля. Это может происходить, например, из-за локальной неплоскости пластин.

Заметим, что, несмотря на многообразие ПС и их причин можно выделить несколько составляющих, имеющих наглядные графические представления (рис. 3). Этим составляющим ПС соответствуют определенные группы факторов, поэтому их выделение и сравнение позволяет получить укрупненный баланс точности литографической системы.

Следует подчеркнуть, что все составляющие, за исключением сдвига, зависят от координат  $X_j$ ,  $Y_j$  и  $X_{ij}$ ,  $Y_{ij}$  тестовых структур относительно базовых точек модуля и подложки соответственно,  $j = 1, 2, \dots, m$ ;  $i = 1, 2, \dots, n$  (см. рис. 2).

Таким образом, сдвиг является аддитивной составляющей, а все остальные составляющие — мультипликативные, они нарастают пропорционально координатам.

Совместное действие внутри- и межмодульных составляющих различного вида приводит к тому, что распределение погрешностей совмещения по полю топологического слоя индивидуально для каждой пластины.

Распределения ПС  $\Delta x_i$ ,  $\Delta y_i$  и  $\Delta x_{ij}$ ,  $\Delta y_{ij}$  соответственно модулей и тестовых структур можно описать математической моделью погрешностей совмещения (ММПС) в виде полиномов различных степеней, которые включают ряд составляющих, зависящих от координат  $X_j$ ,  $Y_j$  и  $X_{ij}$ ,  $Y_{ij}$ .

составляющая	ЛИНЕЙНЫЕ		НЕЛИНЕЙНЫЕ	
	ЭСКИЗ	модуль/пластина	ЭСКИЗ	модуль/пластина
СДВИГ		$\frac{\Delta x_i}{\Delta y_i}$ $\frac{\Delta x_{ij}}{\Delta y_{ij}}$		$\frac{\gamma X_j Y_j}{\Gamma_y Y_j^2}$ $\frac{\Gamma_x X_{ij} Y_{ij}}{\Gamma_y Y_{ij}^2}$
		$\frac{\alpha_x Y_j}{-\alpha_y X_j}$ $\frac{A_x Y_{ij}}{-A_y X_{ij}}$		$\frac{\tau_x X_j^2}{\tau_y X_{ij} Y_j}$ $\frac{T_x X_{ij}^2}{T_y X_{ij} Y_{ij}}$
УГОЛОВЫЙ РАЗВОРОТ		$\frac{\mu_x X_j}{\mu_y Y_j}$ $\frac{M_x X_{ij}}{M_y Y_{ij}}$		$\frac{\varepsilon_x X_j (X_j^2 + Y_j^2)}{E_y Y_j (X_j^2 + Y_j^2)}$ $\frac{E_x X_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)}{E_y Y_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)}$
РАСТЯЖЕНИЕ/СЖАТИЕ		$\frac{\mu_x X_j}{\mu_y Y_j}$ $\frac{M_x X_{ij}}{M_y Y_{ij}}$		$\frac{\varepsilon_x Y_j (X_j^2 + Y_j^2)}{E_y Y_j (X_j^2 + Y_j^2)}$ $\frac{E_x X_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)}{E_y Y_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)}$

Рис. 3. Составляющие погрешностей совмещения

Модель распределения ПС по рабочему полю в общем случае имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta x_{ij} = & \Delta x_0 + [A_x X_{ij} + M_x X_{ij} + \Gamma_x X_{ij} Y_{ij} + T_x X_{ij}^2 + \\ & + E_x X_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)] + \delta x_i + [\alpha_x Y_j + \mu_x X_j + \gamma_x X_j Y_j + \\ & + \tau_x X_j^2 + \varepsilon_x X_j (X_j^2 + Y_j^2)] + \delta x_{ij}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta y_{ij} = & \Delta y_0 + [-A_y X_{ij} + M_y Y_{ij} + \Gamma_y Y_{ij}^2 + T_y X_{ij} Y_{ij} + \\ & + E_y Y_{ij} (X_{ij}^2 + Y_{ij}^2)] + \delta y_i + [-\alpha_y X_j + \mu_y Y_j + \gamma_y Y_j^2 + \\ & + \tau_y X_j Y_j + \varepsilon_y Y_j (X_j^2 + Y_j^2)] + \delta y_{ij}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta x_0, \Delta y_0, A_x, A_y, M_x, M_y, \Gamma_x, \Gamma_y, T_x, T_y, E_x, E_y, \alpha_x, \alpha_y, \mu_x, \mu_y, \gamma_x, \tau_x, \varepsilon_x, \varepsilon_y$  — коэффициенты модели, характеризующие составляющие меж- и внутримодульных погрешностей;

$X_{ij}, Y_{ij}, X_i, Y_i, X_j, Y_j$  — координаты  $j$ -й тестовой структуры  $i$ -го модуля и координаты этой структуры относительно центра модуля (см. рис. 2),

$\delta x_i, \delta y_i, \delta x_j, \delta y_j$  — случайные погрешности  $i$ -го модуля и  $j$ -й тестовой структуры, соответственно.

Можно предположить, что случайные погрешности, возникающие как при формировании топологических слоев, так и при измерениях рассовмещений распределены по нормальному закону с нулевыми математическими ожиданиями и дисперсиями, не зависящими от координат тестовых структур. Это предположение позволяет находить неизвестные параметры любой ММПС из условия, что сумма квадратов случайных погрешностей минимальна, т. е. из основного условия метода наименьших квадратов.

Для описания распределения погрешностей совмещения и оценки отдельных составляющих проводятся выборочные измерения рассовмещений в нескольких контрольных модулях. Возможны различные варианты организации измерений этих погрешностей.

При измерении рассовмещений в одной тестовой структуре каждого модуля предполагается, что измеренные ПС  $\Delta x_i, \Delta y_i$  примерно одинаковы для всего поля  $i$ -го модуля. В этом случае  $j = 1$  и  $X_{ij} = X_i, Y_{ij} = Y_i$ .

Возможно также проведение измерений в нескольких тестовых структурах в пределах каждого контрольного модуля. В этом случае ПС  $i$ -го модуля характеризуются несколькими значениями  $\Delta x_{ij}, \Delta y_{ij}$  с соответствующими координатами  $X_{ij}, Y_{ij}$  (см. рис. 2).

В первом варианте по результатам измерений можно оценить лишь распределение межмодульных рассовмещений по полю топологического слоя,

во втором — совместно оценить и описать распределение внутри- и межмодульных погрешностей.

Выбор ММПС в каждом конкретном случае определяется типом литографической системы, размерами модулей на подложке, требуемой точностью оценки отдельных параметров. Для анализа распределений ПС целесообразно использовать алгоритм, представленный на рис. 4. Это позволит не только разделить внутри- и межмодульные погрешности, но и представить их в виде, наиболее удобном для последующей коррекции.

Как следует из уравнений (1) и (2), внутримодульные мультиплексивные погрешности зависят от координат структур в модуле, в пределе — от его габаритных размеров. Размеры модулей обычно на порядок меньше размеров пластины, поэтому при малых габаритных размерах модулей вклад этой составляющей будет незначителен. С учетом этого планирование и обработка результатов измерений ПС на пластине может строиться по различным вариантам.

*Вариант 1.* Габаритные размеры модулей малы (до 5 мм), влиянием распределений в каждом из них можно пренебречь. Измеряется ПС лишь одной структуры в каждом модуле и в результате оценивается межмодульное распределение ПС.

*Вариант 2.* Модули имеют большие размеры (10—25 мм), в контролируемых модулях измеряются ПС нескольких структур. При этом фиксируются координаты каждой тестовой структуры внутри модуля, а также координаты модуля на пластине.

Повышение информативности второго варианта достигается за счет существенного (почти на порядок) увеличения объема измерений. В связи с этим важное значение приобретает планирование измерений, назначение необходимой и достаточной выборки контролируемых структур.

В первом варианте по результатам измерений можно оценить лишь распределение ПС по полю пластины, во втором — совместно оценить и описать распределение внутри- и межмодульных погрешностей.

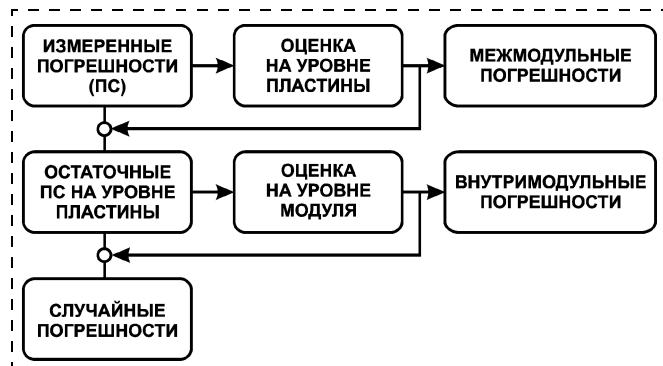


Рис. 4. Алгоритм декомпозиции погрешностей совмещения

В обоих случаях помимо количественной оценки погрешностей выявляется также их пространственное распределение по рабочему полю. Это позволяет выявлять систематические составляющие и устанавливать зависимости их появления от различных факторов.

## Варианты использования математической модели погрешностей совмещения

### 1. Контроль фотошаблонов

Оценка совмещаемости фотошаблонов обычно включает этапы совмещения их между собой и измерение ПС в нескольких контрольных точках. Использование ММПС позволяет исключить влияние операции совмещения, удалив из результатов измерений сдвиг и угловой разворот, допущенные оператором. Кроме того, появляется возможность оценить такие виды погрешностей фотошаблонов, как неортогональность осей и масштабные искажения [11, 17].

### 2. Аттестация установок совмещения и экспонирования

Значительные по величине и устойчивые во времени значения координатных сдвигов и угловых разворотов могут свидетельствовать о необходимости юстировки узлов установки совмещения. Аналогично, при наличии масштабных погрешностей следует оценить прогиб фотошаблонов при прижиме к нему пластины для контактного экспонирования [12, 13].

### 3. Текущий контроль совмещаемости, выявление лимитирующих погрешностей

Применение ММПС в действующем производстве позволяет установить основные источники рассовмещений, прогнозировать возможный брак по этому параметру, выявлять и уточнять влияние отдельных факторов на совмещаемость.

Накопление статистических данных является основой для прогнозирования возможного брака по совмещаемости, позволяет объективно оценить эффективность производства [9, 10, 14–17].

Заметим, что идентификация причин появления ПС требует тщательного профессионального анализа. Так, на уровне пластины значительные координатные сдвиги могут вызываться не только погрешностями совмещения фотошаблонов, но и погрешностью ориентации кристаллографической плоскости [7]. Причинами масштабных искажений могут быть как нестабильность температуры между циклами фотолитографии, так и деформации пластины при нанесении технологических слоев и из-за высокотемпературных операций.

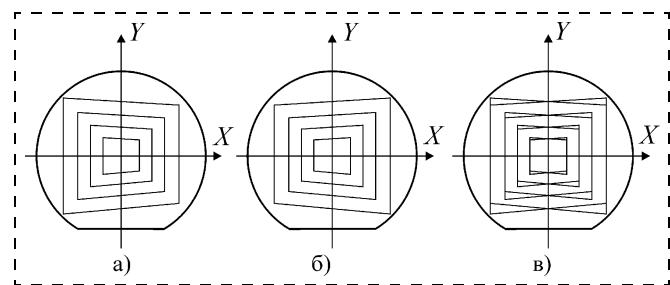


Рис. 5. Эффект зеркальности при двухстороннем совмещении топологических слоев:

*a, б — искажения координатных систем слоев на обратных сторонах пластины; в — наложение погрешностей совмещения*

Следует также учитывать, что как на уровне пластины, так и на уровне модуля погрешности подвергаются *эффекту зеркальности* (рис. 5).

Этот эффект наиболее ощутим при проекционном помодульном экспонировании из-за дисторсий объектива [8]. Рассовмещения из-за зеркального разворота слоев можно оценить, выявив дисторсии с помощью ММПС [16, 17], а затем изменив знаки у соответствующих коэффициентов модели.

## Заключение

Точность совмещения элементов МЭМС определяется суммарным воздействием ряда факторов различной физической природы на ключевых этапах производства.

Предложенный метод позволяет провести декомпозицию измеряемых погрешностей и выделить параметры (координатные смещения, разворот, масштабные погрешности), происхождение которых на ключевых этапах технологического процесса может быть идентифицировано. Это дает возможность определять доминирующие причины возникновения погрешностей совмещения. Помимо этого, модель позволяет не только определять погрешности совмещения, привносимые на конкретном этапе производства МЭМС, но и в дальнейшем корректировать параметры оборудования или технологического процесса, уменьшать их до приемлемого уровня.

## Список литературы

- Clark S. K., Wise K. D. Pressure Sensitivity in Anisotropically Etched Thin-Diaphragm Pressure Sensors // IEEE Transactions on Electron Devices. 1979, V. ED-26, No 12. P. 1887–1896.
- Slocum A. H., Weber A. C. Precision Passive Mechanical Alignment of Wafers. (<http://pergatory.mit.edu/perg/research/wafer-align.pdf>).
- Schurz D., Flack W., Anberg D. Dual Side Wafer Metrology for Micromachining Applications // Proceedings of SPIE. 2004. Vol. #5375–127. ([www.ultratech.com/pdf/04/SPIE\\_04\\_Ultramet\\_Paper.pdf](http://www.ultratech.com/pdf/04/SPIE_04_Ultramet_Paper.pdf)).
- Van Zeijl H. W., Slabbeekoor J., Nanver L. K., van Dijk P. W. L., Machielsen T. Front-to back wafer alignment, overlay and wafer distortion in substrate transfer technologies Proceedings of

SAFE 2000 November 29–30. Veldhoven, the Netherlands. 2000 (Semiconductor Advances for Future Electronics)

5. <http://www.planar.by/ru/production/49044/39318/25376/>

6. **Ouellet L.** Method of Aligning Structures on Opposite Sides of a Wafer. Патент США № 6,554,441. МКИ H01L 21/76/, 2003.

7. **Mars P.** ASML, Innovative Alignment Strategies for MEMS and IC Applications // MINANET Workshop Proceedings, September 2003, Grenoble.

8. **Tatic-Lucic S. and Tai Y. C.** Novel Extra-accurate Method for Two-sided Alignment on Silicon Wafers // Sensors and actuators A: Physical. 1994. Vol. 42. No 1–3. P. 573–577.

9. **Цветков Ю. Б.** Прогнозирование совмещаемости топологических рисунков при фотолитографии // Труды МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1980. № 334. С. 36–45.

10. **Цветков Ю. Б., Кизилов А. Н.** Исследование точности совмещения объектов в технологии микроэлектроники. М.: Изд. МВТУ им. Н. Э. Баумана. 1983. 24 с.

11. **Цветков Ю. Б., Рубцов И. Н., Кизилов А. Н., Рубцов В. И.** Повышение точности оценки совмещения фотошаблонов // Электронная техника. Сер. 2. 1983. Вып. 7(166). С. 33–36.

12. **Цветков Ю. Б., Рубцов И. Н., Рубцов В. И.** Изучение методов контроля топологических погрешностей в технологии микроэлектроники. М.: Изд. МВТУ им. Н. Э. Баумана. 1984. 20 с.

13. **Цветков Ю. Б., Рубцов В. И., Звонарев С. Г.** Измерение погрешностей совмещения топологических рисунков при аттестации литографического оборудования // Электронная промышленность. 1984. Вып. 4(132). С. 52–53.

14. **Цветков Ю. Б., Рубцов И. Н., Кизилов А. Н., Курмачев В. А.** Смещения координат элементов совмещаемых топологических слоев при микролитографии // Электронная техника. Сер. 2. 1984. Вып. 3(169). С. 26–33.

15. **Цветков Ю. Б., Рубцов В. И., Кизилов А. Н., Рубцов В. И.** Применение метода математического моделирования при контроле совмещаемости топологических слоев // Электронная техника. Сер. 2. 1984. Вып. 7(173). С. 26–37.

16. **Цветков Ю. Б.** Контроль и анализ совмещаемости топологических слоев при микролитографии: Учеб. пос. М.: Изд. МВТУ им. Н. Э. Баумана. 1986. 35 с.

17. **Цветков Ю. Б.** Управление топологической точностью микролитографии: Учеб. пос. М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2004. 150 с.

# ЭЛЕМЕНТЫ МИКРО- И НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

УДК 621.865.8

**П. Г. Михайлов**, канд. техн. наук, доц.,  
Пензенский государственный университет,  
г. Пенза

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТРУКТУР

Проведен анализ исследований в области разработки высокотемпературных микроэлектронных датчиков. Предложены конструкции и технологии, позволяющие расширить температурный диапазон работы датчиков.

При создании высокотемпературных микроэлектронных датчиков (МЭД) основными направлениями исследований являются [1, 1]:

- выбор и исследование материалов (особенно функциональных), устойчивых к высоким температурам;
- выявление физических принципов, позволяющих расширить температурный диапазон изменения.

### Высокотемпературные полупроводниковые материалы

Следует отметить, что основным недостатком монокристаллического кремния (МК) как материала для чувствительных элементов МЭД является его

недостаточная температурная стабильность, которая объясняется в основном его сравнительно узкой запрещенной зоной, составляющей 1,1 эВ при 300 К, что не позволяет использовать кремний при больших температурах и значительных уровнях электромагнитных и радиационных воздействий. Последнее объясняется тем, что энергии теплового возбуждения кристаллической решетки, а также энергии фотонов и элементарных частиц бывают вполне достаточными, чтобы инициировать переходы электронов и дырок через потенциальные барьеры в полупроводниковых структурах. Рост числа дефектов (термических, радиационных), рожденных термоударами, радиацией и механическими деформациями, приводит к нестабильности характеристик МЭД. Указанных явлений можно избежать, используя в качестве функциональных материалов широкозонные полупроводники и полупроводниковые соединения.

Единственным представителем широкозонных монокристаллических полупроводников является алмаз, у которого ширина запрещенной зоны составляет 5,5 эВ при 300 К.

К другой группе относятся двойные и тройные полупроводниковые соединения:

- карбид кремния ( $\beta$ -политип) —  $\beta$ -SiC,  $E_g = 2,4$  эВ ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны);
- арсенид галлия (GaAs),  $E_g = 1,43$  эВ;
- фосфид галлия (GaP),  $E_g = 2,24$  эВ;
- фосфат цинка ( $ZnP_2$ ),  $E_g = 2,05$  эВ (тетрагональная фаза);
- $MgSiP_2$ ,  $E_g = 3,1$  эВ;
- $ZnSiAs_2$ ,  $E_g = 2,15$  эВ;

- CdSiP<sub>2</sub>,  $E_g = 2,2$  эВ.

Из всех вышеперечисленных материалов практический интерес для использования в МЭД представляют только алмаз, карбид кремния и арсенид галлия. Остальные материалы представляют больше научный, чем практический интерес из-за значительных технологических трудностей получения кристаллов достаточной площади, малой технологичности процессов формирования сенсорных элементов и т. п. Поэтому в основном они используются в качестве источников и приемников оптических излучений.

Что касается арсенида галлия, имеющего кроме широкой запрещенной зоны еще и высокую подвижность дырок и электронов, позволяющих получать приборы с высокими граничными частотами и температурами, то следует отметить, что технология формирования GaAs структур в значительной степени отличается от кремниевой: она более сложная, менее управляемая и дорогая. Кроме того, в отличие от МК, на поверхности GaAs невозможно создать самопассивирующие оксидные пленки, а при термообработке он может выделять соединения мышьяка и галлия, которые даже в очень малых дозах являются чрезвычайно опасными для человека. Нейтрализация отходов, травителей и газов, получаемых в процессе проведения технологических процессов обработки GaAs, является весьма сложной задачей и пока не решена в должной мере на практике. Указанные технологические, организационные и иные технические трудности привели к тому, что в настоящее время GaAs используется исключительно для создания быстродействующих полупроводниковых приборов (СВЧ диоды и транзисторы) и интегральных схем. Попытки создания МЭД на основе GaAs ограничились пока экспериментальными образцами.

Перспективным материалом для высокотемпературных и работающих в агрессивных условиях МЭД, несомненно, является синтетический алмаз [3]. Но в настоящее время пока еще не получены алмазные пластины достаточной площади, да и сама технология получения даже небольших кристаллов остается очень сложной и дорогостоящей. Но благодаря таким свойствам, как высокая теплопроводность, термостабильность и стойкость практически к любым агрессивным средам и радиоактивным излучениям, возможно создание различных приборов с уникальными характеристиками, недостижимыми для аналогичных приборов, изготовленных из МК и GaAs. В частности, радиационная стойкость алмаза к нейtronам в 100 раз выше, чем у МК, рабочая температура может достигать 1000–1200 °C, рабочее напряжение до 1 кВ, а теплопроводность выше, чем у Si, в 14 раз.

Основными трудностями проведения технологических операций и процессов в алмазе является его природная инертность, в том числе по отношению к термодиффузионным процессам. Поэтому для легирования кристаллов алмаза используется исключительно ионная имплантация пучками больших энергий (от 100 кэВ до 1 МэВ). Имплантация ионов He<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> и других позволяет создавать слои и области с *p* и *n* типами проводимости.

В последнее время ускоренно развивается направление синтеза тонких алмазных пленок на поверхности различных материалов, в том числе на кремнии и на металлах. Поликристаллические алмазные пленки получают методом газофазного осаждения различных углеродосодержащих газов (метана в смеси с водородом, ацетилена, бензола и ряда других). Активация процесса синтеза пленок осуществляется тлеющим или СВЧ разрядами. Принципиально возможным способом модификации алмазных пленок является легирование их различными примесями, что позволяет создавать тонкопленочные активные и пассивные электронные приборы, а также чувствительные элементы на основе поликристаллических алмазных пленок. По мере совершенствования технологии легирования монокристаллического алмаза и поликристаллических пленок, нанесения на них контактной металлизации, профилирования пластин, а также получения пластин достаточной площади и приемлемой цены будут, несомненно, разрабатываться и МЭД на основе алмаза.

Еще одним перспективным функциональным материалом для высокотемпературных и радиационно устойчивых МЭД является карбид кремния (SiC). Значительная энергия связи между Si и C обеспечивает высокую термическую, радиационную и химическую стойкость как самого материала, так и приборов на его основе. Карбид кремния имеет несколько основных (четыре) политипов (модификаций), различающихся строением кристаллической ячейки (а всего известных форм SiC более сотни). Наиболее используемым в датчиках политипом является 6Н (или  $\beta$ -SiC). Из SiC изготавливают высокотемпературные (рабочая температура 600 °C и выше) термометры сопротивления, тензорезисторы, транзисторы и диоды. Как и для алмаза, для SiC традиционная кремниевая технология практически не пригодна, поэтому для него необходима разработка новых технологий формирования сенсорных элементов и сенсорных систем (СС). Так, для диффузии примесей используется ионная имплантация, а для формирования диэлектрических и проводящих пленок — газофазное осаждение и термовакуумное испарение и т. д. При этом в ограниченной мере возможно легиро-

вание и создание  $p-n$ -переходов термодиффузией при высокой температуре и только при использовании диффузантов бора и бериллия. Весьма перспективна ионная имплантация ионами  $Al^+$ .

Одной из особенностей SiC является то, что из-за своей высокой твердости он способен обрабатываться только алмазом или карбидом бора, но при этом на его поверхности возникают микротрещины, которые могут быть удалены химическим или плазмохимическим травлением во фторсодержащей кислородной плазме. Химическое травление проводится или в газовой смеси хлор — кислород при температуре выше 1000 °C либо в распарах щелочей при температуре выше 400 °C. В отличие от кремния, SiC в любых щелочных и кислотных травителях не травится.

Очевидными недостатками, ограничивающими использование SiC в МЭД, являются недостаточная отработанность технологического процесса формирования микроструктур, дороговизна и сложность получения монокристаллического SiC. Несмотря на указанные недостатки, SiC является перспективным материалом для МЭД, которые работают в экстремальных условиях. Поэтому по мере отработки технологии он будет все больше использоваться в качестве функционального материала для МЭД.

Альтернативой указанным материалам могут быть структуры на основе кремния типа КНД (кремний на диэлектрике) и КНК (кремний на кремнии). Дело в том, что максимальная рабочая температура МК, как силового материала, при которой ухудшаются его электрофизические характеристики (ЭФХ), составляет 600—700 °C (температура плавления кремния 1412 °C). При использовании же МК в качестве функционального материала, в котором формируются различные примесные структуры, рабочая температура становится значительно меньше, так как с позиций термодинамики более сложные системы являются менее устойчивыми.

Основным материалом из группы КНД, который наиболее широко используется в МЭД, является кремний на сапфире (КНС), в которых слой кремния легируется необходимой примесью как изначально (при газофазной эпитаксии), так и в процессе формирования сенсорных элементов полупроводниковых чувствительных элементов (ПЧЭ) (термодиффузией или ионным легированием). Выбирая необходимый уровень легирования и соответствующую примесь, получают высоколегированные (низкоомные) и низколегированные (высокоомные) области. Для тензоструктур используют, как правило, высоколегированные структуры, которые имеют минимальный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и эффект авто-

компенсации. Структуры КНС являются основой для изготовления ПЧЭ датчиков механических параметров.

Достоинствами КНС структур являются:

- высокая температура эксплуатации, вплоть до 300—350 °C без охлаждения;
- возможность достижения при определенных уровнях легирования кремниевой пленки эффекта самокомпенсации температурных погрешностей ( $T_{KC} = T_{KC}$  при питании стабилизированным током, где  $T_{KC}$  — температурный коэффициент чувствительности);
- стойкость к агрессивным средам и радиации.

Основными недостатками КНС-структур являются их дороговизна, практическая невозможность их профилирования и значительный уровень структурных напряжений в Si-пленке из-за значительной разницы в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) кремния и сапфира. Кроме того, у МЭД с ПЧЭ на основе КНС отмечается нестабильность характеристик во времени из-за релаксационных процессов, происходящих в пленке Si при эксплуатации датчика. Все эти недостатки сужают область применения таких датчиков, а также не позволяют выпускать их в масштабе по приемлемым ценам.

Значительный интерес для высокотемпературных МЭД представляет *поликристаллический кремний* (ПК), который в отличие от МК изотропен по своим электрофизическим характеристикам. Изотропия электрофизических свойств ПК объясняется тем, что ориентация кристаллов (зерен) в объеме ПК — произвольная, поэтому основные характеристики ПК определяются межзеренными границами (МЗГ) и объемным зарядом, образующимся в области МЗГ. Основным преимуществом ПК по сравнению с МК является возможность формирования из него ПЧЭ, не содержащих  $p-n$ -переходы, что позволяет повысить рабочую температуру датчиков до 200—250 °C. Изменяя концентрацию легирующих примесей в ПК (модификация ПК) [4—6], можно получить практически нулевое значение ТКС резисторов. Проводимость ПК регулируется технологическими методами путем изменения дозы легирующей примеси, а также энергией легирующих ионов и температурой подложки. Таким образом, модифицируя ПК путем легирования различными примесями и дозами, термообработкой, рекристаллизацией и т. д., можно получить сенсорные элементы, имеющие значительное различие электрофизических характеристик. На одной подложке можно сформировать, например, тензо- и терморезисторы, фото- и магниточувствительные сенсорные элементы, проводящие шины, контактные группы, изолирующие области. Таким образом, элементом модификации ПК являются

специальные технологические процессы и операции. Рассмотрим основные сенсорные элементы из ПК и технологии их модификации.

При легировании ПК-пленок до концентрации  $10^{19}$ – $10^{20}$  см<sup>-3</sup> их удельное сопротивление  $\rho$  снижается до 0,01 Ом·см. Для сравнения: у Si марки КЭФ 4,5  $\rho = 4,5$  Ом·см, а у пленки Al–Mn  $\rho = 0,6 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Аморфная структура легированных ПК-пленок дает возможность формировать из них коммутационные шины микрометровых и субмикрометровых размеров. После термообработки ПК-шин на них формируется пленка SiO<sub>2</sub> с высокими изоляционными свойствами, которая позволяет формировать второй слой коммутации. Недостатком ПК-шин является разница в ТКЛР с кремнием: у ПК  $\alpha = 3,82 \cdot 10^{-6}$ , у МК  $\alpha = 2,33 \cdot 10^{-6}$ , что не так существенно для интегральных схем, работающих в нормальных условиях, но критично для МЭД, эксплуатирующихся в широком диапазоне температур. Важным свойством ПК-пленок является возможность модификации структуры с помощью лазерного излучения, при воздействии которого происходит рекристаллизация пленки.

Структура пленок ПК (ППК) сильно зависит от вида легирующей примеси, температуры осаждения и термообработки пленки после формирования. ППК, осаждаемые при температуре менее 575 °C, – аморфные, а при температуре более 625 °C становятся поликристаллическими и имеют столбчатую структуру. Кристаллизация и рост зерен ПК происходит при термоотжиге аморфного или столбчатого ПК. Важным технологическим процессом формирования высокотемпературных поликремниевых МЭД является перекристаллизация ПК, которая происходит при нагреве структур. Обнаружено, что температура кристаллизации в сильной степени зависит от легирующих примесей, которые вносятся в ПК в процессе газофазного осаждения пленок. Изменяя состав и концентрацию примесей, можно управлять свойствами ППК. Обнаружено, что примеси O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, С стабилизируют аморфное состояние ППК до  $t_{\text{отж}} > 1000$  °C, а мышьяк обеспечивает устойчивую столбчатую структуру до 990 °C. ППК, легированная фосфором до высоких концентраций и отожженная при 900–1000 °C в течение 20 мин, имеет средний размер зерна около 1 мкм. ППК, осажденная при 600–650 °C, имеет зерна, ориентированные в основном по направлению ⟨100⟩, но при этом структура пленок неоднородна и содержит значительное число зерен, ориентированных по направлениям ⟨110⟩, ⟨111⟩, ⟨311⟩, ⟨331⟩. Легирующие добавки и примеси также оказывают влияние на предпочтительную ориентацию зерен ППК.

Для МЭД силовых параметров, действие которых основано на пьезорезистивном эффекте, экспериментально измерены коэффициенты тензочувствительности для различных политипов кремния.

Так, для тензоструктур, легированных бором до концентраций 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, значения продольного ( $\pi_l$ ) и поперечного ( $\pi_t$ ) пьезорезистивных коэффициентов составляют:

- для МК  $\pi_l = 60$ , для ПК  $\pi_l = 30$ , для РПК  $\pi_l = 40$ ;
- для МК  $\pi_t = 60$ , для ПК  $\pi_t = -4$ , для РПК  $\pi_t = -6$ .

Фундаментальные пьезорезистивные коэффициенты для ПК, легированного бором до  $1,8 \cdot 10^{20}$ , имеют следующие значения:

$$\pi_{11} = +11,8 \cdot 10^{-11} \text{ Па}; \quad \pi_{12} = -6,7 \cdot 10^{-11} \text{ Па}; \\ \pi_{44} = +18,6 \cdot 10^{-11} \text{ Па}.$$

Для ППК, легированных фосфором, тензорезисторы обладают только геометрическим пьезоэффектом, а пьезорезистивная составляющая эффекта отсутствует.

Таким образом, наиболее перспективными с точки зрения близости к электрофизическим характеристикам МК являются структуры РПК – SiO<sub>2</sub> – МК (РПК – рекристаллизованный поликремний), в которых пленка рекристаллизованного кремния отделена от основного материала слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 0,1–0,2 мкм. Такая структура аналогична выше рассмотренной КНС-структуре, но, в отличие от последней, позволяет профилировать структуры с помощью щелочных или кислотных травителей и получать ПЧЭ с необходимым диапазоном измерения. Рабочая температура МЭД с использованием ПК, рекристаллизованного лазерным лучом, составляет 250–270 °C. Достигнутая на практике тензочувствительность РПК-структур составляет от 70 до 80 % от тензочувствительности МК. Используя в процессе лазерной рекристаллизации оксидную маску, защищающую выбранные элементы от нагрева, можно получить гибридные структуры: РПК – ПК, поликремниевые элементы которых могут служить высокоомными резисторами, подгоночными элементами и термокомпенсационными элементами. Использование такой технологии позволяет изготовить полностью кремниевый МЭД, в котором силовые, функциональные и регулировочные элементы, а также защитные материалы (вплоть до корпуса) изготовлены из модификаций кремния (МК и ПК) и его соединений (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Такое конструктивно-технологическое решение приводит к резкому снижению тепловых деформаций благодаря идентичности применяемых материалов.

## Разработка технологий формирования поликремниевых элементов и структур МЭД

В результате проведенных исследований была разработана технология формирования мезаполикремниевых тензорезисторов на монокристаллических кремниевых подложках.

Для проведения исследовательских работ в качестве базовой была выбрана конструкция малогабаритного акустического датчика, на основе которой была решена задача создания миниатюрного ПЧЭ с поликремниевыми мезатензорезисторами. В базовой конструкции ПЧЭ в соответствии с выбранными материалами были достигнуты следующие технические характеристики:

- удельное поверхностное сопротивление резисторов из поликремния  $\rho_s$ ,  $\text{Ом}/\square$  ..... 30–100;
- номиналы поликремниевых тензорезисторов  $R_{1–4}$ ,  $\text{Ом}$  ..... 200–1000;
- толщина мембранны в профиле кристалла,  $\mu\text{м}$  ..... 5–20;
- ТКС поликремниевых тензорезисторов,  $^{\circ}\text{C}/\%$  ..... < 0,05.

Фрагменты конструкции ПЧЭ с поликремниевыми тензорезисторами представлена на рис 1, a, где обозначены:

Формирование ПЧЭ с ПК-тензорезисторами проводилось по следующему технологическому маршруту (указаны только основные технологические операции):

1. Профилирование Si-заготовки и профилирование ПЧЭ с использованием в качестве защитной маски слоя  $\text{SiO}_2$ .

2. Травление  $\text{SiO}_2$  с обеих сторон пластины.

3. Окисление пластин для создания слоя  $\text{SiO}_2$ , выполняющего роль изолятора между ПК-тензорезисторами и подложкой из МК.

4. Нанесение пленки ПК толщиной  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{м}$  в диффузионной печи СДО 125/3-15 (оснащенной реактором пониженного давления — РПД) в режиме: температура  $630^{\circ}\text{C}$ , время 90 мин; рабочий газ — 5 %-ная смесь моносилана с аргоном.

5. Загонка бора в пленку ПК термической диффузией из нитрида бора при температуре  $950^{\circ}\text{C}$  при последовательной выдержке в потоке аргона в течение 12 мин и потоке кислорода в течение 5 мин, удельное поверхностное сопротивление находится в пределах  $67$ – $74 \text{ Ом}/\square$ .

6. Фотолитография по формированию мезатензорезисторов в пленке ПК.

7. Активация примеси бора в пленке ПК в режиме: температура  $1150^{\circ}\text{C}$ , пластины выдерживают в потоке кислорода — 20 мин, потоке аргона —

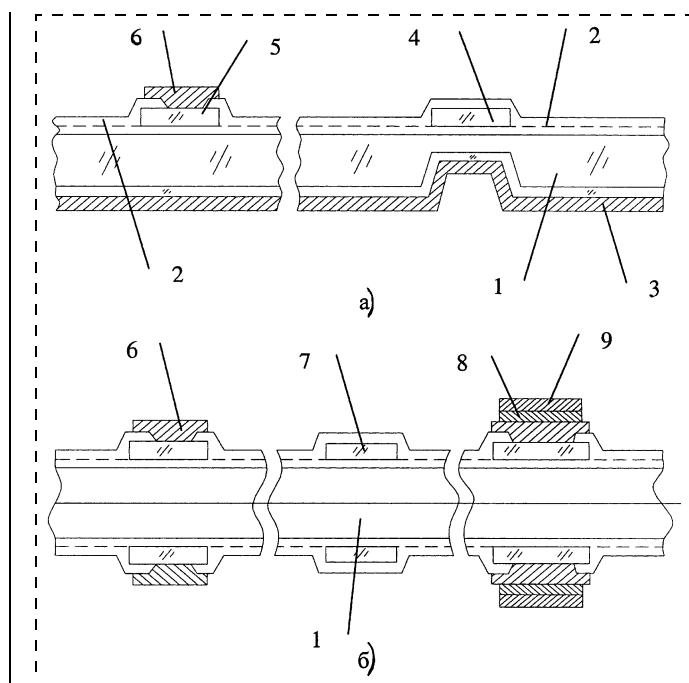


Рис. 1. Фрагменты конструкций ПЧЭ (а) и компенсационной платы (б), изготовленных с использованием поликремниевой технологии:

1 — подложка из МК; 2 — изолирующая пленка из  $\text{SiO}_2$ ; 3 — Al-экран; 4 — ПК-тензорезистор; 5 — ПК-коммутационная шина; 6 — Al-контактная площадка; 7 — ПК-резистор; 8 — подслой ванадия; 9 — Ni контактная площадка

10 мин, удельное поверхностное сопротивление находится в пределах  $38$ – $46 \text{ Ом}/\square$ .

8. Фотолитография по формированию слоя из  $\text{SiO}_2$  над профилем с непланарной стороны.

9. Фотолитография по формированию окон под контакт с Al-металлизацией с планарной стороны.

10. Термовакумное напыление Al-металлизации.

11. Фотолитография по формированию Al-металлизации.

12. Вжигание алюминия.

13. Контроль электрических параметров ПЧЭ.

14. Напыление металлических защитных пленок на обе стороны пластины.

15. Фотолитография по формированию зон разделения в металлической пленке с планара.

16. Плазмохимическое разделение пластин на отдельные кристаллы (ПЧЭ).

17. Отжиг ПЧЭ для имитации процесса электростатики.

18. Контроль внешнего вида ПЧЭ.

19. Контроль адгезии Al — металлизации.

20. Окончательный контроль параметров и внешнего вида разделенных ПЧЭ.

Проводились экспериментальные работы по ионному легированию ПК на Si-пластинах при различных дозах и температурах разгонки примеси (рис. 2).

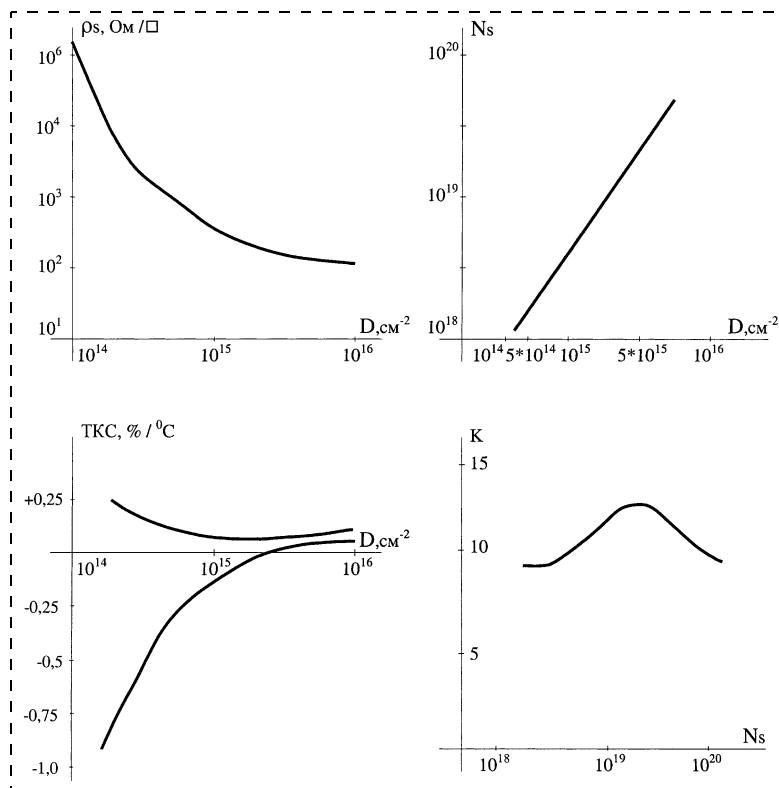


Рис. 2. Зависимости основных электрофизических характеристик поликремниевых пьезорезисторов (удельного поверхностного сопротивления  $\rho_S$ , температурного коэффициента сопротивления ТКС, коэффициента тензочувствительности  $K$ , концентрации внедренной примеси  $N_S$ ) от дозы легирования ( $D$ ) и концентрации ( $N_S$ ) примеси

*Первый режим загонки бора — доза 110 000 импульсов, ускоряющее напряжение 70 кэВ. Разгонка (активация) примеси с окислением при 1150 °С, выдержка в потоке  $O_2$  — 20 мин, в потоке Ar — 10 мин. Удельное поверхностное сопротивление  $\rho_S$  ПК для первого режима была получена в пределах 25–26  $\Omega/\square$ .*

*Второй режим загонки бора — доза 90 000 импульсов, ускоряющее напряжение 70 кэВ. Разгонка (активация) примеси с окислением при 1150 °С, выдержка в потоке  $O_2$  — 20 мин, в потоке Ar — 10 мин. Удельное поверхностное сопротивление  $\rho_S$  ПК для второго режима была получена в пределах 53–57  $\Omega/\square$ .*

Велась разработка экспериментальной технологии формирования компенсационных плат с поликремниевыми резисторами и многослойными контактными площадками.

Топология платы предусматривает изготовление элементов компенсации с двух сторон платы. Фрагменты конструкции платы представлены на рис. 1, б.

Технологический процесс изготовления компенсационной платы состоит из следующих основ-

ных технологических операций (в перечне не указаны операции очистки):

- окисление пластин на глубину 0,6–0,8 мкм;
- нанесение пленки ПК толщиной  $0,6 \pm 0,2$  мкм в диффузионной печи СДО 125/3-15 с РПД в режиме: температура 630 °С, время 90 мин, рабочий газ — 5 %-ная смесь моносилана с аргоном;
- диффузионная загонка бора в пленку ПК с обеих сторон при температуре 950 °С в потоке аргона — 12 мин, потоке кислорода — 5 мин,  $\rho_S = 68–81 \Omega/\square$ ;
- фотолитография по формированию мезатензорезисторов в пленке ПК с двух сторон;
- разгонка примеси бора в пленке ПК в режиме: температура 1150 °С, пластины выдерживают в потоке кислорода — 20 мин, потоке аргона — 10 мин,  $\rho_S = 35–45 \Omega/\square$ ;
- фотолитография по формированию окон под контакт с Al-металлизации с обеих сторон пластины;
- термовакуумное напыление Al-металлизации с двух сторон пластины;
- фотолитография по формированию Al-металлизации;
- вжигание алюминия;
- замер электрических параметров платы (выборочный);
- проверка адгезии алюминиевой металлизации;
- двустороннее напыление структуры молибден — никель масочным методом;
- разделение алмазным диском кремниевых пластин на платы;
- контроль функционирования и разбраковка плат. Были замерены номиналы ПК-резисторов и зависимость их сопротивления от температуры. Значение ТКС находится в пределах 0,06–0,07 %/°С.

Для повышения чувствительности, а также параметрической и временной стабильности элементов и систем с ПК-тензорезисторами проводились экспериментальные работы по лазерной рекристаллизации ПК-пленок.

Формирование ПК-резисторов выполнялось по следующей технологической схеме:

- ◆ на окисленные Si-пластины (толщина  $SiO_2$  составляет 0,04 мкм) газофазным методом в реакторе пониженного давления осаждается слой нитрида кремния  $Si_3N_4$  толщиной 0,04 мкм;
- ◆ в реакторе пониженного давления осаждается пленка ПК толщиной 2 мкм;
- ◆ осаждение на поликремний слоя  $SiO_2$  толщиной 0,6 мкм;

- ◆ ионное легирование ПК-пленки бором различными дозами:  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $2 \cdot 10^{14}$ ,  $5 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  при 100 кэВ;
- ◆ активация внедренной примеси, осуществляя термоотжигом при 900 °C в течение 30 мин в диффузионной печи типа СДО 125/3-15;
- ◆ формирование оксидной пленки толщиной 0,07 мкм и 0,2 мкм на ПК-резисторах путем окисления слоя ПК-пленки в диффузионной печи;
- ◆ лазерная рекристаллизация ПК-пленки;
- ◆ измерение электрофизических характеристик образцов в диапазоне температур  $-50\ldots+150$  °C.

Нитрид кремния под слоем ПК выполнял функции смачивающего агента во время лазерной рекристаллизации ПК, а оксид, сформированный на пленке ПК, выполнял функции противоотражающего покрытия и защитного слоя, предотвращающего попадание примесей в пленку во время рекристаллизации.

Рекристаллизация ПК-пленки осуществлялась аргоновым лазером с длиной волны 0,5145 мкм, работающим в непрерывном режиме: мощность излучения лазера варьировалась от 3 до 9 Вт, скорость сканирования 0,5 см/с, размер сфокусированного лазерного пятна 20 мкм, шаг сканирования 10 мкм, температура подложки изменялась от комнатной до +400 °C.

После замеров удельного сопротивления резисторов, сформированных с различной дозой легирования и различной мощностью лазерного излучения, вычислялись: ТКС, концентрация примеси, временной дрейф сопротивления (рис. 2).

На основе анализа экспериментальных результатов формирования ПК-пьезорезисторов можно сделать следующие выводы:

- Факторами, управляющими электрофизическими характеристиками сенсорных элементов на основе ПК, являются доза легирования, мощность лазерного излучения и в меньшей мере — температура подложки.

- ПК-резисторы, имеющие защитную оксидную пленку, имеют большую стабильность, при этом оптимальная толщина пленки лежит в диапазоне 0,1—0,2 мкм.
- Варьируя дозой легирования, можно изменять ТКС ПК-пленок от отрицательных до практически нулевых значений.
- При увеличении дозы легирования одновременно с уменьшением КС уменьшается удельное поверхностное сопротивление слоев.
- На одном ПЧЭ, изменения дозу легирования, можно сформировать термо- и тензоэлементы, что позволяет получать совмещенные датчики. Результаты, полученные в итоге проведенных экспериментальных работ по исследованию и модификации ПК-пленок применительно к элементам и структурам МЭД дают основание считать разработанную технологию формирования ПК сенсорных элементов для высокотемпературных МЭД вполне приемлемой и воспроизводимой.

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов модификации поликремниевых пленок методом ионного легирования, были разработаны математические модели, позволившие оптимизировать электрофизические характеристики сенсорных элементов высокотемпературных МЭД.

#### Список литературы

1. Соколов Л. В. Основы исследования и разработки в области сенсорных МЭМС-устройств / SENSOR & SYSTEMS. 1999. № 3. С. 58.
2. Михайлов П. Н., Богонин М. Б., Михайлов А. П. Материалы микроэлектронных датчиков // Новые промышленные технологии. 2003. № 3. С. 19—21.
3. Bogue W. The roul of materials in advansed sensor technology // Sensor Review. 2002. Vol. No. 4. P. 289—299.
4. Михайлов П. Г. Управление свойствами материалов сенсорных элементов микроэлектронных датчиков // Микросистемная техника. 2003. № 5. С. 10—13.
5. Михайлов П. Г. Модификация материалов микроэлектронных датчиков // Приборы и Системы. Управление, Контроль, Диагностика. 2003. № 5. С. 43—46.
6. Модификация и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными потоками / Под ред. Дж. Пути. М.: Машиностроение, 1987.

**29—30 июня 2004 г.**

**Состоялось объединенное заседание учебно-методических комиссий по специальностям 200100, 201900, 202100, 073800 и УМС по направлению 658300 "Нанотехнология" в Пензенском государственном университете**

Ученые секретари УМК по специальностям 200100, 201900, 202100, 073800 — проф. Сорокин В. С., доц. Корляков А. В., проф. Герасименко Н. Н., доц. Крашенинников М. Г.; ученый секретарь УМС по направлению 658300 "Нанотехнология" — доц. Казак-Казакевич А. З.

*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 1998 г. Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 6 за 1998 г. <http://intra.rfbr.ru>*

## АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

### Исследование реакционной способности системы DMSO — HX — вода по отношению к меди и благородным металлам. Синтез координационных соединений

Номер проекта: 98-03-32653

Год представления отчета: 2001

Основная цель проекта виделась в получении сведений о [DMSO — HX — H<sub>2</sub>O] в трехмерной системе координат [W]/[H<sub>2</sub>O]/[DMSO — HX], где [W] — скорость процесса растворения, [H<sub>2</sub>O] и [DMSO — HX] — содержание воды и ДАЭТ-системы в жидкой фазе при различных соотношениях компонентов. Предполагалось получить "поверхности скорости процесса", спроектированные на плоскости [DMSO — HX]/[H<sub>2</sub>O], W[DMSO — HX] и W[H<sub>2</sub>O]. Было изучено растворение металлической меди в ДАЭТ-системах [DMSO — HBr\_водн] (Черноголовская водка) и [DMSO — HCl\_водн] при различных концентрациях HX (и соответственно — H<sub>2</sub>O) при фиксированной температуре. Результаты исследования представлены в координатах W\_i/n\_HX/[H<sub>2</sub>O], где n\_HX — мольная доля HX {n\_HX = [HX]/[HX] + [Me<sub>2</sub>SO]} при t = 40 °C для бромистоводородной и t = 60 °C — для соляной кислот. Получена поверхность реакционной способности систем (скорости процесса) по отношению к металлической меди — объемный физико-химический "паспорт" систем. В координатах Wi = f(n\_HX), скорость процесса растворения металла (W\_i) носит полиэкстремальный характер. На кривой зависимости наблюдается два максимума, один из которых находится в области избытка Me<sub>2</sub>SO (n\_HX = 0,1, "малый" пик), а другой — в области избытка HX при n\_HX = 0,8 (по крайней мере с двумя "неразрешенными плечами", n\_HX = 0,6 и 0,7).

Исследование влияния добавок органических оснований — диметиламилина и dipr в ДАЭТ-систему DMSO-HX (X = Cl, Br) позволили понять природу окисляющих металлы частиц в областях "малого" и "больших" пиков. Реакционноспособными реагентами по отношению к металлу могут выступать комплексы частиц ониевого типа с молекулярным кислородом {[Me<sub>2</sub>S<sup>+</sup>)OH \* O<sub>2</sub>]Br<sup>-</sup>}, образующиеся при взаимодействии DMSO с HX, и молекулярный и комплексно-связанный галоген [Me<sub>2</sub>S<sup>\*</sup>X<sub>2</sub> < —> Me<sub>2</sub>S + X<sub>2</sub>]. Выяснение природы взаимодействующих с металлом частиц и роли воды в процессе растворения металла позволили перейти к новым — безводным и водным системам типа [DMSO-HX\_безводн.-L] (I), где X — Cl, Br, и [O<sub>2</sub>—

NH<sub>4</sub>I\_водн.-L] (II). В первой ДАЭТ-системе источником кислорода, генерирующим молекулу галогена, является Me<sub>2</sub>SO, а во второй — молекулярный кислород. В среде безводного ацетонитрила (I, раствор HCl в AN) для меди наблюдается только один максимум скорости реакции. При сравнимых [HCl] W\_Cu в AN возрастает на два порядка по сравнению с водной средой. Водная ДАЭТ-система (II), в которой генерируются молекулярный йод или гипобромит, способные окислять металлы, опробована на примере растворения меди и золота.

Последовательное исследование в 1998—2000 гг. водно-органических ДАЭТ-систем позволило понять природу их действия и заложить научные основы создания как водных, так и неводных систем, активно растворяющих медаль и благородные металлы.

### Реология, реокинетика и течение полифункциональных олигомеров в пористых средах

Номер проекта: 98-03-33430

Год представления отчета: 2000

Предложена двумерная математическая модель поведения жидкости при ее впрыскивании в тонкую и длинную литьевую форму, заполненную усиливающими материалами. Центральным слоем в этой литьевой форме является пористый и довольно толстый "пространственный материал". Вязкость жидкости возрастает в ходе химической реакции в процессе заполнения этой формы. Модель такой схемы структурно-реакционного литья под давлением (SRIM, от англ. Structural Reaction Injection Moulding) рассматривается на основе уравнения Дарси и уравнения непрерывности. Модель позволяет моделировать распространение фронта течения жидкости и рост давления внутри литьевой формы при ее заполнении. Для проверки этой модели была спроектирована (в 1998 г.) и изготовлена (в 1999 г.) оригинальная литьевая форма. Ее основной частью является стеклянный параллелепипед, в который могут быть уложены различные волокнистые материалы. Такая конструкция позволила нам наблюдать распространение фронта течения в центральном слое литьевой формы и фронт пропитки ее верхнего слоя. Проницаемость и пористость усиливающих волокнистых материалов, а также рост вязкости полиуретановой композиции, которые использовались в модельных экспериментах, были изучены в

1998 г. В 1999 г. было проведено три серии экспериментов по заполнению этой литьевой формы полиуретановой композицией с соотношением исходных компонентов дизоционат : полиол = 1 : 3. Эти эксперименты различались типом, числом и порядком расположения усиливающих материалов внутри формы. Было показано, что фронт заполнения литьевой формы на начальной стадии ее заполнения является параболическим. Спустя короткий промежуток времени, течение в литьевой форме трансформируется в двумерное, как и предполагается в теоретической модели, предложенной для моделирования SRIM-процесса. Полученные экспериментальные результаты сравнили с данными, рассчитанными с помощью специального программного обеспечения. В качестве исходных параметров этой модели использовали толщину, пористость и проницаемость усиливающих материалов, а также изменение вязкости образующегося полиуретана во времени. Были рассчитаны следующие зависимости: 1) распространение фронта течения полиуретана вдоль длинной оси литьевой формы; 2) изменение давления  $P(x)$  вдоль этой оси для ньютоновской жидкости; 3) рост давления во времени на входе литьевой формы для реокинетической жидкости с известным законом изменения вязкости. Сравнение расчетных и экспериментальных величин показывает, что они близки друг к другу и что предложенная модель может быть использована в реальном технологическом процессе.

### **Закономерности и специфика возникновения нанофибриллярной организации в ориентированных синтетических, природных и биологических полимерах**

Номер проекта: 98-03-33264

Год представления отчета: 2001

Электронномикроскопические исследования на ориентированных волокнах ПЭ, ПЭТФ, кевлара, армоса, паутины и конского волоса обнаруживают сложную иерархическую надмолекулярную организацию, характеризующуюся наличием макрофибрилл (поперечные размеры — микрометры), фибрилл (доли микрометров) и нанофибрилл (единицы и десятки нанометров). Сделан вывод, что в полимерах со слабым межмолекулярным взаимодействием фибриллярные элементы любого размера в сечении имеют преимущественно круглую форму. Усиление межмолекулярного взаимодействия (жестко- и полужесткоцепочные полимеры) приводит к возникновению слоевых образований, состоящих из нанофибрилл ленточной формы. Значительное внимание уделено изучению влияния наиболее протяженных и крупномасштабных дефектов — межфибриллярных неупорядоченных прослоек — на механическое поведение ориентированных полимеров, в частности, на ползучесть. Эффективным методом изучения влияния строения межфибриллярных прослоек на процесс пластической деформации полимеров является метод лазерной интерферометрии, реализованный в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. В отличие от установившихся общепринятых представле-

ний о ползучести, как о процессе с монотонно изменяющейся скоростью, показано, что пластическая деформация всегда развивается путем последовательных множественных скачков, причем скорость деформации в отдельных скачках может быть выше и ниже обычно наблюдаемой усредненной (монотонной) скорости ползучести на один-два порядка. Для выяснения механизма скачкообразной деформации проводились исследования на модельных образцах ПЭ, в которых строение межфибриллярных прослоек варьировали в широких пределах путем химической и физической модификации. Выявлено существенная разница в протекании скачкообразной деформации в зависимости от строения межфибриллярных поверхностей раздела. Для объяснения наблюдаемых эффектов впервые предложен механизм сдвиговой деформации фибриллярных элементов по типу "скольжение — залипание" под действием нагрузки с преодолением стопоров как физической, так и химической природы. Исследовалось также влияние на ползучесть жесткости цепей и характера надмолекулярной организации ориентированных полимеров, включая биоволокна. Начаты исследования формирования фибриллярной ориентированной структуры в процессе вытяжки одного и того же полимера (ПЭТФ), находящегося в аморфном или частично-кристаллическом состоянии. Исследовались образцы с очень широким различием молекулярной массы. При этом использовался метод многоступенчатой высокотемпературной твердофазной дополиконденсации. Методами ДСК, растровой, атомной силовой микроскопии и динамических механических испытаний впервые выявлены особенности надмолекулярной организации неориентированных высокомолекулярных образцов ПЭТФ в аморфном и частично-кристаллическом состояниях. Осуществлена многоступенчатая вытяжка аморфных и частично-кристаллических образцов ПЭТФ до различных степеней ориентации. Методами растровой и атомно-силовой микроскопии наблюдали возникновение фибриллярной структуры в ориентированных образцах. Методом ДСК выявлена существенная разница теплофизических характеристик ориентированных образцов в зависимости от молекулярной массы, фазового состояния исходного полимера и степени вытяжки.

### **Массоперенос в высокодисперсных системах с фрактальной организацией микроструктуры**

Номер проекта: 98-03-32595

Год представления отчета: 2001

Разработан и применен оригинальный метод получения устойчивых коллоидных растворов гидроксокомплексов титана и циркония, состоящий в обработке растворов цирконил- или титанилнитрата анионитом в ОН-форме и последующем сублимационном обезвоживании замороженных коллоидных растворов. При обработке анионитом в растворе снижается концентрация нитрат-ионов и повышается pH. В результате образуются стабильные (вплоть до pH = 5 в зависимости от концентрации) коллоидные растворы. Кроме того, снижение кон-

центрации азотной кислоты в сильно гидролизованных растворах цирконил(титанил)нитратов повышает температуру их замерзания (плавления) и дает возможность использовать сублимационную сушку для их обезвоживания. Показано, что криозольный метод синтеза (в его катионитном варианте) позволяет получать порошки  $\text{WO}_3$  с контролируемой организацией микроструктуры, которая зависит от глубины обработки исходных растворов вольфраматов. При этом в растворе формируются пластинчатые и ленточные коллоидные частицы, не проявляющие фрактальных свойств. Образование таких анизотропных структур, по-видимому, обусловлено различной вероятностью протонирования концевых атомов кислорода исходного изополивольфрамата. Сформированная при ионнообменной обработке растворе пластинчатая микроструктура порошков  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  сохраняется и при последующем сублимационном обезвоживании замороженных криогранул. Исследована эволюция микроструктуры криозольных порошков при термообработке. Показано, что организация микроструктуры, характерная для образцов, подвергшихся глубокому катионитному обмену, сохраняется и после термообработки, что является одним из проявлений эффекта топохимической памяти. Впервые экспериментально доказано, что фрактальная микроструктура оксидных порошков формируется на стадии ионного обмена в растворе, а не является следствием сублимационного обезвоживания криогранулята, представляющего из себя две взаимопроникающих друг в друга каркасные структуры льда и соли. Определены оптимальные с точки зрения создания и сохранения фрактальной микроструктуры режимы приготовления коллоидных растворов, их сублимационного обезвоживания и температурного режима разложения. Эти режимы позволили воспроизвести получать оксидные порошки диоксида циркония и диоксида титана. С позиций формальной кинетики проанализированы термогравиограммы для реакции  $\text{TiO}_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , в которой один из реагентов (диоксид титана) характеризовался сохраняющейся в ходе проведения эксперимента фрактальной размерностью поверхности. Установлено, что изменение энергии активации коррелирует с удельной площадью поверхности. Проведен анализ диффузионной модели, учитывающий фрактальную природу поверхности порошков диоксида титана. Установлено, что константа скорости процесса диффузии в рамках рассмотренной модели зависит от фрактальной размерности.

## **Исследование физико-химических свойств и взаимодействий капель, частиц и макромолекул в полидисперсных жидкостях системах с помощью силовых полей и потоков**

Номер проекта: 98-03-32728

Год представления отчета: 2001

Исследованы возможности изучения кинетики взаимных превращений объектов капиллярного электрофореза (КЭ) в капилляре с продольным градиентом скоро-

сти частиц. Получены выражения для параметров пика при таком градиентном КЭ. Показано, что при проведении таких экспериментов в обычных условиях КЭ возможно наблюдение характерных времен превращений порядка сотых долей секунды, что на один-два порядка меньше, чем времена, обычно наблюдаемые при КЭ. Рассмотрена возможность термического проточного фракционирования (ПФ) в капилляре для КЭ, где попеченный градиент температуры связан с джоулевым нагревом буфера в капилляре. Показано, что такая система способна обеспечить параметры процесса анализа, сравнимые со стандартной установкой для термического ПФ. Рассмотрены факторы, обуславливающие эффективность изоэлектрического фокусирования в коническом капилляре для КЭ, где градиент pH создается за счет температурно-зависимой диссоциации слабого электролита, который является буфером. Проанализированы процессы размывания зоны в такой системе и возможности для минимизации их влияния. Рассмотрено динамическое рассеяние света в планарной световодной системе, получены и проанализированы выражения для временной корреляционной функции (ВКФ), соответствующей продольному и попеченному движению частицы под действием потока или силового поля. Проведен анализ разрешающей способности метода при попеченном движении частиц, показано, что число разрешаемых пиков в этом случае пропорционально ширине слоя жидкости, в котором взвешены частицы. Рассмотрено динамическое рассеяние света заряженной частицей, находящейся в двойном электрическом слое (ДЭС) на границе раздела жидкость — твердое тело. Получены выражения для ВКФ в приближении глубокой потенциальной ямы, когда рассеивающие частицы находятся в узком слое ДЭС, где напряженность поля постоянна. Проанализирована оптическая схема эксперимента и разрешающая способность системы как аналитического инструмента. Предложен механизм термофореза полимеров в чистых органических растворителях. Показано, что термофорез обусловлен дисперсионным (Лондона — Ван дер Ваальса) взаимодействием мономеров с молекулами растворителя. Разработан способ вычисления избыточного давления вокруг мономера, связанного с таким взаимодействием, включающий разложение феноменологического уравнения состояния растворителя в ряд по степеням взаимодействия. Получено удовлетворительное совпадение результатов расчетов по предложенному методу и экспериментальных данных. Предложен механизм термофореза латексных частиц — капель раствора полимера в полярном растворителе, где сам полимер нерастворим. Показано, что термофорез латексных частиц может быть обусловлен термофорезом выступающих из капли наружу сегментов полимера. Объяснен ряд данных экспериментов, в том числе особенности зависимости скорости термофореза латексных частиц от размера в различных внешних растворителях. Показано, что при различных значениях коэффициента распределения мономеров между внешним и внутренним растворителем скорость термофореза латексных частиц может возрастать с размером в одних растворителях и убывать в других, что и наблюдалось в экспериментах.

# CONTENTS

<b>Alfimov S. M., Bykov V. A., Grebennikov E. P., Zheludeva S. I., Maltsev P. P., Petrunin V. F., Chaplin Yu. A.</b>	<b>The Development Nanotechnologies in Russia . . . . .</b>	2
The development nanotechnologies of the new directions technologies in Russia.		
<b>Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F.,</b>	<b>Jitkovsky V. D., Tsvetkov M. Yu. 3D-Nanocomposites Based</b>	
<i>on Ordered Packings of Silica Nanospheres . . . . .</i> 9		
The fabrication technology for ordered packings from monodisperse silica nanospheres has been developed. This allowed new types of materials to be created: 3D superlattices, including the so-called photonic crystals or photonic band-gap materials.		
Experiments to fill an interglobular space with semiconductors, superconductors, optically amplified, ferromagnetic and other materials have been carried out via specially devised techniques. Unique three-dimensional nanosystems thus created were found to exhibit quantum-size and other nanoscale effects such as, for example, nonlinear interaction between individual nanocluster electron subsystems.		
<b>Serov I. N., Iosht M. A., Koshcheyev S. V., Margolin V. I.,</b>	<b>Moshnikov V. A., Chesnokova D. B. The Analysis of the Structural</b>	
<i>Characteristics of Nano-Crystalline Layers of PbSe . . . . .</i> 17		
Is carried out the comparative analysis of the structural characteristics of nano-crystalline it is layer PbSe, obtained by the method of thermal vacuum deposition with the participation and without the participation of fractal-matrix strukturizators of "Aires". It is shown that the application of strukturizator leads to the minimization of the surface energy of the nano-crystalline structure of PbSe, preferred orientation on the planes of cohesion (100). It is established that with the use of strukturizator the distribution of crystallines in the layer bears fractal nature.		
<b>Lomayeva S. F., Lomayev I. L. Application of AFM and XPS</b>	<b>in Measuring Thickness of Surface Coating for Nanostructured</b>	
<i>Materials . . . . .</i> 20		
A technique to measure the thickness of surface films (d) on top of nanostructured materials, using X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy was suggested in the paper.		
<b>Shalobaev E. V., Monahov Yu. S., Starzhinsky V. E.,</b>	<b>Shilko S. A. Manufacure Technologies of Cog-Wheels</b>	
<i>and Drives for Microelectromechanical Systems . . . . .</i> 24		
In article the basic group technological methods for manufacturing elements of the microelectromechanical systems representing volumetric tree-dimensional structures are considered. Stages of microprocessing are stated.		
<b>Berikashvili V. Sh., Grigorjantz V. V., Klyuchnik N. T.,</b>	<b>Kochmarev L. Yu., Shilov I. P., Jakovlev M. Ja.</b>	
<i>Microwave Plasmochemical Deposition on the Planar Waveguide Strurture on the Base of Silica Glass . . . . .</i> 28		
Peculiarities of the planar optical waveguide formation of the base of silica glass in the waveguide microwave plasmotron on the H <sub>10</sub> -mode are studied. The offered device of the microwave discharge excitation is the effective means for optical structure formation of the SiO <sub>2</sub> -F SiO <sub>2</sub>  SiO <sub>2</sub> -F composition. On the base of designed optical waveguides the couplers with 16 × 16 delivering matrix have been produced. These couplers are intended for power distribution in the communication optical fiber systems.		
<b>Zvetkov Yu. B. Layers Registration Analysis in MEMS</b>	<b>Production . . . . .</b>	33
Registration model for photolithography used in MEMS fabrication is devised and demonstrated. One can use this model for decomposition of overlay errors and for limiting factors determination. Spatial distributions of overlay errors can be divided into two categories: intrafield and interfield systematic sources. All these can be described by regression polynomials with linear and nonlinear terms. Some possible ways of using the model for analysis of back-to-front photolithography are considered.		
<b>Mihaylov P. G. High-Temperature Sensor Elements and Structures</b>	<b>Development Investigations . . . . .</b>	38
High-temperature microelectronic sensor development investigations are analyzed. Designs and processes which enable the sensor working temperature range increase are introduced.		

### For foreign subscribers:

*Joint-stock company MK-Periodica. E-mail: info@periodicals.ru Tel.: +7(095) 284-5008. Fax: +7(095) 281-3798*

*The journal bought since november 1999.*

*Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev*

**ISSN 1684-6419.**

**Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(095) 269-5510.**

**E-mail: it@novtex.ru; http://www.microsystems.ru**

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала **(095) 269-5510**. E-mail: [it@novtex.ru](mailto:it@novtex.ru)  
Журнал зарегистрирован в Государственном Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 018929 от 10.06.99.

Дизайнер *T.H. Погорелова*. Технический редактор *И.С. Павлова*. Корректор *A. В. Лабудь*

Сдано в набор 01.06.2004. Подписано в печать 06.07.2004. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 5,88. Усл. кр.-отт. 7,84. Уч.-изд. л. 7,12. Заказ 2022. Цена договорная

Отпечатано в Подольской типографии ГУП ЧПК, 142110, г. Подольск, ул. Кирова, 25