TATO- & MIRPOGICIEMERS

№ 3 💠 2006

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.

Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В. Асеев А. Л. Гапонов С. В. Каляев И. А. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Лифшиц В. Г. Мокеров В. Г. Никитов С. А. Чаплыгин Ю. А. Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Антонов Б. И. Астахов М. В. Быков В. А Волчихин В. И. Гоев А. И. Горнев Е. С. Градецкий В. Г. Гурович Б. А. Журавлев П. В. Захаревич В. Г. Кальнов В. А. Карякин А. А. Квардаков В. В. 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. Сухопаров А. И. Телец В. А. Тодуа П. А. Отв. секретарь Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю. Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ	
Юлков А. С. Об оптических переходах в квантовых точках	2
Спицын Б. В. Наноалмаз — науке и практике	6
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ	
Школьников В. М., Фомичев А. Е., Жукова С. А., Жуков А. А., Четверов Ю. С.	
Тестовая плата многокристальных микромодулей СБИС в системах	
авионики	7
ниобата лития разного состава	12
Павлов С. В. Диэлектрическая проницаемость композита с наполнителем из	
сегнетоэлектрика	17 19
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
Старков В. В. Монолитные топливные элементы на основе кремния	26 30
СПРАВОЧНЫЕ СТРАНИНЫ	
Ящин К. Л., Лацапнёв Е. В. Англо-русский терминологический словарь по	
микро- и наносистемной технике	37
СТРАНИЧКА РФФИ	45
НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	49
ИНФОРМАЦИЯ	
Новые книги	54
Contents	56
Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России	
Аннотации статей журнала на русском и английском языках и требования к оформления статей доступны на сайте журнала: http://www.microsystems.ru.	ю

ПОДПИСКА:

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

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2006.

•

ФГАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 621.385.833

А. С. Юрков,

г. Омск fitec@omskcity.com

ОБ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДАХ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Теоретически рассматриваются оптические переходы в квантовых точках, при которых происходит анигиляция или рождение пары электрон—дырка при разных орбитальных квантовых состояниях квазичастиц, составляющих эту пару. Показано, что учет конечности длины волны оптического излучения приводит к заметной вероятности таких оптических переходов. Соответствующее излучение может наблюдаться только под углом к оси симметрии квантовой точки. Проведено численное сравнение вероятности ss-переходов и вероятности sp-переходов для типичных параметров квантовой точки.

Введение

Квантовые точки представляют собой области, искусственно созданные в объеме полупроводника, которые ограничены по всем трем измерениям и имеют отличную от окружающего материала ширину запрещенной зоны. Такие области эффективно захватывают носители тока, причем, так как размеры этих областей составляют единицы—десятки нанометров, состояния захваченных квазичастиц проявляют квантовые свойства. В частности, энергия захваченных квазичастиц имеет дискретный спектр.

Такие наноструктуры могут быть названы "искусственными атомами" [1] и их изучение представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения приложений.

Характер процессов, благодаря которым происходит взаимодействие "искусственного атома" с электромагнитным излучением, существенно отличается от соответствующих процессов в обычном атоме. Обычный атом испускает или поглощает квант электромагнитного излучения при переходах электронов между дискретными уровнями энергии. В принципе, и в случае "искусственного атома" (квантовой точки) возможно взаимодействие с электромагнитным излучением за счет переходов электронов или дырок между энергетическими уровнями. Но так как соответствующие энергии лежат в области существования фононов, взаимодействие с которыми намного сильнее, в основном такие процессы происходят с участием фононов, а не фотонов.

Основной же механизм взаимодействия квантовых точек с оптическим излучением связан с тем, что в квантовых точках могут быть захвачены оба типа носителей тока — как электроны, так и дырки. "Искусственный атом" в основном испускает и поглощает электромагнитное излучение оптического диапазона при анигиляции или рождении пары электрон-дырка соответственно. По сути, это излучение захваченного в квантовой точке экситона или рождение экситона при поглощении кванта света. Излучение света при исчезновении захваченного в квантовой точке экситонная люминесценция квантовой точки. Далее, для определенности, речь идет о люминесценции, но все то же самое относится и к поглощению света.

По существу, квантовая точка является потенциальной ямой для дырок и электронов. Обычно эта яма обладает аксиальной симметрией, и орбитальные состояния квазичастиц в ней можно классифицировать по значению проекции орбитального момента на ось симметрии. В соответствии с этим говорят о *s*-состояниях (проекция момента равна 0), *p*-состояниях (проекция момента равна 1) и т. д.

Такая классификация близка к классификации орбитальных электронных состояний в обычном атоме. Однако имеются и отличия, связанные с тем, что симметрия является аксиальной, а не сферической. Поэтому, например, имеется только два орбитальных *p*-состояния, а не три, как в обычном атоме. Энергетический спектр также является отличным от спектра обычного атома и для одноэлектронных состояний он оказывается близким к эквидистантному. Такой характер спектра позволяет в хорошем приближении аппроксимировать одноэлектронные волновые функции квазичастиц в квантовой точке волновыми функциями двумерного квантового осциллятора [2].

Люминесценция экситонов в квантовых точках как незаряженных (число захваченных дырок равно числу захваченных электронов), так и заряженных (число дырок и число электронов не равны) изучалась экспериментально [3] и теоретически [4]. При этом экспериментально наблюдалось излучение, при котором анигилировали электрон и дырка, находящиеся в одном орбитальном состоянии квантовой ямы. В теоретической работе [4] приведены правила отбора, при которых анигиляция с испусканием света, например, *p*-электрона и *s*-дырки невозможна.

Однако, как показано в данной работе, оптическая анигиляция *p*-электрона и *s*-дырки теоретически невозможна, только если принебречь волновым вектором фотона. Учет конечности длины волны света приводит к тому, что такие переходы оказываются разрешенными. По существу здесь речь идет о квадрупольном взаимодействии "искусственного атома" с оптическим излучением. При этом параметром, определяющим вероятность таких переходов, является отношение размеров квантовой точки к длине волны излучения, который хотя и является достаточно малым, но не столь малым, как в случае обычных атомов. Соответственно, вероятность указанных переходов имеет вполне заметное значение.

Отсутствие же наблюдения соответствующих линий в экспериментальных спектрах также находит свое естественное объяснение. В экспериментах проводилось наблюдение излучения вдоль оси симметрии квантовой точки. Оказывается, что вероятность излучения кванта света в данном направлении при анигиляции *p*-электрона и *s*-дырки равна нулю. Для того чтобы наблюдать соответствующие спектральные линии, необходимо регистрировать излучение под ненулевым углом к оси симметрии квантовой точки.

Гамильтониан взаимодействия электромагнитного излучения с квантовой точкой

В целях настоящей работы вполне достаточно полуклассического описания, при котором квантовым образом описывается лишь движение заряженных частиц. Будем считать электромагнитное поле плоской волной с волновым вектором k, частотой ω и направлением электрического поля вдоль единичного вектора e, E_m — амплитуда напряженности электрического поля в этой волне; r — радиус-вектор:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{2} \boldsymbol{e} \left[E_m \mathbf{e}^{i(\boldsymbol{kr} - \omega t)} + E_m^* \mathbf{e}^{-i(\boldsymbol{kr} - \omega t)} \right].$$
(1)

Разобьем кристалл на элементарные ячейки, индексом которых будет радиус-вектор какой-либо характерной точки каждой ячейки *r*. Взаимодействие электромагнитной волны с каждой ячейкой вполне можно описывать в дипольном приближении, так как размеры этой ячейки реально намного меньше длины волны излучения. Тогда гамильтониан взаимодействия кристалла с электромагнитной волной можно записать в виде

$$H = \sum_{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}), \qquad (2)$$

где P(r) — оператор поляризации (дипольного момента) ячейки с координатой r.

Интересуясь лишь межзонными переходами, оператор поляризации отдельной ячейки можно выразить через операторы рождения ψ^+ и уничтожения ψ дырок и электронов, локализованных в данной ячейке (в состояниях, описываемых функциями Ванье):

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\psi_h(\boldsymbol{r})\psi_e(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{p}^*\psi_e^+(\boldsymbol{r})\psi_h^+(\boldsymbol{r}), \qquad (3)$$

где индексы e и h означают электроны и дырки соответственно, а вектор p определяется структурой блоховских функций, соответствующих рассматриваемым зоне проводимости и валентной зоне. Явное выражение для этого вектора нам не понадобится, важно лишь то, что это постоянный, не зависимый от элементарной ячейки вектор.

Описание оптических свойств квантовой точки удобнее проводить не в терминах операторов рождения и уничтожения дырок и электронов в отдельных ячейках, а в терминах операторов рождения a^+ и уничтожения *а* дырок и электронов в определенном орбитальном состоянии потенциальной ямы, соответствующей квантовой точке.

Для этого необходимо состояния, локализованные в узлах решетки, представить в виде суперпозиции связанных состояний потенциальной ямы. Строго говоря, это невозможно, так как система функций, соответствующих связанным состояниям потенциальной ямы, не является полной системой функций всего кристалла.

Но совершенно ясно, что связанные состояния будут частью полной ортогональной системы функций. Поэтому операторы $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi^+(\mathbf{r})$ можно представить в виде сумм двух слагаемых: одно соответствует связанным состояниям потенциальной ямы, второе — остальным состояниям (непрерывному спектру). Вторые слагаемые мы просто отбросим, так как они дают добавку к гамильтониану, описывающую переходы в непрерывном спектре, а также из дискретного спектра в непрерывный, и наоборот. Рассмотрение таких процессов выходит за рамки данной работы.

С учетом сделанного замечания операторы рождения и уничтожения $\psi^+(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$\psi_i^+(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{i,n}^*(\mathbf{r}) a_{i,n}^+; \qquad (4)$$

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_{i, n}(\mathbf{r}) a_{i, n}, \qquad (5)$$

где i = e, h; индекс *n* нумерует орбитальные состояния потенциальной ямы, описываемые волновыми функциями квазичастиц $\phi_{i, n}(\mathbf{r})$.

Подставляя (4) и (5) в (3), а полученный результат в (2), получим

$$H = \sum_{n,m} [A_{nm}a_{h,n}a_{e,m} + A_{nm}^* a_{e,m}^+ a_{h,n}^+], \qquad (6)$$

где

$$A_{nm} = \sum_{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{p} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) \phi_{h, n}(\boldsymbol{r}) \phi_{e, m}(\boldsymbol{r}).$$
(7)

Первое слагаемое в (6) описывает анигиляцию пары электрон—дырка с излучением света, а второе слагаемое — обратный процесс рождения пары, причем величина A_{nm} определяет амплитуды процессов.

Так как в (1) имеются два слагаемых с различной временной зависимостью, величина A_{nm} также, вообще говоря, является суммой двух слагаемых с такими же зависимостями от времени. Но так как в представлении взаимодействия $a_{h,n}a_{e,m} \sim \exp(-i\omega_{nm}t)$ при положительной частоте ω_{nm} , одно из слагаемых даст быстроосциллирующие члены гамильтониана взаимодействия, которые не внесут вклада в амплитуды реальных процессов в первом порядке теории возмущений. Эти члены существенны только в высших порядках, где они вносят вклад в амплитуды виртуальных процессов.

На основании этого, имея в виду только ведущий член теории возмущений, представим A_{nm} в виде

$$A_{nm} = \frac{1}{2} \boldsymbol{p} \boldsymbol{e} \, E_m^* \mathbf{e}^{i \,\omega \, t} \langle \boldsymbol{e}, \, m | \mathbf{e}^{-i \boldsymbol{k} \, \boldsymbol{r}} | h, \, n \rangle, \tag{8}$$

где

$$\langle e, m | \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | h, n \rangle = \sum_{\mathbf{r}} \phi_{h, n}(\mathbf{r}) \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \phi_{e, m}(\mathbf{r}).$$
 (9)

Если в области существенно ненулевых волновых функций пренебречь отличием множителя $\exp(-ikr)$ от единицы, то полученные выражения в точности соответствуют работе [4]. Но дело заключается в том, что хотя отличие этого множителя от единицы реально и мало, тем не менее его учет дает заметное значение вероятности оптических переходов, которые в работе [4] считаются запрещенными.

Интенсивность оптических линий будет определяться квадратом модуля матричного элемента гамильтониана взаимодействия (6), т. е. фактически величиной $(ep)^2 |\langle e, m | \exp(-ikr) | h, n \rangle|^2$.

Реально переходы с участием дырок и электронов в разных орбитальных состояниях можно наблюдать только в случае заряженных экситонов, захваченных квантовой точкой, либо в случае нескольких экситонов, захваченных одной квантовой точкой. Действительно, если в квантовой точке будет, например, захвачен только один электрон и одна дырка (незаряженный одиночный экситон), то электрон и дырка за счет взаимодействия с фононами, которое намного сильней взаимодействия с фотонами, очень быстро окажутся в основных орбитальных состояниях.

Если же в квантовой точке захвачено три электрона и только одна дырка, то дырка быстро релаксирует в основное *s*-состояние, а электроны распределятся по *s* и *p* состояниям, появится возможность анигиляции *p*-электрона и *s*-дырки.

Реально в квантовых точках наблюдаются заряженные экситоны со сравнительно небольшим зарядом [3]. При этом состояния с орбитальным моментом, большим, чем в *p*-состояниях, не заселены. Поэтому фактически представляют интерес лишь процессы с участием электронов в *p* и *s* состояниях, а дырок — только в *s*-состояниях. Для краткости будем называть такие переходы *ss*-переходами (и электрон, и дырка в основном *s*-состоянии) и *sp*-переходами (дырка в основном *s*-состоянии, электрон в нижнем *p*-состоянии).

Сравнение вероятностей ss- и sp-переходов с учетом реальных параметров типичных квантовых точек проводится в следующем разделе. Здесь лишь добавим одно замечание относительно углового распределения излучения.

Из выражения (8) хорошо видно, что угловое распределение излучения будет определяться двумя множителями: (**ep**)² и интегралом перекрытия $|\langle e, m | \exp(-ikr) | h, n \rangle|^2$. Первый множитель совершенно одинаков как для люминесценции в квантовой точке, так и для межзонной люминесценции в объемном материале. Поэтому первый множитель может быть определен в экспериментах с соответствующим полупроводником без квантовых точек.

Второй же сомножитель (интеграл перекрытия) характерен именно для состояний, локализованных в квантовой точке. Именно он представляет наибольший интерес, и к его вычислению мы и переходим.

Интеграл перекрытия и сравнение интенсивности ss- и sp-люминесценции

Обычно размеры квантовых точек составляют порядка десятков нанометров, в то время как длина волны оптического излучения составляет сотни нанометров. Следует отметить, что в объеме полупроводника длина волны излучения уменьшается по сравнению с вакуумом в число раз, равное показателю преломления. Именно эту, уменьшенную длину волны излучения, следует использовать при расчете интеграла перекрытия. Но даже с учетом этого все равно размеры квантовой точки являются существенно меньшими, чем длина волны излучения. Этот факт позволяет ограничиться расчетом в первом порядке разложения экспоненты $\exp(-ikr)$ в ряд по параметру *kr*.

Из симметрии волновых функций, соответствующих *s*- и *p*-состояниям, сразу очевидно, что поправка к интегралу перекрытия для *ss*-переходов, возникающая из члена в разложении экспоненты, пропорционального kr, равна нулю, а отличие от нуля интеграла перекрытия для *sp*-переходов связано исключительно с этим, добавочным к единице, членом в разложении экспоненты.

Поэтому, в указанном приближении, заменяя суммирование в (9) на интегрирование, можно записать:

$$\langle e, s | \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | h, s \rangle = \int \phi_{h,s}(\mathbf{r}) \phi_{e,s}(\mathbf{r}) dV; \tag{10}$$

$$\langle e, p | \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | h, s \rangle = -i \int \mathbf{k}\mathbf{r} \phi_{h,s}(\mathbf{r}) \phi_{e,p}(\mathbf{r}) dV.$$
 (11)

Пусть координатная ось *z* является осью аксиальной симметрии квантовой точки. Существуют две волновые функции *p*-типа: одна ~*x*, другая ~*y*. Изучение квантовой точки будет суммой вкладов от этих двух функций, один вклад даст в основном излучение вблизи плоскости *OZX*, другой — вблизи *OZY*. Но физически совершенно ясно, что суммарное излучение должно быть аксиально симметричным. Поэтому можно рассмотреть только одну *p*-функцию, например $\phi_p \sim x$, и при этом взять вектор *k*, лежащим в плоскости *OZX*.

В работе [2] показано, что хорошей аппроксимацией волновых функций состояний носителей в квантовой точке являются функции двумерного квантового осциллятора. При этом по z волновые функции меняются примерно одинаковым образом при разных квантовых числах, характеризующих движение в плоскости *ОХҮ*. Поэтому интегрирование по z в (10) и (11) дает примерно одинаковый множитель для всех интегралов перекрытия, который мы, интересуясь лишь относительными величинами, будем опускать.

Волновые функции *s*-типа — это произведение нулевых функций от x и y одномерного квантового осциллятора, а волновая функция p-типа — это произведение нулевой функции квантового осциллятора от y на первую функцию одномерного осциллятора от x. Заметим, что при этом необходимо отличать функции для дырок и электронов, так как у разных квазичастиц разная эффективная масса и разные частоты эквивалентных осцилляторов.

С учетом сказанного, вводя угол θ между направлением распространения электромагнитной волны и координатной осью *z*, запишем

$$\langle e, s | \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | h, s \rangle = \left[\int \Phi_{h, 0}(x) \Phi_{e, 0}(x) dx \right]^2; \quad (12)$$

$$\langle e, p | \mathbf{e}^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | h, s \rangle = -i \frac{2\pi n \sin\theta}{\lambda} \int \Phi_{h,0}(y) \Phi_{e,0}(y) dy \times \int \Phi_{h,0}(x) \Phi_{e,1}(x) x dx,$$
(13)

где λ — длина волны излучения в вакууме; *n* — показатель преломления кристалла; численный индекс у функций одномерного осциллятора Φ — это номер квантового состояния осциллятора.

Взяв отношение (13) к (12), вычислив интегралы и перейдя к квадрату модуля полученной величины, найдем отношение интенсивностей излучения, соответствующего *ss*- и *sp*-переходам:

$$\frac{I_{sp}}{I_{ss}} = n^2 \sin^2 \theta \left(\frac{I}{\lambda}\right)^2,$$
(14)

где l — величина с размерностью длины, определяемая через эффективные массы электронов и дырок m_e и m_h , а также энергии квантов осцилляторов ε_e и ε_h следующим образом:

$$l = 2 \sqrt{2}\pi \hbar (m_e \varepsilon_e)^{-1/2} \left(1 + \frac{m_h \varepsilon_h}{m_e \varepsilon_e} \right)^{-1}.$$
 (15)

Очевидно, что, поменяв местами индексы типов квазичастиц, мы получим аналогичную формулу для анигиляции *p*-дырки и *s*-электрона.

Сделаем численные оценки порядка величины I_{sp}/I_{ss} , воспользовавшись данными из работы [3]. Приняв n = 3,5, $\theta = \pi/2$, $\lambda = 925$ нм, $m_h = 0.25 m_0$, $m_e = 0.07 m_0$, $\varepsilon_e = 20$ и $\varepsilon_h = 10$, где m_0 — масса свободного электрона, получим оценку $l \sim 25$ нм, $I_{sp}/I_{ss} \sim 10^{-2}$.

Видим, что интенсивность *sp*-излучения существенно меньше интенсивности *ss*-излучения. Тем не менее, представляется, что такое излучение вполне может быть зарегистрировано экспериментально. Наблюдение наряду с обычно наблюдаемыми линиями *ss*-излучения также и линий *sp*-излучения позволит получать более детальную информацию о состояниях квазичастиц в квантовых точках.

На экспериментальных спектрах люминесценции, приведенных в работе [3], можно заметить крайне слабые линии, расположенные между линиями, соответствующими ss- и pp-анигиляции электронов и дырок. Возможно эти линии представляют собой как раз излучение, соответствующее анигиляции s-дырки и p-электрона и наоборот. Наблюдение излучения вдоль оси симметрии квантовой точки могло бы быть связано с неидеальностью симметрии в реальной ситуации. Но окончательно выводы о природе этих линий можно сделать лишь на основании детального экспериментального их изучения и, прежде всего, на основании исследования угловой зависимости интенсивности излучения.

Заключение

Таким образом, учет конечности длины волны оптического излучения делает возможным анигиляцию электронов и дырок, захваченных в квантовых точках, в случае их разного орбитального состояния. Соответствующее излучение может наблюдаться только под конечным углом к оси симметрии квантовой точки. Наблюдение соответствующих линий в спектрах люминесценции или поглощения позволило бы получать более детальную информацию о квантовых состояниях квантовых точек.

Автор благодарит Е. С. Москаленко за дискуссии, способствовавшие данной работе.

Список литературы

1. Gammon D. // Nature (London). 2000. 405. 899.

2. Wojs A., Hawrylak P., Fafard S., Jacak L. // Phys. Rev. 1996. B54. 5604.

3. Moskalenko E. S., Karlsson K. F., Holtz P. O., Monemar B., Schoenfeld W. V., Garcia J. M., Petroff P. M. // Phys. Rev. 2001. B64. 085392.

4. Wojs A., Hawrylak P. // Phys. Rev. 1997. B55. 13066.

УДК 621.385.833

Б. В. Спицын, д-р хим. наук, Институт физической химии РАН

НАНОАЛМАЗ — НАУКЕ И ПРАКТИКЕ*

Рассматриваются вопросы синтеза алмаза методом химической транспортной реакции.

На фоне известного развития новых углеродных структур — фулеренов и нанотрубок — также весьма заметно и быстро растет интерес и развиваются исследования по наноструктурированному алмазу, начиная от отдельных частиц до наноструктурированных алмазных пленок. Алмаз, как известно, по сумме своих свойств превосходит любой из известных материалов и занимает высшую ступеньку в их иерархии, являясь своеобразным сверхматериалом. Можно полагать, что в наносостоянии он тоже будет иметь еще более интересные для науки и практики свойства.

Если он так хорош, то каковы же источники получения подобного алмаза? Таких источников четыре:

• природные месторождения;

Стенограмма подготовлена и представлена В. И. Бабкиным.

- классический синтез при высоких давлениях и температурах;
- два газофазных метода, в которых наша страна имеет несомненный приоритет.

Последний метод осуществляется в условиях взрыва и в более мягких условиях синтеза из газовой фазы.

В Институте физической химии при синтезе алмаза методом химической транспортной реакции освоили необходимые стадии:

- нулевой момент;
- дальше через 15 мин;
- стадия, когда образуется наночастица алмаза;
- последняя стадия формирование поликристаллической алмазной пленки.

Но, конечно, сейчас основной источник получения наноалмаза — это налаженный в России и СНГ синтез *детонационного* наноалмаза. Это частицы размером в среднем 4,2 нм. Производство их может составлять тонны в год. Это один из немногих реальных продуктов, которые получаются в столь больших количествах. Но все-таки это особый продукт с особыми преимуществами и особенностями.

Прежде всего наноалмаз — это настоящий алмаз со всеми его свойствами, но он содержит и некоторые углеродные и неуглеродные примеси, а потому неизбежно возникает агрегация частиц и получается полифункциональный состав поверхности.

Разработанными в Институте физической химии методами научились в газовой фазе изменять состав этой поверхности. Можно придавать ей гидрофильные, гидрофобные свойства, кислотные и основные. Очевидно, это путь для управления

^{*} Статья подготовлена на основании материалов совещания Межфракционного депутатского объединения "Наука и высокие технологии" совместно с Комитетом по образованию и науке, Комитетом по промышленности, строительству и наукоемким технологиям и Комитетом по энергетике, транспорту и связи на тему: "Нанотехнологии — проблемы развития и подготовки кадров" в здании Государственной Думы 26 октября 2004 г. под председательством лауреата Нобелевской премии академика Ж. И. Алферова.

большим массивом частиц, путь к созданию пленочных и других (в том числе трехмерных) материалов, а также материалов, в которых нуждаются новые области и техники, такие как микроэлектроника. Здесь можно создать исключительно наногетерогенную структуру, на основе которой можно получить плоские электронные эмиттеры.

Примеры тому, особенно за рубежом, многочисленны. Но за рубежом для рассматриваемых нами сегодня целей имеются современная техника и прекрасное материальное обеспечение.

Необходимо на самом высоком уровне принимать самые кардинальные меры, в частности по поддержке нанонауки, нанотехнологий, в том числе по формированию кадров молодых специалистов, которые вслед за нами приступят к созданию новой российской науки и ее передового отряда нанонауки.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 621.382

В. М. Школьников, д-р техн. наук, проф., А. Е. Фомичев*, С. А. Жукова**, канд. техн. наук, А. А. Жуков**, д-р техн. наук, Ю. С. Четверов***, канд. техн. наук *Московский Авиационный институт (Государственный Технический университет), ** Московский Авиационно-технологический институт — РГТУ им. К. Э. Циолковского, ***ОАО "ЦНИИ "Циклон", Москва E-mail: svetlzhukova@yandex.ru

ТЕСТОВАЯ ПЛАТА МНОГОКРИСТАЛЬНЫХ МИКРОМОДУЛЕЙ СБИС В СИСТЕМАХ АВИОНИКИ

Разработана топология тестовой платы с повышенной плотностью монтажа для оценки электрических и физических параметров тонкопленочной разводки многоуровневых коммутационно-преобразующих устройств для многокристальных модулей. Предложена технология изготовления и оценены характеристики многослойной структуры на основе металлизации "ванадий алюминий" с полиимидной межслойной изоляцией.

Основной тенденцией в развитии РЭА систем авионики остается дальнейшая миниатюризация при одновременном увеличении функциональной сложности, быстродействия, помехозащищенности, надежности и снижении стоимости, массогабаритных и мощностных характеристик за счет применения СБИС.

Решением проблемы применения многовыводных СБИС в РЭА является создание многоуровневых коммутационно-преобразующих устройств (МКПУ) для многокристальных модулей (МКМ) с высокой разрешающей способностью монтажной зоны, приближенной к разрешающей способности коммутации кристаллов СБИС [1—3]. В настоящее время эти устройства МКМ изготовляют по толстопленочной или тонкопленочной технологии. При разработке МКПУ МКМ необходимо решить задачи, связанные с выбором материалов диэлектриков и проводников, методов их формирования и обработок, а также с определением оптимальных геометрических размеров элементов структуры (размера и формы контактных отверстий, ширины проводников, толщины слоев коммутации и межслойной изоляции и др.).

Для обоснованного подхода к решению этих задач необходима тестовая плата, позволяющая оценивать характеристики многослойной формируемой структуры для дальнейшего применения полученных результатов при изготовлении МКПУ МКМ.

Целью настоящей работы являлась разработка тестовой платы МКПУ МКМ с повышенной плотностью монтажа — многослойной структуры для оценки электрических и физических параметров многоуровневой разводки.

Конструкция тестовой платы МКПУ МКМ

Нами предложена конструкция тестовой платы МКПУ МКМ, схема которой изображена на рис. 1.

Структуры для исследования переходных сопротивлений между слоями металлизации представляют собой прямоугольные проводники одинаковой ширины, сформированные на различных уровнях и имеющие переходные межслойные контакты.



Рис. 1. Схема тестовой платы многокристального модуля

Таблица 1

Назначение контактных площадок платы МКПУ МКМ, используемых для измерений сопротивления проводников (номера площадок соответствуют обозначениям на рис. 1)

тактных пло- щадок	Назначение					
1-2	Измерение сопротивления проводника первого слоя металлизации					
3-4, 9-10	Измерение сопротивления проводника, содержащего переходные меж- слойные контакты между первым и вторым слоями металлизации					
5-6, 11-12	Измерение сопротивления проводника, содержащего переходные межслойные контакты между первым, вторым и третьим слоями металлизации					
7-8, 13-14	Измерение сопротивления проводника, содержащего переходные межслойные контакты между первым, вторым, третьим и четвертым слоями металлизации					
15-16	Измерение сопротивления меандра первого слоя металлизации (ши- рина проводника составляет 100 мкм, расстояние между проводни- ками 200 мкм)					
17-18	Измерение сопротивления меандра первого слоя металлизации (ши- рина проводника составляет 150 мкм, расстояние между проводни- ками 150 мкм)					
19-20, 20-21 и 19-21	Измерение сопротивления меандра второго слоя металлизации (ши- рина проводника составляет 100 мкм, расстояние между проводни- ками 200 мкм)					
22-23	Измерение сопротивления меандра третьего слоя металлизации (ши- рина проводника составляет 150 мкм, расстояние между проводни- ками 150 мкм)					
24-25	Измерение сопротивления меандра четвертого слоя металлизации (ширина проводника составляет 150 мкм, расстояние между провод- никами 150 мкм)					

Между контактными площадками 1 и 2 (рис. 1) сформирован проводник на основе первого слоя металлизации. Переходные сопротивления между первым и последующими слоями металлизации вычисляются по соответствующим значениям сопротивления проводников, содержащих переходные межслойные контакты, и значениям сопротивления проводника на основе первого слоя металлизации. Назначение контактных площадок, используемых для измерений сопротивления проводников, представлено в табл. 1 (номера площадок соответствуют обозначениям на рис. 1).

Для формирования переходных межслойных контактов предусмотрены контактные окна различной геометрической формы. Контактные окна первого типа выполнены в виде прямоугольника размером 25 × 10 мкм. Такие окна присутствуют в структурах проводников, сформированных между контактными площадками 3 и 4, 5 и 6, 7 и 8 (рис. 1). Контактные окна второго типа представляют собой три одинаковых прямоугольника размером 7×10 мкм. На их основе формируют переходные межслойные контакты проводников между площадками 9 и 10, 11 и 12, 13 и 14 (рис. 1). Схема межслойного соединения проводников представлена на рис. 2.

Погонное сопротивление проводников каждого слоя металлизации можно определить по измерениям полного сопротивления сформированных на тестовой плате меандров с различными шириной проводников и расстоянием между ними. Назначение контактных площадок, используемых для измерений сопротивления меандров, представлено в табл. 1 (номера площадок соответствуют обозначениям на рис. 1).

Меандры второго, третьего и четвертого слоев металлизации расположены относительно ме-

Harrana waw

андров первого слоя металлизации, образуя пересечения проводников каждой пары слоев металлизации в плоскости подложки. Пересечения проводников представляют собой плоские конденсаторы, обкладками которых являются проводники квадратной формы с размером стороны квадрата, соответствующей ширине проводников. Расстояния между обкладками конденсаторов соответствуют толщине первого, суммарной толщине первого и второго, первого, второго и третьего слоев межслойной изоляции.

Удельную погонную паразитную емкость проводников, а также диэлектрические характеристики межслойной изоляции можно рассчитать по измеренным значениям емкости между меандрами, учитывая площадь и число квадратных конденсаторов. Назначение контактных площадок, используемых для измерений полных межслойных емкостей, представлено в табл. 2 (номера площадок соответствуют обозначениям на рис. 1).

Для обеспечения воспроизводимости получения контакта проводников с контактными площадками выполняется последовательное межслойное соединение проводников в области контактных площадок, аналогичное схеме, представленной на рис. 2.

Схемы структур для исследования сварных соединений представлены на рис. 3. После выполнения процесса сварки проводят оценку наличия разрушения диэлектрического слоя.

Топология позволяет изготавливать и исследовать структуры с плотностью коммутации до 17 линий/мм.

Технология изготовления многоуровневой разводки

Нами были изготовлены образцы многоуровневой разводки по разработанной топологии тес-



Рис. 2. Схема межслойного соединения проводников:

a — межслойный контакт между первым и вторым слоями металлизации; δ — межслойный контакт между первым, вторым и третьим слоями металлизации; e — межслойный контакт между первым, вторым, третьим и четвертым слоями металлизации

Таблица 2

Назначение контактных площадок платы МКПУ МКМ, используемых для измерений емкости между слоями металлизации

Номера контактных пло- щадок	Назначение				
15-19, 15-20, 15-21, 16-19, 16-20, 16-21	Измерение емкости между первым и вторым слоями металлиза- ции (толщина диэлектрика соответствует толщине первого слоя межслойной изоляции)				
17-22, 17-23,18-22, 18-23	Измерение емкости между первым и третьим слоями металли- зации (толщина диэлектрика соответствует суммарной толщине первого и второго слоя межслойной изоляции)				
17-24, 17-25, 18-24, 18-25	Измерение емкости между первым и четвертым слоями металли- зации (толщина диэлектрика соответствует суммарной толщине первого, второго и третьего слоя межслойной изоляции)				



Рис. 3. Схемы структур для исследования сварных соединений:

a — ко второму слою металлизации; δ — к третьему слою металлизации; s — к четвертому слою металлизации (крупными стрелками обозначены места сварки, тонкими — места контактов для дальнейшей оценки сварных соединений; номера позиций соответствуют обозначениям на рис. 1)

товой платы МКПУ МКМ. В качестве проводников использовали двухслойную систему металлизации "ванадий — алюминий", а в качестве межслойного диэлектрика — тонкие полиимидные покрытия. Материал металлизации выбирали исходя из требований обеспечения надежной адгезии между слоями, предотвращения коррозии и диффузии металла, а также его дешевизны. Технология изготовления многоуровневой разводки заключалась в многократном формировании топологического рисунка в последовательно сформированных слоях материала проводников (четыре слоя) и межслойного диэлектрика (четыре слоя).

Слои металлизации представляли собой сформированные методом фотолитографии топологические рисунки в напыленном термовакуумным методом двухслойном покрытии ванадия и алюминия. Суммарная толщина металлизации каждого слоя составляла $1 \pm 0,15$ мкм.

В качестве межслойных диэлектриков использовали полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-оксидианилина, а также дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира резорцина. Диэлектрические покрытия толщиной 1 ± 0,3 мкм изготовляли центрифугированием растворов с последующей двухстадийной термоимидизацией. Режимы формирования покрытий аналогичны используемым в работе [4].

Для получения рельефа в проводниковом материале применяли контактную фотолитографию с использованием позитивного фоторезиста. Травление системы "ванадий — алюминий" осуществляли жидкостным методом с помощью кислотных травителей.

Топологический рельеф в диэлектрических слоях формировали плазмохимическим травлением через сформированную на поверхности полиимида ванадиевую маску. Ванадиевую маску изготовляли с помощью фотолитографии и жидкостного травления, напыление ванадия толщиной порядка 0,2 мкм осуществляли термовакуумным методом. После плазмохимического травления полиимида вспомогательную маску ванадия удаляли в разбавленном растворе перекиси водорода.

Оценка характеристик многоуровневой разводки с помощью тестовой платы МКПУ МКМ

Измерение сопротивления проводников, емкости конденсаторов и задержки распространения сигнала выполняли с помощью прецизионного анализатора параметров полупроводниковых структур Hewlett Packard 4156. Усилие разрыва сварочных соединений для исследований характеристик сварки проводили с помощью установки Dage Series 4000 Bondtester на основании 11 измерений.

Средние удельные межслойные емкости на частоте 1 МГц на пересечении двух слоев проводников при толщине полиимида 1 мкм составляли около 0,2 пФ/см при ширине проводников 150 мкм, тогда как аналогичные структуры с многокомпонентным диэлектриком SiO₂—Al₂O₃—BaO—B₂O₃ толщиной 1,5 мкм обеспечивает паразитную емкость пересечений 0,5 пФ при ширине проводников 50-100 мкм [5]. Диэлектрическая проницаемость полиимидных межизоляционных покрытий составляла приблизительно 3,4, что соответствовало ранее полученным данным [4]. Среднее погонное сопротивление проводников структуры составило 2,34 Ом/см. Удельное значение задержки распространения сигнала для проводников каждого слоя составило 1,65-2,50 нс/см, переходные сопротивления — приблизительно 1,3-1,5 Ом (при площади контакта 250—300 мкм²). Значение полученных переходных сопротивлений оказалось сравнимым с известными данными:

Характеристики тестовых плат многокристального модуля

Таблица 🕄	3
-----------	---

Априктеристики тестових илит многокристильного модуля							
Характеристика	Полученные значе- ния характеристик	Известные значения	Источник литературы				
Минимальная площадь контакта, мкм ²	250	2500	[6]				
Плотность коммутации, линий/мм	17	6—10	[1-3, 7]				
Удельная погонная паразитная емкость проводников, пФ/см	0,2	0,5	[6, 7]				
Среднее погонное сопротивление проводников, Ом/см	2,34	0,01	[7]				
Задержка распространения сигнала, нс/см	1,65-2,50	0,2	[7]				
Толщина полиимида, мкм	1-1,2	6—10	[6]				
Толщина металлизации, мкм	1-1,2	5—6	[6]				
Усилие разрыва сварочных соединений, мН	64,82	12-18	[6]				
Минимальная ширина проводников, мкм	31	40	[8]				

в работе [6] структуры имели переходные сопротивления 0,15—0,2 Ом при площади контакта 2500 мкм².

Результаты измерения усилия разрыва сварочных соединений показали, что среднее усилие разрыва составляло 64,82 мН. Для сравнения были проведены измерения сварки на алюминиевой пластине. Среднее усилие разрыва при этом составляло 80,54 мН. Таким образом, результаты измерений усилия разрыва сварочных соединений с тестовыми элементами удовлетворительны и соизмеримы с характеристиками сварки на пластине с напыленным алюминием.

На рис. 4 (см. четвертую сторону обложки) представлены микрофотографии, полученные с помощью оптического микроскопа Ахіоscop 2, фрагментов тестовой платы с проводниками для исследований диэлектрических слоев и контроля емкости между слоями металлизации после формирования четвертого слоя металлизации.

Обобщенные результаты исследования характеристик изготовленных образцов тестовой платы и сравнение их со значениями для аналогичных структур из литературных источников представлены в табл. 3. Сравнительный анализ данных табл. 3 показал, что выбор топологии тестовой платы оптимален с точки зрения площади контактов, ширины проводников и плотности коммутации. Полученные характеристики образцов (среднее погонное сопротивление проводников и задержка распространения сигнала) для системы металлизации "ванадий — алюминий" по абсолютным значениям оказалось больше, чем в опубликованных данных, что обусловлено свойствами материала металлизации. Улучшение этих характеристик возможно при использовании других материалов проводников, например меди [7]. Удельная погонная паразитная емкость проводников тестовой платы МКМ при использовании тонких полиимидных диэлектрических слоев оказалась в 2,5 раза меньше, чем в опубликованных ранее работах [6, 7].

* * *

Таким образом, разработана конструкция многоуровневой тестовой платы МКПУ МКМ с плотностью коммутации 17 линий/мм и площадью контактов 250 мкм². Предложенная конструкция позволяет оценивать переходные сопротивления между слоями металлизации, характеристики диэлектрических слоев и характеристики сварных соединений, а также контролировать емкости между слоями металлизации. По разработанной топологии и предложенной технологии формирования многоуровневой разводки были изготовлены экспериментальные образцы со следующими характеристиками: удельная межслойная емкость на частоте 1 МГц (на пересечении двух слоев проводников при толщине полиимида 1 мкм) — приблизительно 0,2 пФ/см, толщина слоя диэлектрика и металлизации приблизительно 1 мкм.

Предложенная технология совместима с базовыми технологическими процессами изготовления полупроводниковых интегральных микросхем и может служить для изготовления многоуровневых коммутационных преобразующих устройств.

Список литературы

1. Seyama K., Yamada H., Yamamoto H. Multichip module having chips mounted on upper and under surfaces of a thin film closing an opening formed in a rigid substrate. Fujitsu Limited. Japan. 2004. Patent N US 6, 693, 362.

2. **Nishino Y.** Multichip module and multichip shutdown method. Frommer Lawrence & Haug LLP. Japan. 2004. USA Patent Application 20040094844.

3. **Jasnji N.** Multichip module and multichip shutdown method. Japan. 2004. USA Patent Application US 2004/0094-844 A1.

4. Жукова С. А., Жуков А. А., Драчев А. И. Влияние обработки в плазме ВЧ-разряда тонких полиимидных пленок на диффузию воды // Химия высоких энергий. 2000. Т. 39. № 3. С. 192—195.

5. Корж И. А., Столетов И. С., Перелыгин И. З., Дорохина Г. С. Новая технология многоуровневых гибридных интегральных схем // Тез. докл. Третьей всесоюзной НТК "Состояние и перспективы развития гибридной технологии и гибридных интегральных схем в приборостроении" (Ярославль, 4—6 июня 1991 г.). 1991. С. 105—106.

6. Зимрутян А. В. Коммутационная плата для автоматизированного монтажа бескорпусных элементов // Тез. докл. Третьей всесоюзной научно-технической конференции "Состояние и перспективы развития гибридной технологии и гибридных интегральных схем в приборостроении" (Ярославль, 1991). 1991. С. 77.

7. **Грушевский А. М.** Сборка и монтаж многокристальных микромодулей / Под ред. Л. А. Коледова. М.: МИЭТ, 2003. 195 с.

8. Многокристальные модули. Научно-исследовательский институт технологии и автоматизации производства. 2004. http://users.compnet.ru/niitap/ mm.html. УДК 546.34.882.4.535.361

Н. В. Сидоров, д-р физ.-мат. наук, П. Г. Чуфырев, М. Н. Палатников, канд. хим. наук, В. Т. Калинников, акад. РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты, Академгородок E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

ДЕФЕКТЫ, ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

По спектрам комбинационного рассеяния исследовано упорядочение структурных единиц в катионной подрешетке и фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития разного состава — номинально чистых с разным отношением Li/Nb и легированных нефоторефрактивными катионами Mg²⁺, Gd³⁺, Y³⁺. Показано, что при малых концентрациях катионов фоторефрактивный эффект в значительной степени определяется упорядочением структурных единиц катионной подрешетки. Впервые обнаружено, что интенсивность линии, соответствующей мостиковым валентным колебаниям атомов кислорода в октаэдрах NbO₆, чувствительна к дипольному упорядочению катионной подрешетки кристалла.

Сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные характеристики кристалла ниобата лития (LiNbO₃) в значительной степени определяются состоянием его катионной подрешетки: дефектами структуры, уровнем легирований, особенностями упорядочения структурных единиц, комплексообразованием в ней, а также состоянием электронной подрешетки кристалла [1-4]. Наличие дефектов электронной подрешетки приводит к тому, что под действием лазерного излучения в кристалле ниобата лития происходит обратимое фотоиндуцированное изменение показателей преломления. Это явление получило название "фоторефрактивный эффект", или "эффект оптического искажения" ("optical damage") [1, 2]. Преобладающим механизмом фоторефракции в ниобате лития является фотовольтаический [2]. Поэтому фоторефрактивные свойства кристалла в значительной степени определяются наличием в структуре фотовольтаически активных примесей, например, фоторефрактивных катионов с переменной валентностью.

Наличие эффекта фоторефракции существенно сдерживает использование этого уникального кристалла в оптике, например, в качестве преобразователей частоты, электрооптических модуляторов и т. д. [1—4]. Заметное уменьшение фоторефрактивного эффекта обычно достигается путем сильного легирования (до 6 мас. %) кристалла нефоторефрактивными примесными катионами (Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{2+} , Sc^{3+} и др.), которые, в отличие от фоторефрактивных катионов (Fe, Cu, Mn, Ni и др.), под действием света не изменяют своего зарядового состояния в кристаллической структуре [1—4].

В последние годы благодаря появлению новых подходов к выращиванию высокосовершенных монокристаллов с составом, близким к стехиометрическому (R = Li/Nb = 1), обнаружилось заметное влияние на фоторефрактивные свойства как собственных дефектов структуры, так и малых количеств (на уровне десятых долей мас. %) нефоторефрактивных примесных катионов [2]. Это направление исследований, которое включает создание кристаллов с повышенным содержанием лития, обладающих высокосовершенной катионной подрешеткой, а также изучение тонких особенностей строения катионной подрешетки кажется нам особенно важным для решения задачи большой практической значимости — получения совершенных монокристаллов ниобата лития с улучшенными характеристиками и в, частности, кристаллов с пониженным эффектом фоторефракции для различных оптических приложений.

В данной работе фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития разного состава (в том числе при сравнительно слабом легировании нефоторефрактивными катионами) исследован по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). При возбуждении КРС лазерным излучением в месте прохождения луча происходят пространственный перенос фотоиндуцированных носителей и их последующий захват на глубокие уровни с образованием поля пространственного заряда. Появление этого поля приводит к изменению показателей преломления кристалла (фоторефрактивного эффекта) за счет линейного электрооптического эффекта [2]. В КРС эффект фоторефракции проявляется в появлении в спектре линий, запрещенных для данной геометрии рассеяния [5–10], причем интенсивность "запрещенных" линий возрастает со временем по мере нарастания оптического искажения. Были изучены:

- спектры номинально чистых монокристаллов конгруэнтного (R = 0,946) и стехиометрического составов (R = 1), выращенных двумя способами (из расплава с избытком Li₂O и из расплава стехиометрического состава с добавлением K₂O);
- спектры КРС монокристаллов конгруэнтного состава, легированных нефоторефрактивными примесями: LiNbO₃ : Gd ($C_{Gd} = 0,002$ и 0,44 мас. %), LiNbO₃ : Y ($C_Y = 0,24$ и 0,46);

 спектры стехиометрического состава LiNbO₃ : Gd (C_{Gd} = 0,001 мас. %).

Ранее для изучения проявления фоторефрактивного эффекта в спектре КРС обычно использовались наиболее интенсивные линии спектра [2,5—13]. Как правило, это были линии, отвечающие полносимметричным (A_1) колебаниям ионов. В данной работе впервые фоторефрактивный эффект исследован по поведению основных параметров сравнительно малоинтенсивных линий, отвечающих колебаниям Е-типа симметрии, основные параметры которых более чувствительны к дефектной структуре кристалла. Интерпретация таких линий в спектре КРС ниобата лития существенно затруднена, и в литературе их отнесение к колебаниям определенных типов симметрии противоречиво [2,11-14]. Есть основания полагать, что происхождение этих линий обусловлено дефектами катионной подрешетки. Эксперименты по КРС на малоинтенсивных линиях стали возможными благодаря появлению мощной вычислительной техники и совершенных программ разделения контуров сложных спектральных линий, позволяющих получить корректную информацию об их параметрах.

Методика эксперимента

Спектры КРС и фоторефракция возбуждались одновременно одним и тем же лазерным излучением. Использовался ионный Ar⁺-лазер ILM-120 с линией генерации $\lambda_0 = 514,5$ и мощностью около 0,2 Вт. Спектры регистрировались спектрометром Ramanor U-1000 производства фирмы Жобен-Ивон (Франция) при комнатной температуре. Поскольку в спектрах фоторефрактивных кристаллов возможны временные изменения [1-3, 5-9], то регистрация спектров осуществлялась примерно через один час после начала облучения образца лазерным излучением, когда эти изменения становятся практически равными нулю. Для определения основных параметров спектральных линий (частоты v, пиковой I_0 и интегральной I_M интенсивностей, ширины S и формы т линий) спектры были обработаны по программе разделения контуров Bomem Grames/386 im Version 2.03. Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линии ± 1 см⁻¹, ± 2 см⁻¹ и 5 % соответственно.

Монокристаллы для исследований спектров КРС вырезались в виде параллелепипедов размерами ≈7 × 6 × 5 мм с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Методики выращивания номинально чистых и легированных монокристаллов из расплавов конгруэнтного состава и подготовки образцов для исследований описаны в работах [11, 12, 15—17]. Тем не менее, есть необходимость пояснить некоторые

особенности, имеющие непосредственное отношение к кристаллам, исследованным в данной работе. Выращивание монокристаллов стехиометрического состава вследствие особенностей фазовой диаграммы ниобата лития представляет собой достаточно сложную техническую задачу [1, 2, 4]. Область гомогенности LiNbO₃ (согласно фазовой диаграмме системы Li2O-Nb2O5, простирающейся от 44,5 до 50,5 моль. % Li2O при температуре 1460 К [1]), свидетельствует о том, что конгруэнтный состав (48,6 моль. % Li₂O) не соответствует стехиометрическому соотношению составных компонентов этого соединения. Только в единственной (дистектической) точке, отвечающей указанному составу с максимальной температурой плавления, составы расплава и выращенного из него кристалла идентичны.

Кристаллы стехиометрического состава, не отличающегося отмеченной особенностью и являющегося всего лишь одним из составов твердого раствора, в пределах области гомогенности могут быть выращены из расплава, содержащего ~58 моль. % Li₂O, т. е. фактически из раствора в расплаве, в котором растворителем является избыток Li₂O [1, 4, 11].

Значительное различие в составах расплава и кристалла обусловливает необходимость существенного (на несколько порядков) уменьшения скорости (V) выращивания по сравнению с конгруэнтными кристаллами для подавления концентрационного переохлаждения, приводящего к заметным изменениям состава кристалла на различных стадиях процесса. Как отмечалось в [18], даже при очень малой скорости вытягивания (гораздо меньше V < 0,1 мм/ч) из 200 г расплава может быть выращен кристалл диаметром 10 мм и длиной всего 4 мм с однородностью по Δn (*n* — показатель преломления), сравнимой с таковой для конгруэнтных кристаллов ($\Delta n \approx (2-5)10^5$ см⁻¹), выращиваемых обычно при $V = 3 \div 5$ мм/ч и более для таких диаметров.

В этой связи несомненный интерес представляет выращивание кристаллов ниобата лития из расплава конгруэнтного или стехиометрического (48,6 и 50,0 моль. % Li₂O, соответственно) составов в присутствии щелочного растворителя (флюса) примеси K₂O. О получении кристаллов LiNbO₃, близких по составу к стехиометрическому, из расплавов конгруэнтного состава, содержащих 3,5-6 % мас. К₂О, сообщалось в [15]. Как и в предыдущем случае, это типичный раствор-расплавный процесс, однако предложенный растворитель оказался уникальным с точки зрения возможности получения достаточно крупных (не уступающих по однородности конгруэнтным кристаллам) кристаллов стехиометрического или очень близкого к нему составов модифицированным методом Чохральского из раствора в расплаве ("top seeded solution growth") [1, 15].

Об уникальности К₂О, отличающей его от других растворителей, свидетельствуют, например, такие факты, как почти одинаковые кривые ликвидуса для расплавов LiNbO3 с концентрациями Li2O от 48,6 до 58,0 моль. % и конгруэнтных расплавов с концентрациями К₂О в пределах 0-6 мас. % и, что особенно важно, совпадение температур плавления расплавов с 58 моль. % Li₂O и 6 мас. % K₂O [16], из которых выращивались стехиометрические или очень близкие к таковым стехиометрические кристаллы, исследованные в настоящей работе. Если учесть, к тому же, что 6 мас. % К₂О составляют в пересчете около 9,3 моль. %, то приведенные выше совпадения оказываются не случайными, поскольку в этом случае мы имеем почти 58 %ное суммарное содержание в расплаве родственных щелочных компонентов (48,6 мол. % Li₂O + + 9,3 моль. % K₂O = 57,9 мол. %), определяющее, на наш взгляд, химическую природу и структуру расплава. Отсутствие же калия в кристаллах становится очевидным из сравнения ионных радиусов Li⁺ и K⁺ (0,68 и 1,38 Å, соответственно),

поскольку при столь значительном (более чем в 2 раза) различии ионных радиусов изоморфное замещение родственных элементов щелочной группы (лития калием) в катионной подрешетке кристалла представляется маловероятным. Действительно, согласно результатам атомноабсорбционного анализа, содержание калия в исследованных в данной работе кристаллах LiNbO₃, выращенных из конгруэнтных расплавов с различной концентрацией K₂O (1,0-6,0 мас. %), не превышало 10^{-2} - 10^{-3} мас. %. Принадлежность этих кристаллов к указанным составам подтверждают измерения температуры 90°-ного синхронизма (при генерации второй гармоники (ГВГ) на YAG : Nb³⁺, $\lambda = 1,06$ мкм (191,3 °C)), температуры стирания наведенной оптической неоднородности (110 °C), параметров решетки (a = b = 5,1500 и 5,1484; c == 13,8632 и 13,8591) соответственно для конгруэнтного и стехиометрического составов, а также результаты химического и атомно-абсорбционного анализов [15]. Позднее эти данные были подтверждены и дополнены новыми результатами атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного и электронно-микроскопического анализов, ЭПР и ЯМР и измерений параметров решетки [17, 19-21].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены фрагменты спектров КРС кристаллов разного состава в геометрии рассеяния Y(ZX)Z и X(ZZ)Y. На рисунках видно, что спектры заметно отличаются друг от друга. При этом отличия носят принципиальный характер и, на наш взгляд, определяются достаточно тонкими особенностями упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке ниобата лития. Ожидалось, что эффект фоторефракции будет минимальным в кристаллах стехиометрического состава, как обладающих наиболее высокоупорядоченной катионной подрешеткой. Однако выполненные нами эксперименты показывают, что в номинально чистых высокоупорядоченных кристаллах ниобата лития стехиометрического состава эффект фоторефракции выше, чем в кристаллах конгруэнтного состава. Это отчетливо видно на рис. 1, на котором представлены спектры в низкочастотной области и области колебаний кислородных октаэдров в NbO₆. Согласно литературным данным и тензору КРС [2, 12, 22], в этих областях спектра в отсутствии фоторефрактивного эффекта должны прояв-



Рис. 1 Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития различного состава:

a - в низкочастотной области; $\delta - в$ области колебаний кислородных октаэдров NbO₆; $1 - \text{LiNbO}_3$ стех.; $2 - \text{LiNbO}_3$ стех.: Gd(0,001 %); $3 - \text{LiNbO}_3$ стех. (K₂O); $4 - \text{LiNbO}_3$ конг.; $5 - \text{LiNbO}_3$ конг.: (K₂O); $6 - \text{LiNbO}_3$ конг.: Gd(0,002 %); $7 - \text{LiNbO}_3$ конг.: Gd(0,44 %); $8 - \text{LiNbO}_3$ конг.: Y(0,24 %), Mg (0,63); $9 - \text{LiNbO}_3$ конг.: Y(0,46 %)



Рис. 2 Фрагменты спектра КРС монокристаллов ниобата лития разного состава в области двухчастичных состояний акустических фононов и полносимметричных колебаний катионов в октаэдре NbO₆:

 $1 - \text{LiNbO}_3$ стех.; $2 - \text{LiNbO}_3$ стех. (6 % K₂O); $3 - \text{LiNbO}_3$ стех. (5 % K₂O); $4 - \text{LiNbO}_3$ конг

ляться только линии с частотами ≈ 150 и ≈ 580 см⁻¹, соответствующие E(TO) фононам. Однако из-за наличия эффекта фоторефракции в геометрии рассеяния *Y*(*ZX*)*Z* дополнительно проявляются линии с частотами ≈ 172 , 605 см⁻¹, соответствующие запрещенным A₁(TO) фононам (см. рис. 1).

На рис. 1 видно также, что интенсивности "запрещенных" линий (а следовательно, и фоторефрактивный эффект) изменяются при изменении состава кристалла. В спектрах номинально чистых и легированных малыми количествами Gd³⁺ кристаллов стехиометрического состава, выращенных из расплава с существенным избытком Li₂O (кривые 1 и 2 соответственно), интенсивность "запрещенных" линий выше, чем интенсивность аналогичных линий в спектрах кристаллов, выращенных из расплава стехиометрического состава с добавкой K_2O (кривые 3), а также в спектрах кристаллов конгруэнтного состава (кривые 4). Необходимо отметить и то, что для вполне определенной области концентраций легирующих примесей (там, где наблюдается упорядочение структурных единиц катионной подрешетки [2, 12, 13]) в спектрах кристаллов конгруэнтного состава интенсивность "запрещенных" линий (кривые 6, 8) и соответственно фоторефрактивный эффект существенно ниже, чем в спектре номинально чистых кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов. При дальнейшем увеличении концентрации легирующих примесей в кристаллах конгруэнтного состава (>0,4 мас. %) происходит уширение и увеличение интенсивности "запрещенных" линий (кривые 7, 9) вследствие возрастания фоторефрактивного эффекта, а также уширение всех остальных линий спектра, очевидно, вследствие разупорядочения катионной подрешетки легирующими примесями.

Из полученных экспериментальных данных видно также, что фоторефрактивный эффект в кристаллах стехиометрического и конгруэнтного составов, выращенных обычным способом и с добавлением в расплав K_2O , имеет различное значение. Судя по различию в интенсивностях "запрещенных" линий в спектре КРС (см. рис. 1), фоторефракция в конгруэнтном и стехиометрическом кристаллах, выращенных без добавления в расплав K_2O , примерно в 1,5—3 раза выше, чем в аналогичных кристаллах, выращенных с добавкой K_2O .

Известно, что к тонким особенностям упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла ниобата лития чрезвычайно чувствительны спектры КРС второго порядка [2, 14]. В частности, в спектре кристалла стехиометрического состава высокой степени структурного совершенства равна нулю интенсивность линии с частотой 120 см⁻¹, возможно соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [2, 14]. Линия с частотой 120 см⁻¹ относится к числу наименее интенсивных линий спектра КРС ниобата лития. Ее интенсивность почти на два порядка ниже интенсивности наиболее интенсивных линий спектра КРС. Малейшее отклонение состава кристалла от стехиометрии (на уровне тысячных долей мас. %) приводит к появлению этой малоинтенсивной линии в спектре, причем с увеличением этого отклонения ее интенсивность возрастает [2].

На рис. 2 показаны фрагменты спектров КРС кристаллов разного состава в геометрии рассеяния X(ZZ) Y в области 50—300 см⁻¹. На рис. 2 (встав-ка) видно, что интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} равна нулю в спектре стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства, незначительно возрастает в кристаллах стехиометрического состава, выращенных с добавлением К₂О и существенно выше в спектре кристаллов конгруэнтного состава. Таким образом, в спектре кристаллов ниобата лития, выращенных с добавлением в расплав К2О, присутствует линия с частотой 120 см⁻¹ и ее интенсивность возрастает с увеличением разупорядочения катионной подрешетки кристалла. О возрастании разупорядочения свидетельствует также увеличение ширины наиболее интенсивных линий спектра с частотой 254 и 274 см^{-1} (рис. 2), относящихся к полносимметричным (А₁(ТО)) колебаниям катионов лития и ниобия вдоль полярной оси.

При легировании кристалла ниобата лития или изменении его стехиометрии изменяется не только упорядочение структурных единиц в катионной подрешетке, но и дипольный момент кислородных октаэдров BO_6 , а следовательно, и их поляризуемость. К подобным изменениям должна быть чувствительна интенсивность линии, соответствующей мостиковым валентным колебаниям (MBK) атомов кислорода октаэдрического аниона BO_6 (где B_1 и B_2 — основные (Li⁺, Nb⁵⁺) или примесные катионы). Это колебание активно в спектре КРС нецентросимметричных кислородных октаэдров и запрещено в спектре центросимметричных (идеальных) октаэдров [23].

На рис. 3 показана трансформация формы линии, соответствующей МВК атомов кислорода В₁-О-В₂, при изменении состава кристалла. На рисунке видно, что линия имеет сложный контур. Анализ по программе разделения контуров показывает, что в спектрах кристаллов со сравнительно упорядоченной катионной подрешеткой, например, в спектрах номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также в спектрах кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно малыми количествами ионов Gd^{3+} , Y^{3+} , в области МВК В1-О-В2 наблюдается только одна линия (кривые 1, 2, 4-6, 8). Причем эта линия наиболее узкая для кристаллов стехиометрического состава, как наиболее высокоупорядоченных.

В спектре кристаллов ниобата лития стехиометрического состава, легированного Gd³⁺, а также в спектре кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно большими количествами



Рис. 3 Фрагмент спектра КРС монокристаллов ниобата лития различного состава в области мостиковых валентных колебаний атомов кислорода октаэдров NbO₆:

 $1 - \text{LiNbO}_3 \text{ стех.}; 2 - \text{LiNbO}_3 \text{ стех.}: Gd(0,001 %); 3 - \text{LiNbO}_3 \text{ стех.} (K_2O); 4 - \text{LiNbO}_3 \text{ конг.}; 5 - \text{LiNbO}_3 \text{ конг.} (K_2O); 6 - \text{LiNbO}_3 \text{ конг.}: Gd(0,002 %); 7 - \text{LiNbO}_3 \text{ конг.}: Gd(0,44 %); 8 - \text{LiNbO}_3 \text{ конг.}: Y(0,24 %): Mg(0,63); 9 - \text{LiNbO}_3: \text{ конг.}: Y(0,46 %)$

 Gd^{3+} и Y³⁺, в области MBK атомов кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами 875 и ≈900 см⁻¹ (кривые 3, 7, 9). На рис. 3 линия с частотой 900 см⁻¹ выделена штриховой линией.

Таким образом, номинально чистые кристаллы ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов можно рассматривать как одномодовые кристаллы. Важно отметить, что одномодовое поведение легированных кристаллов ниобата лития проявляется именно при тех малых концентрациях легирующих добавок, которые оказывают упорядочивающее воздействие на катионную подрешетку конгруэнтного кристалла, уменьшая эффект фоторефракции [2, 13]. Таким образом, упорядочивая катионную подрешетку кристалла ниобата лития малыми концентрациями нефоторефрактивных катионов (на уровне сотых и тысячных долей мас. %), можно уменьшать его фоторефрактивные свойства. Ранее уменьшение фоторефрактивных свойств наблюдалось только при сильном (≈3-7 мол. %) легировании кристалла нефоторефрактивными катионами [2].

Таким образом, сравнение спектров КРС номинально чистых монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава, выращенных разными способами, показывает, что дефектность этих кристаллов и фоторефрактивные свойства в значительной степени определяются методом выращивания. В частности, из экспериментальных данных видно, что фоторефрактивный эффект в кристаллах стехиометрического состава, выращенных обычным способом из расплава с существенным избытком Li₂O и выращенных с добавлением в расплав К₂О, имеет разное значение. Этим различиям, на наш взгляд, можно дать качественное объяснение. В обоих случаях кристаллы имеют различный (в значительной степени случайный) состав малых количеств неконтролируемых примесей и дефектов. Различия в интенсивностях "запрещенных" линий (примерно в 1,5-3 раза) в спектрах КРС стехиометрического кристалла, выращенного без добавления в расплав К₂О, и аналогичного кристалла, выращенного с добавкой К₂О (см. рис. 1), свидетельствуют о тонких различиях упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке кристаллов. Возможно, эти различия обусловлены более высокой чистотой кристалла, выращенного с добавлением в расплав К₂О, приводящей к уменьшению содержания случайных катионов с изменяемой валентностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 03-03-32964 и 05-02-16224.

Список литературы

1. **Кузьминов Ю. С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с. 2. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003.

3. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Изд. МИСиС, 2000.

4. **Rauber A.** Chemistry and Physics of Lithium Niobate // Current Topic in Materials Sciance / Ed. Kaldis E. Amsterdam: North-Holland. 1978. Vol. 1. P. 481–601.

5. Семенов А. Е., Черкасов Е. В. Изучение проявления эффекта оптического повреждения в спектрах комбинационного рассеяния в кристаллах LiNbO₃ с примесями Fe²⁺, Fe³⁺ // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 10. С. 2600–2603.

Fe³⁺ // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 10. С. 2600—2603. 6. **Коротков П. А., Обуховский В. В., Дмитрик Г. Н.** и др. Влияние индуцированной фоторефракции на комбинационное рассеяние света в LiNbO₃ : Fe // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. № 3. С. 572—574.

7. Кострицкий С. М., Семенов А. Е., Филиппов И. В. Учет угловой дисперсии фононов при изучении фоторефракции в LiNbO₃ : Fe методом КРС // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. № 4. С. 759—761.

8. Дмитрик Г. Н., Коротков П. А., Радченко П. С. Проявление эффекта перекачки энергии в спектре комбинационного рассеяния света кристалла LiNbO₃ : Fe // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. № 6. С. 1355—1357.

9. Семенов А. Е., Филиппов И. В. Временные изменения спектров КР кристаллов LiNbO₃ : Fe // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. № 5. С. 833—835.

10. Кострицкий С. М., Канаев И. Ф., Малиновский В. К. и др. Светоиндуцированные давления и фотовольтаический эффект в кристаллах ниобата лития // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 9. С. 41—47.

11. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т. // Тр. третьей международной конференции "Кристаллы, рост, свойства, реальная структура, применение" (Александров). Изд. ВНИИСИМС. 1997. Т. 1. С. 349—374.

12. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Стефанович С. Ю., Калинников В. Т. Совершенство кристаллической структуры и особенности характера образования ниобата лития // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 903—910.

 Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A. The structural ordering and photorefraction in lithium niobate admixed crystals. // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 101–105.
 Surovtsev N. V., Pugachev A. M., Malinovsky V. K. et al.

14. Surovtsev N. V., Pugachev A. M., Malinovsky V. K. et al. Low-frequency Raman Spectra in LiNbO₃: Within and beyond the standard paradigm of ferroelectric dynamics // Phys. Rev. 2005. B72. P. 104303-1-104303-9.

15. Баласанян Р. Н., Вартанян Э. С., Габриелян В. Т., Казарян Л. М. // Способ выращивания кристаллов ниобата лития. А. с. № 845506 от 06.03.81 г., приоритет от 29.03.79. Открытая публикация формулы 27.02.2000.

16. Бирюкова И. В., Габриелян В. Т., Калинников В. Г., Макаров Д. В., Палатников М. Н. // Тез. IX Национальной конференции по росту кристаллов (Москва) 2000. 443 с. 17. Баласиян Г. Н., Габриэлян В. Т., Коканян Э. П. и др.

17. Баласиян Г. Н., Габриэлян В. Т., Коканян Э. П. и др. Состав и однородность кристаллов LiNbO₃ во взаимосвязи с условиями выращивания. Влияние электрического поля // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1540—1544.

18. Баласиян Г. Н., Полгар К., Эрден Ш. Контроль оптической неоднородности кристаллов ниобата лития и конгруэнтного состава расплава методами генерации второй гармоники // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 482—485.

19. Калинников В. Т., Палатников М. Н., Сидоров Н. В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии. Апатиты: Изд-во КПЦ РАН. 2005. 108 с.

20. Malovichko G. I., Grachev V. G., Yurchenko L. P. et al. Microstructure by Crystel Growth with Potassium Phys. stat. solidi(a). 1992. V. 133. P. K29.

21. Sangenta D., Rajpurkar M. K., Kothiyal G. P., Ghosh B. Growth of single crystals of LiNbO₃ and measurement of its Curie Temperature // Indian J. Phys. A. 1987. V. 61 \mathbb{N} 4. P. 373–376.

22. Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона и К. И. Петрова. М.: Мир, 1977.

23. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.

УДК 537.226.33

С. В. Павлов, канд. физ.-мат. наук, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

С помощью моделей композиционных материалов в приближении сплошной среды проведен анализ диэлектрической проницаемости композита полимер — сегнетоэлектрик в интервале температур, включающем точку фазового перехода сегнетоэлектрика. Сопоставление экспериментальных данных с моделями показало, что наилучшим приближением является модель Максвелла—Гарнетта. Анализ модели показал, что диэлектрические свойства композита определяются свойствами полимерной матрицы, которая экранирует диэлектрические свойства сегнетоэлектрического наполнителя.

1. Определение диэлектрической проницаемости композиционных материалов, когда известны диэлектрические проницаемости компонентов материала матрицы и наполнителя, является одной из актуальных задач современной физики композитов в прикладных исследованиях и как самостоятельная фундаментальная проблема.

Большой интерес представляет случай, когда наполнитель в определенном интервале температур обладает аномальными диэлектрическими свойствами, т. е. является сегнетоэлектриком или сегнетоэластиком. Возникает вопрос: как поведет себя сегнетоэлектрик в качестве наполнителя в композите, матрица которого не обладает аномальными диэлектрическими свойствами во всем исследуемом интервале температур?

2. В работе [1] исследованы диэлектрические свойства композита на основе полимера с сегнетоэлектрическим наполнителем — керамикой ниобата-цирконата-титаната свинца (НЦТС). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости є чистой керамики при температурах 50...250 °С имеют аномальное значение при температуре 175 °С, достигающее 7000 (рис. 1). В матрице чистом полимере значительных аномалий є в этом интервале температур не наблюдалось, за исключением небольшого роста при приближении к температурам 250...300 °С (рис. 2).

Диэлектрическая проницаемость композита керамика + полимер измерялась в работе [1] при 50...250 °С на частотах 1 кГц, 10 кГц и 1 МГц. Содержание наполнителя составляло 21, 40, 52 и 60 об. %. При этом по данным работы [1] значи-







Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости чистого полимера на частоте 1 МГц (по данным работы [1])



Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композита на частоте 1 МГц (по данным работы [1])

тельных аномалий диэлектрической проницаемости во всем измеряемом интервале температур, включая точку максимума є у чистой керамики, не наблюдалось (рис. 3).

Для возможного объяснения причины такого поведения є композита следует обратиться к теоретическим моделям, описывающим поведение диэлектрической проницаемости композиционных материалов.

3. В простых моделях композиционных материалов исходят из предположения, что частицы наполнителя в форме диэлектрических шаров или диэлектрических эллипсоидов равномерно распределены в материале матрицы. Диэлектрическая проницаемость композита определяется из уравнения Лапласа $\Delta \varphi = 0$ с диэлектрическими граничными условиями на границе матрица—наполнитель. Наиболее известны следующие модели [2]:

• Максвелла—Гарнетта

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_2[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\eta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)]}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \eta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)};$$
(1)

• Бруггемана

$$(1 - \eta)\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} + \eta \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} = 0;$$
(2)

• Лоуенга

$$\epsilon^{\frac{1}{3}} = \eta \epsilon_{1}^{\frac{1}{3}} + (1 - \eta) \epsilon_{2}^{\frac{1}{3}}.$$
 (3)

Здесь всюду є — диэлектрическая проницаемость композита; є₁ — диэлектрическая проницае-



Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композита в зависимости от концентрации наполнителя при температуре 175 °С. Точки — экспериментальные данные работы [1]; теоретические кривые:

1 — модель Максвелла—Гарнетта; 2 — модель Бруггемана; 3 — модель Лоуенга



мость наполнителя; ε_2 — диэлектрическая проницаемость матрицы; $\eta = V_1/V_0$ — отношение объема наполнителя к общему объему композита ($\eta \cdot 100 \%$ — процентное содержание наполнителя в композите).

4. Сопоставление экспериментальных концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости композита с теоретическими, рассчитанными из моделей (1)—(3), показало, что модель Максвелла—Гарнетта лучшим образом описывает эксперимент (рис. 4). Теоретическая температурная зависимость диэлектрической проницаемости нанокомпозита, рассчитанная по модели Максвелла—Гарнетта, приведена на рис. 5. Как видно из сопоставления с экспериментальными данными работы [1] (см. рис. 3), теоретическая температурная зависимость ε качественно согласуется с экспериментальной.

Простой анализ формулы (1) показывает, что при стремлении диэлектрической проницаемости наполнителя ε_1 к бесконечности ($\varepsilon_1 \rightarrow \infty$) значение диэлектрической проницаемости композита приближается к диэлектрической проницаемости матрицы ($\varepsilon \rightarrow \varepsilon_2$), т. е. эффективная диэлектрическая проницаемость композита определяется диэлектрическими свойствами матрицы, а не наполнителя. Физически это может означать, что диэлектрические свойства наполнителя экранируются материалом матрицы.

Список литературы

1. Платонова И. В., Горшков С. Н., Тараскин С. А. и др. Диэлектрические свойства пленок полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем // Наукоемкие технологии. 2004. № 1. С. 9—13.

2. Виноградов А. П. Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УРСС. 2001. 208 с.

УДК 548.536

В. И. Алтухов, д-р физ.-мат. наук, проф., А. Т. Ростова, Б. А. Казаров, Северо-Кавказский государственный технический университет, г. Ставрополь

РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ НА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТАХ СТРУКТУРЫ, КОМПЛЕКСАХ — НАНОЧАСТИЦАХ И ТИПИЧНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ Часть I. Квазиупругое рассеяние фононов и критические показатели Для сегнетоэлектриков

Показано, что в общем случае для реального ангармонического кристалла с дефектами и (или) структурным фазовым переходом коэффициент теплопроводности $k_{\alpha\beta}(T)$ можно выразить через корреляционную функцию ток-ток. Последняя удовлетворяет транспортному уравнению типа Бете-Солпитера и при учете ангорманического взаимодействия в приближении самосогласованных фононов поведение системы около Т_с, в конечном счете, описывается системой двух замкнутых уравнений ренормализационной группы для диаграммы с вершиной U и частоты фононов Ω . Получен набор значений критических индексов сегнетоэлектриков, которые связаны с динамическим поведением системы и особенностями температурного поведения теплопроводности кристаллов k(T) около температуры структурного фазового перехода Т_с.

Несмотря на значительную разработку теории структурных фазовых переходов [5-12, 20-24] и неослабевающий интерес исследователей к ее приложениям, особенно к сегнетоэлектрикам [8-12, 37], вопросы теории динамического скейлинга, вычисления динамического критического индекса [13-19] и прямые расчеты особенностей критического поведения кинетических коэффициентов кристаллов около температуры Т_с фазового перехода [9, 10, 24—36] до сих пор наталкиваются на существенные трудности. Работы в данном направлении немногочисленны, но весьма актуальны. Экспериментально установлено [1-4], что теплопроводность k(T) сегнетоэлектрических кристаллов значительно уменьшается в широкой области температур и имеет весьма различное аномальное (критическое) температурное поведение около T_c . Кроме того,

сравнительно недавно в ходе прецизионных измерений [1, 2] теплового сопротивления в кристаллах-сегнетоэлектриках с дефектами и наночастицами в ряде случаев непосредственно вблизи Т_с были обнаружены новые неожиданные эффекты, которые, как было показано в [38, 41], обусловлены биениями различных каналов рассеяния тепловых фононов в условиях значительных флуктуаций около Т_с. Большой интерес также вызывают обнаруженные [32, 33] два-три года назад в легированных кристаллах с точечными дефектами и их комплексами (кластерами, коллоидами, наночастицами), рассмотренные в [33, 34], эффекты гигантского теплосопротивления в ZnS и ZnSe, вызывающие уменьшение теплопроводности более чем на два порядка (в 200 раз!) по сравнению с исходным чистым ZnSe.

В статье приведены результаты численных расчетов температурного поведения теплопроводности кристаллов в широком интервале температур, дана классификация типичных критических особенностей k(T) около T_c [25, 42], выявлена связь этих особенностей с критическими индексами системы [39-41], рассмотрено влияние дефектов и наночастиц на поведение кривой k(T) [34] и возможность наблюдения на ней новых эффектов биения около Т_с [38]. Показано, что коэффициент теплопроводности $k_{\alpha\beta}(T)$ можно выразить через корреляционную функцию ток-ток и температурное поведение системы, в конечном счете, описать системой двух замкнутых уравнений ренормализационной группы для диаграммы с вершиной U и частотой фононов Ω. Получен набор значений критических индексов сегнетоэлектриков, описывающий поведение теплопроводности кристаллов k(T) около температуры структурного фазового перехода T_c .

1. Корреляционная функция ток—ток; неподвижная точка и набор критических показателей в фононной модели сегнетоэлектрика

Локальная плотность потока теплоты. Локальную плотность потока теплоты в кристалле $Q_{\alpha}(r, t)$ можно определить, рассматривая ток линейного отклика Q_{α} как реакцию системы на поле локальных изменений температуры $\nabla T(r, t)$. Тогда по закону Фурье поток теплоты Q_{α} пропорционален статистической корреляционной функции ток—ток $\langle Q_{\alpha}(r, t), Q_{\beta}(0, 0) \rangle$:

$$Q_{\alpha}(r, t) = -\sum_{\alpha} k_{\alpha\beta}(r, t) \nabla_{\beta} T(r, t),$$

где r = r — радиус-вектор, а коэффициент стационарной теплопроводности $k_{\alpha\beta}(T)$ вычисляется по формуле Кубо:

$$k_{\alpha\beta}(T) = \frac{1}{2k_{\rm B}T^2} \lim_{\substack{q \to 0 \\ \Omega \to 0}} I_{\alpha\beta}(q, \Omega), \tag{1}$$

здесь

$$I_{\alpha\beta}(q,\,\Omega) = \frac{1}{V} \iint dr dt \mathbf{e}^{i(qr+\,\Omega t)} \langle Q_{\alpha}(r,\,t) \, Q_{\beta}(0,\,0) \rangle, \quad (2)$$

причем

$$I_{\alpha\beta}(q, \Omega) = -4\hbar n(\Omega) \operatorname{Im} G_{\alpha\beta}(q, \Omega);$$

$$n(\Omega) = (\mathbf{e}^{\hbar\beta\Omega} - 1)^{-1}; \quad \beta^{-1} = k_{\mathrm{B}}T, \quad (3)$$

где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана; q = q — волновой вектор; G_{ав} — двухчастичная функция Грина, связанная с интегралом Фурье, от корреляционной функции ток-ток; V – объем системы. В представлении нормальных осцилляторов кристалла с дефектами $j_1 j_2 = (1, 2, ...)$ двухчастичную функцию Грина $G_{12}(q, r)$ можно получить путем аналитического продолжения соответствующей функции $G_{12}(q, \omega_n)$ с чисто мнимых точек $\omega_n = 2\pi n / \tau_0$ ($\tau_0 =$ $= i\pi\beta$, n = 1, 2, 3, ...) на всю комплексную плоскость $\omega + i\varepsilon$ ($\varepsilon \rightarrow +0$). Функция $G_{12}(q, \omega_n)$ удовлетворяет транспортному уравнению типа Бете-Солпитера [12] с эффективной обусловленной ангармоническими взаимодействиями осцилляторов вершиной $I_{1234}(\omega_n, \omega_m)$ (m = 1, 2, 3, ...), которая в общем случае выражается через постоянные ангармонического взаимодействия (Φ_{123}, Φ_{1234}) и одночастичные фононные функции Грина $D_i(\omega_m)$. При этом

$$G_{\alpha\beta}(q,\,\omega_n) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{1,2} U_{12}^{\alpha} F_{12}^{\beta}(q,\,\omega_n) =$$

= $\frac{\hbar^2}{2} \sum_{1,2} U_{12}^{\alpha} \frac{1}{i\tau_0} \sum_m \omega_m F_{12}^{\beta}(q,\,m,\,\omega_n),$ (4)

где $U_{12}^{\alpha} \approx -2\omega_1 v_1 \delta_{12}$ играет роль вершины для корреляционной функции ток—ток (v_1 — групповая скорость фононов ω_1), а F_{12} удовлетворяет уравнению типа Бете—Солпитера

$$\omega_m \mathbf{F}_{12}(q, mn) = \omega_m \mathbf{F}_{12}^0(q, mn) - u_{12}^{-1} \mathbf{F}_{12}^0(q, mn) \sum_{1,2} \sum_p I_{1234}(mp) \mathbf{F}_{34}(q, pn).$$
(5)

Здесь

$$F_{12}^{0}(q, mn) = u_{12}D_{1}(m) D_{2}^{+}(nm);$$

$$D_{2}^{+}(\omega) = -\omega D_{2}(\omega), (2m = \omega_{n} - \omega_{m});$$
(5a)

$$I_{1234}(mp) = \frac{\hbar}{2i\tau_0} \sum_{5} \Phi_{125} \Phi_{534} D_5(m-p); \quad (56)$$

$$D_{1}^{-1}(m) = D_{j}^{-1}(\omega_{m}) =$$

= $\omega_{j}^{2} - \omega_{m}^{2} + \sum_{j} (q, \omega_{m});$ (5B)

$$\sum_{j} (q, \omega_n) = \frac{\hbar \delta_{12}}{2i\tau_0} \sum_{m \ 3, 4} [\Phi_{1234} D_4(m) \delta_{34} - \Phi_{1234} \Phi_{432} D_4(m) D_3(n-m)].$$
(5r)

При наличии в системе структурного фазового перехода частота мягкого критического фонона $\omega_j = \omega_q$ стремится к нулю ($\omega_q \rightarrow 0$) при q = 0 или $q = q_L$ (на границе зоны Бриллюэна). В теории самосогласованных фононов [12] квадрат частоты активного при фазовом переходе мягкого фонона $\omega^2 = \omega_0^2 + \text{Re} M(\omega, T)$ и четырехфононная эффективная вершина I_{1234} (в изотропном случае $u_{12} \rightarrow$ $\rightarrow I_{1234}^0 = (U_0/3)(\delta_{12}\delta_{34} + \delta_{13}\delta_{24} + \delta_{14}\delta_{23}), \delta_{ij}(i; j) =$ = 1, 2, 3, 4 — символы Кроникера, в первом порядке по константе связи $U(q \rightarrow 0) = U_0$) определяются замкнутой системой уравнений (5), (5б) [12, 47, 48]:

$$U = U_0 - 4(k+8) U_0 \sum_j D_j^2(0);$$
 (6)

$$\omega^{2} = \omega_{0}^{2} + 4(k+2)U_{0}\sum_{j}\sum_{m}D_{j}(0)D_{j}(0-\omega_{m}), \quad (7)$$

где k — число независимых компонент параметра порядка системы. Исходя из (6) и (7) можно получить интегральные и рекуррентные уравнения ренормализационной группы для вычисления критических индексов и анализа аномального температурного поведения термодинамических характеристик кристаллов около температуры структурного фазового перехода T_c .

Однофононная функция Грина; неподвижная точка и набор критических показателей. В (6), (7) однофононная функция Грина $D_j(\omega_m)$ удовлетворяет обычному уравнению Дайсона и имеет стандартный вид

$$D_j^{-1}(\omega_m) = \omega_j^2 - \omega_m^2 + M_j(\omega_m).$$
 (8)

Для массового оператора $M_j(\omega_m)$, как известно, используются различные приближения. В уравнениях (6), (7) можно перейти от суммы к интегралу по $d^3 q$ (или $d^n q$) с актуальными импульсами q из области $q_0 = \lambda/l < |q| < \lambda$ и масштабным множителем *l*. При этом в случае изотропной дисперсии критической моды ω_m^2 предполагается, что $\Omega_j^2 =$ $= \omega_j^2 + \text{Re} M_j = \omega_0^2 + Sq^2 (S - параметр дисперсии$ мягкой моды), и в пространстве с размерностью*n* при <math>k = 1, согласно (6), (7) получаем уравнения движения по траекториям ω_1^2 и U_1 около неподвижных точек ω_* и U_* :

$$U_1 = l^{\varepsilon} \lfloor U_0 - 36 \ U_0^2 I_2(r_0) \rfloor; \tag{9}$$

$$r_1 = l^2 [r_0 + 12 U_0 I_1(r_0)].$$
⁽¹⁰⁾

Здесь $r_0 \equiv \Omega_0^2$, $\varepsilon = 4 - n$ и для сумм по импульсам от 0 до λ введены обозначения интегралов $I_1(r_0)$ и $I_2(r_0)$ по интервалу λ по $d^n q$ с постоянной $c_n =$ $= 4\pi (a/2\pi)^n$, характеризующей объем единичной сферы в *n*-мерном, обратном *q*, пространстве.

Согласно (9), (10) при замене U_1 , r_1 на U_{l+1} , r_{l+1} и U_0 , r_0 на U_l , r_l получаем рекуррентные формулы (соотношения) для траекторий U(l), r(l), а также уравнения для определения координат неподвижных точек U_* , r_* соответствующего ренормилизованного преобразования. Поскольку в (9), (10) уже на первом шаге r_0 мало и при малых є справедливо разложение $l^{\varepsilon} = l + \varepsilon \ln l$, то для U_* получаем

$$U_* = \frac{\varepsilon}{36c_n} \tag{11a}$$

и, соответственно,

$$r_* = -\frac{\varepsilon S \Lambda^2}{6}, \qquad (116)$$

где *S* — параметр, характеризующий дисперсию мягкой моды, $\Lambda = \lambda_{\max}$.

Найденное положение точки (U_*, r_*) позволяет определить собственные значения матрицы масштабного преобразования в виде

$$\lambda_1 = 2 - \frac{\varepsilon}{3}; \qquad (12a)$$

$$\lambda_2 = 3 - \frac{\varepsilon}{2}. \tag{126}$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2006 -

21

	Сегнетоэлектрики		Ферромагнетики			Пар — жидкость	Сво-	Гауссо-	Область масштаб-	
Индексы	ε-разложения Соог		Соотно-			Соотноше-	Соотноше-	бодное поле	ближе- ние	ной инва- риантно-
	Q (ε)	$Q(\varepsilon^2)$	шение подобия	$Q(\varepsilon^3)$ [45]	'9BM [44]	бия [13]	ние подо- бия [13]		[13]	сти [46]
β	0,334	0,38 [8]	0,33 [13]	0,340	0,312	0,37	0,335	0,5	0,5	1/3
γ	1,166	1,37 [8]	1,33 [45]	1,244	1,125	1,33 [13]	1,20 [13]	1	1	4/3
ν	0,583	0,71	0,66	0,626	0,642	0,69	0,64	0,5	0,5	2/3
δ	4,5	4,60	5,03	4,46	5,15	4,6	4,40	3	3	5
α	0,166	-0,13	0,01	0,077	0,125	-0,07	0,08	0	0,5	0
η	0,0	0,07	-0,01	0,037	0,055	0,07 [13]	0,11 [13]	0	0	0
п	1	3	3	1	1	—	1	1	1	1
Примечание. В квадратных скобках указаны ссылки на литературу.										

Критические индексы для ряда модельных систем различных материалов (d = 3)

Согласно теории масштабной инвариантности (теории подобия) значения λ_1 , λ_2 позволяют вычислить критические показатели корреляционной длины системы $\xi(T) = \varepsilon_0 \tau^{-\nu}$, ($\tau = |T/T_c - 1|$) и восприимчивости $\chi_j^0(T) \approx \Omega_{j_j}^{-2}(T) \approx \tau^{\gamma}$. Используя четыре соотношения подобия, находим также значения показателей параметра порядка β (поляризации), внешнего поля δ и малые критические индексы (α — теплоемкости и η — корреляционной функции $\langle uu \rangle$). Полагая затем $\varepsilon = 1$, получаем следующие (для k = 1) числовые значения (см. таблицу, первый столбец):

$$\beta = 0.334, \quad \gamma = 1.166, \quad \nu = 0.583, \quad \delta = 4.50.$$

Оценивая значения "малых" кинетических индексов α и η , получаем $\alpha = 0,166$ и $\eta = 0,0$.

Для случая d = 2 ($\varepsilon = 2$) соответственно находим

 $\beta = 1/6, \quad \gamma = 4/3, \quad \nu = 4/6, \quad \delta = 9.$

Изменения всех четырех индексов β , γ , ν , δ при переходе от $d = 3 \kappa d = 2$ находятся в хорошем согласии с общими оценками теории критических явлений ($\gamma = 4/3$; $\delta = 15$ [13, 43, стр. 101—114]) и данными опытов по рассеянию нейтронов и ЯМР некоторых систем ($\beta \approx 0,14$ [8, стр. 265]).

Таким образом, полученные оценки значений критических индексов для сегнетоэлектриков в целом находятся в соответствии со значениями этих показателей, рассчитанных рядом авторов с использованием различных приближений для ферромагнетиков или для переходов типа пар—жидкость. Полученные результаты могут быть использованы при описании и классификации особенностей поведения теплопроводности сегнетоэлектриков около температуры T_c фазового перехода.

2. Критическое неупругое и квазиупругое рассеяние фононов — особенности теплового сопротивления кристаллов около T_c

Вблизи температуры T_c структурного фазового перехода квазиупругое рассеяние фононов играет доминирующую роль и определяет характер аномального поведения теплового сопротивления сегнетоэлектриков около T_c . В изотропной фононной модели с единых позиций анализируется как неупругое, так и квазиупругое рассеяние фононов, что позволяет качественно объяснить (а при необходимости и промоделировать на ЭВМ) различное критическое температурное поведение теплосопротивления сегнетоэлектриков около T_c .

Центральный пик и квазиупругое рассеяние. Температурная функция Грина $G(k, \omega)$ в [9, 12, 24] была получена с учетом сильных флуктуаций параметра порядка, обусловленных оптическими фононами. Вычислены поправки от многочастичных процессов рассеяния к запаздывающей функции Грина параметра порядка $G_0(q, \omega)$ и показано, что спектральная плотность состояний $\rho(q, \omega)$ при этом, наряду с обычным полюсом на частоте мягкой моды $\omega_0(q)$, содержит доминирующую при $T \rightarrow T_c$ особенность на частоте $\omega = 0$, так называемый центральный пик (ЦП):

$$\pi \rho_0(q, \omega) = \frac{\omega \Gamma_0(T)}{\left(\omega_0^2(q) - \omega^2\right)^2 + \omega^2 \Gamma_0^2(T)} + \frac{\omega}{\omega_c(q)} \frac{\gamma(q)}{\omega^2 + \gamma^2(q)}, \qquad (13)$$

где $\omega_c^2(q) = \omega_0^2(q) - \delta^2(T); \delta^2(T)$ — актуальная в области $\omega \tau \leq 1$ перенормировка частот; $\tau = \gamma_0^{-1}$ —



Рис. 1. Модель температурной зависимости квадрата частоты мягкой моды в приближении среднего поля

среднее время жизни теплового фонона; $\Gamma_0(T)$ — обусловленное регулярной частью массового оператора $P(q, \omega)$ затухание критического фонона $\omega_0(q)$; $\gamma(q)$ — ширина ЦП.

Согласно теории Ландау и экспериментальным данным, в широкой области температур критический индекс корреляционной длины v = 1/2, т. е. в модели свободного поля для $\omega_0 = \omega_0 (q = 0, T)$ имеем

$$\omega_0^2 = r\alpha |T - T_i|, \begin{cases} r = 1 \text{ при } T > T_c; \\ r = 2 \text{ при } T < T_c. \end{cases}$$
(14)

Здесь $T_i = T_0$ для $T > T_c$ и $T_i = T_0'$ для $T < T_c$, а числовые значения коэффициента α определяются по данным экспериментов (рис. 1). Они известны для целого ряда конкретных систем, в том числе для кристаллов SrTiO₃ и KDP.

Скорость релаксации теплового фонона $\tau_k^{-1}(\omega)$, согласно (13) и (14), определяется двумя каналами рассеяния, соответственно, квазиупругим $\tau_c^{-1}(\omega)$ и неупругим $\tau_n^{-1}(\omega)$:

$$\tau_k^{-1}(\omega) = \tau_n^{-1}(\omega, T) + \tau_c^{-1}(\omega, T);$$

$$\tau_n^{-1}(\omega, T) = \frac{B}{2} - \frac{\omega \tau_0}{2}; \qquad (15)$$

$$\beta T^{\omega_0} 1 + \omega^2 \tau_0^2$$

$$\tau_c^{-1}(\omega, T) = \frac{A\omega^2}{\beta_T \omega_0} \frac{\pi}{\mu_0} \ln \xi(\varepsilon); \quad \varepsilon = |T/T_c - 1|.$$
(16)

Здесь $\omega_0 = \omega_0 (q \to 0, T); \tau_0 = \Gamma_0^{-1}(T); \beta_T^{-1} = k_{\rm B}T; k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана; μ_0 — параметр дисперсии критического фонона при $q \to 0; \xi^2(\varepsilon) = k^2 = c\varepsilon$ радиус (длина) корреляции, $\xi \to \infty$ при $T \to T_c$.

В пределе $T \to T_c$ для τ_n^{-1} и τ_c^{-1} получаем выражения

$$\tau_n^{-1}(T) = A_n \varepsilon^{-1/2}, \quad \tau_c^{-1} = A_c \varepsilon^{-1/2} \ln\left(1 + \frac{C}{\varepsilon}\right).$$
 (16a)

Очевидно, отношение сечений квазиупругого и неупругого рассеяния τ_c^{-1}/τ_n^{-1} при $T \to T_c$ имеет критическую особенность:

$$\frac{\tau_c^{-1}}{\tau_n^{-1}} = \frac{A_c}{A_n} \ln\left(1 + \frac{C}{\varepsilon}\right),\tag{17}$$

из чего следует, что τ_c^{-1} является доминирующим процессом (каналом) рассеяния фононов при $T \to T_c$ (рис. 2).

Динамический критический показатель и особенности теплового сопротивления кристаллов около T_c . Вернемся к вычислению теплового сопротивления по формулам (1)—(4). В соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой теплопроводность кристалла (как функция теплового отклика) в формализме Кубо определяется корреляционной функцией потоков теплоты, взятой



НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2006 -

в состоянии теплового равновесия. В первом неисчезающем по ангармоническому взаимодействию для теплопроводности кубического кристалла, рассматриваемого здесь для простоты, получаем

$$K(T) = \frac{k_{\rm B}\beta_T^2}{3V} \sum_k \hbar^2 \omega_k^2 (\nabla_k \omega_k)^2 \frac{n_k (1+n_k)}{\Gamma_k(T)}, \qquad (18)$$

где $k = (\lambda, \mathbf{k}); n_k \equiv n(\omega_k) = [\exp(\hbar \omega_k \beta_T) - 1]^{-1};$ $\Gamma_k(T)$ — затухание теплового фонона ω_k из ветви λ с квазиимпульсом $\mathbf{k}; V$ — объем кристалла.

При
$$T \to T_0$$
 имеем $\tau_0 \equiv \Gamma_0^{-1}(T) = c_0 \varepsilon_0^{-1}; \varepsilon_0 =$

= $|T/T_0 - 1|$; $\varepsilon = |T/T_c - 1|$; $T_0 < T_c$; $\tau_0^{-1} \gg \omega = \omega_k$ и, таким образом, получаем $\tau_n^{-1} \approx \varepsilon_0^{-1}$. В итоге для критического индекса $\gamma = \alpha + zv$ (z – динамический показатель корреляционной функции токток), определяющего поведение сечения поглощения звука около T_0 , получаем значение $\gamma = 1$. Это значение совпадает с результатом для свободного (среднего) поля (см. таблицу), где в соответствии с гипотезой подобия $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$ (z = 2). Однако в точке $T = T_c > T_0$ значение ω_0 часто не обращается в ноль и особенность K(T), обусловленная τ_n^{-1} , может оказаться "затушеванной". При этом, согласно (16а), (18), $K(T) = K(\varepsilon_0) \approx K_0(1 + \Delta K_n(\varepsilon_0))$ и вклад от неупругого рассеяния принимает вид $\Delta K_n = D_n \varepsilon_0^{-1/2}$. В то же время, согласно (16) и (18), вклад от квазиупругого рассеяния $K(T) = K(\varepsilon) \approx$ $\approx K_0(1 + \Delta K_c(\varepsilon))$ составляет $\Delta K_c = D_c \varepsilon_0^{-1/2} \ln(\varepsilon),$ что существенно превышает ΔK_n (D_n и D_c – коэффициенты порядка единицы; К₀ — теплопроводность "исходного" кристалла без фазового перехода).

Расчет на ЭВМ особенностей поведения $\rho_k(\omega)$ как функции различных параметров (ω , Γ , γ_0 и др.) подтверждает вывод о наличии центрального пика при $T \rightarrow T_c$ на частоте $\omega = 0$. Анализ поведения времен релаксации фононов и теплопроводности сегнетоэлектриков в модели с классическим температурным поведением мягкой моды $\omega_c(T)$ для кристаллов типа KDP показал, что результаты расчетов подтверждают выводы теории и согласуются с экспериментом. В частности, для критического индекса $\gamma = \alpha + zv$, полученное значение $\gamma = 1$ ($\alpha = 0$, v = 1/2, z = 2), совпадает со значением γ , найденным в приближении свободного поля и в соответствии с гипотезой подобия [13, 14, 15]. Вместе с тем, ряд параметров (δ_k , *A*, *B* и др.) не удается определить как в теории, так и экспериментально с необходимой точностью. Кроме того, требуется более тщательный учет специфики дисперсии мягкой моды, ситуаций, связанных с наличием кроссовера, и особенностей критической динамики около критической точки фазового перехода.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность Б. А. Струкову, А. С. Сигову, Н. М. Плакиде, В. П. Сахненко, В. И. Лебедеву и другим коллегам, в разное время обсуждавшим методы расчетов, подходы и результаты настоящей работы и сделавшим целый ряд важных замечаний по интерпретации приведенных здесь теоретических и экспериментальных данных. Особую признательность один из авторов (В. А.) хотел бы выразить В. К. Федянину, в свое время обратившего его внимание на актуальность и сложность проблемы анализа кинетического температурного поведения кинетических свойств (характеристик) кристаллов около температуры структурного фазового перехода T_c.

Список литературы

1. **Strukov B. A. and Belov A. A.** Heat transport properties of ferroelectrics and related materials // Phase transition. 1994. 51. P. 175–197.

2. Strukov B. A., Belov A. A. and Altukhov V. I. Study of phonon scattering processes in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurement // Ferroelectrics. 1994. 159. P. 25–30.

3. **Strukov B. A. and Belov A. A.** Heat transport properties of order-disorder type ferroelectrics // Ferroelectrics. 1992. 126. P. 299.

4. Белов А. А. Исследование теплопроводности сегнетоэллектрических кристаллов с фазовым переходом типа порядок-беспорядок и смещения: Автореф. дисс. канд. физ.мат. наук. М.: МГУ 1992.

5. Levanyuk A. P., Sigov A. S. Defects and Structural Phage Transition. New-York: Gordon and Breach, 1988.

6. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.

7. Аксенов В. Л., Плакида Н. М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М.: Энергоатомиздат, 1984. 256 с.

8. **Брук А., Каули Р.** Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 408 с.

9. Алтухов В. И. Особенности теплового сопротивления кристаллов, испытывающих структурный фазовый переход // Изв. АН ЭССР. Сер. Физ. мат. 1980. Т. 29. С. 46.

10. Алтухов В. И. Количественная теория явлений фононного и электронного переноса в ионных кристаллах с дефектами и структурными фазовыми переходами: Автореф. дисс. д-ра физ.-мат наук. М.: МГУ, 1990.

11. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995.

12. Алтухов В. И. Симметрия и структурные фазовые переходы в кристаллах. Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. 96 с.

13. **Ма III.** Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.

14. **Сахненко В. П., Тимонин П. Н.** Критическая динамика изотропной фононной модели // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 4 (10). С. 1286—1298; 1979. Т. 76. № 1. С. 194—204.

15. **Тимонин П. В.** Флуктуационные аномалии некритических восприимчивостей кристаллов в окрестности фазовых переходов второго рода: Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону, 1984.

16. Соколов А. И. Критические флуктуации и ренормализационная группа // Соросовский образовательный журнал. 2000. С. 1—9.

17. **Орлов Е. В., Соколов А. И.** Критическая термодинамика двухмерных систем в пятипетлевом ренорм-групповом приближении // ФТТ. 2000. Т. 42. № 11. С. 2087—2093.

18. **Иванов А. В., Прудников В. В., Федоренко А. А.** Расчет динамического критического индекса // Вестник ОмГУ. 1997. № 4. С. 27–29.

19. Алтухов В. И., Ростова А. Т. Неподвижная точка и критические индексы в трех- и двухмерной модели сегнетоэлектрика // Матер. VII региональной научно-техн. конф. "Вузовская наука Северо-Кавказскому региону". Ставрополь, 2003. Т. 1. С. 8.

20. Винберг Э. Б., Гуфан Ю. М., Сахненко В. П., Сиротин Ю. И. Об изменении симметрии кристаллов с пространственной группой O_h^1 при фазовых переходах // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 1. С. 21—26.

21. **Гуфан Ю. М.** Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982, С. 304.

22. Камилов И. К., Алиев Х. К. Критические особенности распространения ультразвуковых волн в феррите-гранате иттрия вблизи точки Кюри // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 5. С. 1911—1916.

23. Камилов И. К., Каллаев С. Н. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с несоразмерными структурами. Махач-кала: Изд-во ДНЦ РАН. 2002. 200 с.

24. Алтухов В. И. Основы теории кинетических свойств кристаллов с дефектами и фазовыми переходами: диэлектрики и сегнетоэлектрики. Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. 188 с.

25. Алтухов В. И., Струков Б. А., Катрышева М. В. Критическое рассеяние фононов и особенности теплопроводности ферроэлектриков // Микросистемная техника. 2003. № 4. С. 69—74.

26. Altukhov V. I., Strukov B. A. The critical phonon scattering and peculiarities of the thermal conductivity in ferroelectrics // Cond. Matt. Phys. 2002. V. 5 No 4. P. 769–776.

27. **Кащеев В. Н.** О критических аномалиях теплопроводности сегнетоферромагнетиков // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. Т. 6. № 20. С. 110.

28. Кащеев В. Н. Теплопроводность сегнетоэлектриков с водородными связями // ТМФ. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. Т. 6. № 20. С. 110.

29. **Иолин Е. М.** Влияние спин-фононного взаимодействия на теплопроводность парамагнетика // ФТТ. 1970. Т. 12. № 4. С. 1159—1166.

30. Балагуров Б. Я. Затухание высокочастотного звука и теплопроводность в сегнетоэлектриках типа смещения // ЖЭТФ, 1971. Т. 61. № 4. С. 1627—1635.

31. Балагуров Б. Я., Вакс В. Г. О влиянии теплопроводности на диэлектрическую проницаемость и распространение звука в твердом теле // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. № 5. С. 1646—1659.

32. Соколов В. И., Лончаков А. Т. // Письма в ЖЭТФ. 708. 2001. Т. 73. № 11. 33. **Михеев В. М.** Гигантское теплосопротивление ZnSeNi при низких температурах // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 2. С. 227–230.

34. Алтухов В. И., Баландина Н. В., Артемьева Т. В. Модель гигантского теплосопротивления в рассеяния фононов на дефектах и их комплексах в легированных кристаллах ZnS и ZnSe // V Межд. науч. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск. 2005. С. 70–71.

35. Ростова А. Т., Казаров Б. А., Алтухов В. И. Математические модели и типичные особенности теплового сопротивления сегнетоэлектриков // Известия вузов Сев-Кав. регион. Техн. науки. Прилож. № 2. Ростов-на-Дону. 2005. С. 36—40.

36. Ростова А. Т., Алтухов В. И. Набор критических индексов теории универсальности в трех- и двухмерных фононных моделях сегнетоэлектриков. // Изв. вузов Сев-Кав. регион. Техн. науки. Прилож. № 2. Ростов-на-Дону. 2005. С. 40—43.

37. Сигов А. С. Сегнетоэлектрические пленки в микроэлектронике // Соровский Образовательный журнал. 1996. № 10. С. 83—91.

38. Ростова А. Т., Казаров Б. А., Алтухов В. И. Эффект биений различных каналов теплового сопротивления вблизи *T_c* в сегнетоэлектриках с кластерами и наноструктурами // V Межд науч. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск. 2005. С. 138–139.

39. Алтухов В. И., Казаров Б. А., Ростова А. Т. Критические индексы и математическое моделирование типичных особенностей теплового сопротивления в фононной модели сегнетоэлектрика // Сб. науч. тр. VII межд. симп. "Математическое моделирование и компьютерные технологии". Кисловодск: КИЭП. 2005. С. 142—144.

40. Алтухов В. И., Тимченко О. В. Расчет динамического и малых критических показателей в изотропной фононной модели сегнетоэлектрика // Сб. науч. тр. VII межд. симп. "Математическое моделирование и компьютерные технологии". Кисловодск: КИЭП. 2005. С. 140.

41. Алтухов В. И., Ростова А. Т. Набор критических индексов универсальности и тепловые свойства кристаллов в фононной модели сегнетоэлектрика // Матер. XVII всероссийской конф. по физике сегнетоэлектриков. Пенза. 2005. С. 95—96.

42. Altukhov V. I., Katrysheva M. V., Koneev R. V. The some typical peculiarities of thermal conductivity in phonon model of ferroelectric crystals with soft phonon mode // Intern. Congress of mathem. modelers. Dubna. 2002. V. 1. C. 118.

43. **Фишер М.** Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 224 с.

44. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ε-разложение. М.: Мир, 1975. 256 с.

45. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.

46. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.

47. Алтухов В. И., Ковалева И. Н. Уравнение типа Бете— Солпитера для корреляционной функции ток—ток. // Матер. XXXI науч.-техн. конф. ППС. Ставрополь: СевКавГТУ. 2001. С. 50—51.

48. Алтухов В. И., Ковалева И. Н., Ростова А. Т. Корреляционная функция ток—ток и неподвижная точка в изотропной фононной модели сегнетоэлектрика. Георгиевск: СевКавГТУ, 2003. 9 с. Деп. в ВИНИТИ.

Элементы МНСТ

УДК 541.136

В. В. Старков, канд. техн. наук, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН г. Черноголовка, Московская обл. E-mail: starka@ipmt-hpm.ac.ru

МОНОЛИТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Представлен конструктивно-технологический вариант монолитного твердополимерного топливного элемента на основе кремния.

Введение

В настоящее время сформировалось достаточно устойчивое направление фундаментальных и прикладных исследований, связанное с созданием твердополимерных топливных элементов (PEMFC) в монолитном исполнении [1-5]. Особое место в этом направлении отводится PEMFC на основе кремния и так называемой кремниевой технологии. Основным отличием нового топливного элемента (ТЭ) являются кремниевые электроды (анод и катод). Электроды на основе кремния способны интегрировать в монолитном исполнении функциональные возможности большинства дискретных компонентов, из которых состоят топливные элементы в традиционном исполнении [5]. В то же время для обеспечения необходимой эффективности кремниевый электрод должен иметь по возможности более низкую электропроводность, большую проницаемость для водорода и продуктов реакции, а также возможно более развитую проводящую поверхность для формирования на ней необходимых каталитических и протонпроводящих слоев. В целях реализации этих задач разработана градиентно-пористая структура кремниевого электрода с капсулированными в макропоры углеродными нановолокнистыми слоями [7].

Традиционная схема PEMFC

На рис. 1 показана схема функциональных узлов традиционного водородно-кислородного ТЭ с "прижимными контактами". Симметрично по обе стороны относительно твердополимерной протонпроводящей мембраны (ТПМ) (поз. 1) изображены узлы, входящие в состав анодного и катодного электродов (поз. 2—5, для простоты узлы пронумерованы только с одной стороны).

По обе стороны расположены также основания корпуса с устройствами подвода и отвода непрореагировавшего водорода для анодного электрода, а также подвода кислорода и вывода образовавшейся в результате реакции воды для катодного электрода (поз. *6*).

Основным катализатором для электрохимических реакций на водородном и кислородном электродах служит платина (поз. 2). Хорошие результаты были получены при использовании в качестве носителя печной сажи Vulcan XC-72 [8]. Содержание платины в платинированной саже колеблется примерно на уровне 40 мас. %. Площадь поверхности, отнесенная к грамму вещества, на этом носителе доходит до 100 м²/г, в то время как для дисперсной платины без носителя она обычно не больше 15 м²/г.

Газодиффузионные электроды (поз. 3) состоят из пористого гидрофобного диффузионного слоя и каталитически активного слоя. Диффузионный слой состоит обычно из смеси ацетиленовой сажи и около 35 мас. % политетрафторэтилена. Смесь нанесена на токопроводящую основу в виде графитированной ткани. Пористость диффузионного слоя примерно 60 %. Высокая пористость особенно важна при использовании в качестве окислителя кислорода из воздуха.

Биполярные платы (поз. 4) представляют собой графитовые пластины с механически сформированными каналами для подвода топлива и окислителя, а также отвода продуктов реакции (воды). Удельное сопротивление платы около 17 мОм · см



Рис. 1. Традиционная схема твердополимерного ТЭ (PEMFC)



[9]. С обратной стороны формируется металлический контакт (поз. 5). Однако наиболее важным является минимизация электрического контакта биполярной пластины с газодиффузионным электродом. Это достигается с помощью прижимного контакта, который создается, как правило, с помощью скрепляющих всю конструкцию болтовых соединений. Как показали экспериментальные исследования, результаты которых приведены на рис. 2, необходимое контактное сопротивление, значение которого должно быть менее 30 мОм · см², достигается при давлении сжатия более 200 $H \cdot cm^2$ [9]. Понятно, что необходимость выполнения этого условия является существенным конструктивным недостатком PEMFC с прижимными контактами между электродами.

Многофункциональный электрод ТЭ на основе кремния

Конструктивно-технологический вариант электрода твердотельного топливного элемента, полностью исключающего прижимные контакты, изображен на рис. 3 [5]. Технологическая схема изготовления "кремниевой заготовки" такого элемента подробно рассмотрена в работе [10]. Необходимо отметить, что технология изготовления электрода представляет собой сочетание методов современной планарной технологии и методов структурирования с помощью макропористого кремния.

Конструкция электрода топливного элемента предусматривает наличие всех функциональных дискретных устройств ТЭ, изображенных на рис. 1. Эти элементы пространственно распределены в объеме кремниевой структуры (рис. 3). Тем самым исключается необходимость создания прижимного контакта. Кроме того, как продемонстрировано в



гис. 5. Поперечное сечение интегрального электрода 15 на основе монокристаллического макропористого кремния

работе [10], на поверхность газоподводящего канала 4 дополнительно может быть нанесена палладиевая пленка, которая в такой конструкции сможет выполнять роль водородосепарирующей мембраны. Наличие палладиевой мембраны позволяет применять в качестве топлива не только чистый водород, но и водородосодержащие смеси.

Необходимо отметить, что полупроводниковый кремний, который используется для реализации необходимой конструктивной структуры ТЭ методом глубокого анодного травления (ГАТ) [10, 12, 13], как конструкционный материал электрода ТЭ в сравнении с электродами на основе углерода [11], обладает более высоким удельным сопротивлением. Поэтому для уменьшения контактного (удельного поверхностного сопротивления) до уровня менее 30 мОм · см², в технологический процесс необходимо включить операции, связанные с дополнительным легированием электродной структуры после ГАТ. В качестве таких методов легирования могут использоваться методы ионной имплантации, термического, плазменного или импульсного легирования. В работе [6] предложено вместо процесса ГАТ для формирования пористой структуры использовать методы глубокого плазменного травления через маску, предварительно сформированную тем или иным литографическим методам. В этом случае для электрода может быть использован кремний с удельным сопротивлением (10...100) $MOM \cdot cM^2$.

Сборка элементарной ячейки топливного элемента

В качестве ТПМ в работе использовали поливиниловый спирт (ПВС), этерифицированный фенолсульфокислотой (ФСК) [16]. Для соединения электродов с протонпроводящей мембраной применяли 3...10 %-ный водный раствор ПВС и ФСК, который наносили на поверхность каталитического слоя при комнатной температуре. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что раствор может успешно использоваться как соединительный элемент для склеивания анода и катода при сборке ТЭ. Кроме того, как показано в работе [16], при соотношении ПВС : $\Phi CK = 4 : 1$, мембрана превосходит широко используемые ТПМ на основе Нафиона по своим эксплуатационным параметрам. На собранной таким образом элементарной ячейке ТЭ с толщиной ТПМ 250...320 мкм получено значение напряжения холостого хода $U_0 = 0,75$ В, плотность тока короткого замыкания составила 20...30 мА/см². Измерения проводили при комнатной температуре и естественной вентиляции катодного электрода.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность применения в ТЭ конструкции многофункционального электрода на основе технологии макропористого кремния.

В работе [11] приведены результаты испытаний известных конструктивно-технологических вариантов электродов ТЭ на основе углерода. Наилучшие результаты достигнуты при конструировании отдельно анодного и катодного электродов с учетом их функциональных особенностей. Оптимизация заключается в применении пористых диффузионных слоев с различной структурой пор, формированием необходимых гидрофобных и газодиффузионных свойств этих слоев для отвода продуктов реакции, в первую очередь воды, и свободного доступа газов в зону их реакции. Необходимость увеличения зоны так называемого тройного контакта "катализатор — ТПМ — газ" на проводящей поверхности электрода связана также с оптимизацией размеров пор и взаимного расположения в объеме этих пор частиц тех или иных катализаторов и твердополимерной мембраны. При этом для уменьшения сопротивления электродов стремятся уменьшать толщины пористых слоев настолько, насколько позволяют используемые возможности технологии [11].

Дальнейшее развитие предложенного конструктивно-технологического варианта ТЭ на основе кремния в целях достижения плотности мощности, получаемой с 1 см² поверхности элементарной ячейкой, на уровне более 200 мВт/см², также предполагает оптимизацию конструкции анодного и катодного электродов с учетом их функциональных особенностей, а также развитие методов формирования каталитически активной поверхности на границе кремниевых электродов с ТПМ.

Создание градиентно-пористой структуры кремния

Разработана технология изготовления электродов ТЭ с переменной структурой пор по глубине. Градиентно-пористая структура кремния (ГПК) формировалась с помощью глубокого анодного травления монокристаллического кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением 50...80 Ом · см. Исходные пластины имели поверхностную ориентацию (100) и были отполированы с обеих сторон, толщина пластин составляла 420 мкм. Травление осуществлялось по методике, подробно описанной в работах [12, 13]. Как показано в работе [13], после формирования затравочной структуры пор изменение плотности анодного тока травления приводит контролируемому формированию пористой Κ структуры с переменным сечением пор по глубине.

Однако в настоящей работе для создания градиентно-пористой структуры была использована другая закономерность, установленная в работе [12], а именно, зависимость диаметра пор от ингредиентного состава раствора, используемого для глубокого анодного травления кремния. На первом этапе травление осуществлялось в смеси, состоящей из плавиковой кислоты, изопропилового спирта и воды. Скорость травления (скорость роста пор по глубине) при комнатной температуре составляла 0,5...0,6 мкм/мин. На втором этапе осуществлялась замена раствора на раствор, состоящий из смеси плавиковой кислоты с этиловым спиртом. Скорость роста пор в этом растворе составляет 0,6...0,8 мкм/мин. На обоих этапах процесс осуществлялся при одной и той же плотности тока в режиме генератора тока. После формирования слоев необходимой толщины оставшаяся часть пластины удалялась механической шлифовкой.

На рис. 4 представлено изображение скола такой градиентно-пористой структуры. Отчетливо видны два слоя с различной структурой пор.

На первом этапе (верхняя часть структуры) формируется равномерная структура пор, расположенных перпендикулярно к плоскости травления. Средний диаметр этих пор около 5 мкм.

На втором этапе формируются поры, являющиеся продолжением выше расположенных пор, сформированных на первом этапе. Однако поперечное сечение их примерно в 3 раза меньше, они характеризуются более беспорядочным расположением по объему.

Необходимо отметить, что, используя экспериментальные зависимости морфологии и пористости структуры от параметров процесса анодного травления и удельного сопротивления кремния [12, 13], можно контролируемо изменять структуру пор по глубине. Кроме того, появляется возможность создавать структуры с многократно че-



Рис. 4. Изображение скола двухслойной структуры ГПК

редующимися слоями пор разного диаметра и морфологии.

Дальнейшее исследование свойств ГПК структур и оптимизация их характеристик для применения в качестве электродов ТЭ позволит создать высокоэффективные монолитные PEMFC на основе кремния.

Формирование слоя нановолокнистых углеродных трубок на поверхности макропор

В целях увеличения удельной площади поверхности и электропроводности градиентно-пористого кремния разработана технология газофазного пиролитического осаждения слоя углеродного волокнистого наноматериала на поверхности макропор [7]. Как было показано в работе [14], процесс осаждения углеродного волокнистого наноматериала при каталитическом пиролизе паров этанола протекает строго селективно, а получаемый материал практически не содержит сажи. Благодаря этому при условии равномерного распределения катализатора (раствора нитрата никеля) на поверхности пор происходит формирование сплошного нановолокнистого слоя углерода (рис. 5).

Такие условия синтеза, при которых зарождение углеродного нановолокна происходит непосредственно на поверхности пор кремния, обеспечивают хорошую адгезию и электрический контакт между выращенным слоем и кремниевой основой. Согласно предварительным измерениям поверхностная площадь на 1 г углеродного волокнистого наноматериала, выращенного описанным способом, превышает 100 м²/г. Нановолокнистый слой углерода достаточно однородно расположен на внутренней



Рис. 5. Изображение нановолокнистого углерода на поверхности пор в кремнии [7]

поверхности макропор (рис. 5), толщина слоя составляет 0,1...0,4 мкм и зависит в основном от режимов осаждения. Слой представляет собой смесь нановолокон и нанотрубок. Толщина волокон колеблется в диапазоне 30...150 нм, внешний диаметр нанотрубок составляет 20...50 нм [14]. Поверхностное сопротивление пористой структуры с толщиной углеродного слоя около 0,35 мкм по крайней мере в 4 раза ниже, чем аналогичное сопротивление без наноуглеродного слоя. Сформированный таким образом на поверхности кремниевых пор наноуглеродный слой является наиболее оптимальным из известных в настоящее время проводящих слоев с высокоразвитой площадью поверхности для формирования каталитического диффузионного слоя ТЭ [15].

Выводы

1. Предложена конструкция и технология изготовления электродов, исключающая прижимные контакты функциональных узлов топливного элемента.

2. Экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность применения предложенного конструктивно-технологического варианта на основе макропористого кремния в качестве электродов PEMFC.

3. Разработана методика и изготовлены градиентно-пористые структуры на основе кремния. Пористые мембранные структуры могут с успехом применяться в качестве различных фильтров, капиллярных насосов и т. д. В первую очередь, предполагается использовать их в качестве электродов твердополимерных топливных элементов. 4. Экспериментально продемонстрирована возможность формирования однородных нановолокнистых углеродных слоев на поверхности макропористых структур кремния. Нановолокнистые углеродные слои на порядки увеличивают удельную поверхность макропористой структуры кремния и существенно снижают ее поверхностное сопротивление.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 04-02-16155).

Список литературы

1. Lu G. Q., Wang C. Y., Yen T. J., Zhang X. Development and characterization of a silicon-based micro direct methanol fuel cell // Electrochimica Acta. 2004. **49**. P. 821–828.

2. Lee S. J., Chang-Chien A., Cha S. W., O'Hayre R., Park Y. I., Saito Y., Prinz F. B. Design and fabrication of a micro fuel cell array with "flip-flop" interconnection // Journal of Power Sources. 2002. 112. P. 410–418.

3. Yamazaki Y. //Electrochimica. Acta 2004. 50. 663.

4. Hayase M., Kawase T., Hatsuzawa T. // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. 7. A231.

5. Старков В. В. // Тезисы докладов конференции "Физические проблемы водородной энергетики". 29.11.2004 г., ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. С. 45—46; Сборник тезисов девятого международного семинара "Российские технологии для индустрии": Альтернативные источники энергии и проблемы энергосбережения. 30.05.2005 г., ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург. С. 20—21.

6. Starkov V. V., Schapoval S. Yu. // Abstracts of International Conference "Micro-and nanoelectronics 2005". Zvenigorod, october 2005. P. 1–23.

7. Старков В. В., Редькин А. Н., Дубонос С. В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния. // ПЖТФ. В печати.

8. Swider K. E., Rolison D. R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 813.

9. Cho E. A., Jeon U.-S., Ha H. Y., Hong S.-A., Oh I.-H. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. // Journal of Power Sourses. 2004. 125. P. 178–182.

10. Старков В. В. Технология окисленного макропористого пористого кремния // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 24—27.

11. **Antoliny E.** Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes // Journal of Applied Electrochemistry. 2004. **34**. P. 563–576.

12. Старков В. В., Цейтлин В. М., Конли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Неупорядоченное формирование макропор в кремнии *p*-типа // Микросистемная техника. 2001. № 7. С. 35—39.

13. Старков В. В., Старостина Е. А., Конли И., Престинг Х., Кениг У., Вяткин А. Ф. Упорядоченное формирование макропор в кремнии *p*-типа // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 34—38.

14. Редькин А. Н., Маляревич Л. В. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 433-437.

15. Waje M., Wang X., Li W., Yan Y. Deposition of platinum nanoparticles on organic functionalized carbon nanotubes // Nanotechnology. 2005. 16 P. 395–S400.

16. Добровольский Ю. А., Писарева А. В., Леонова Л. С., Карелин А. И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров. // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 12(20). С. 36—41. УДК 621.31

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук,

А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф.,

В. В. Веденеев, чл.-корр. РАН,

В. В. Аристов, чл.-корр. РАН,

П. П. Мальцев*, д-р техн. наук, проф.,

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка *Московский институт радиотехники, электроники и автоматики, г. Москва E-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru

ВЫСОКОЕМКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ ДЛЯ УЛЬТРАПЛОТНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО МОНТАЖА

На основе анализа тенденций развития интегральной электроники, микросистемной техники и техники ультраплотного поверхностного монтажа (УПМ) выявлена проблема создания низковольтных (~0,5 В) микроконденсаторов (корпус 01005 с размерами 0,4 × 0,2 × 0,2 мм) с плотностью емкости выше 10 мк $\Phi \cdot mm^{-3}$ для среднечастотных ($10^5 - 10^6$ Гц) приложений. Представлены экспериментальные данные по инновационным наноионным суперконденсаторам (HCK), отличающимся специальным дизайном функциональных гетеропереходов передовой суперионный проводник (ПСИП)/электронный проводник. Дальнейший прогресс в разработке HCK позволит создать емкостные накопители с требуемыми высокими частотно-емкостными и энергомощностными характеристиками.

Основные тенденции развития и "узкие" места элементной базы НМСТ

Нанотехнологии, нано(микро)системная техника (НМСТ) и интегральная электроника развиваются в тесной взаимосвязи [1]. В период 2006-2016 гг. они должны решить ряд проблем, связанных с (1) дальнейшим уменьшением размеров элементов, (2) созданием приборов с пониженным энергопотреблением и напряжением электропитания, (3) созданием приборов с высокой плотностью хранения заряда и энергии, (4) созданием интегральных схем (ИС) для работы в экстремальных условиях, (5) созданием интеллектуальных беспроводных сетей сенсоров и микророботов. Четыре десятилетия быстрого прогресса интегральной электроники не отменили электронных компонентов поверхностного монтажа (surface mount devices, SMD). В настоящее время SMD-компоненты с линейными размерами меньше 500 мкм (корпус 0201) используются в большинстве портативных приборов (сотовые телефоны, автомобильные системы глобального позиционирования, многочиповые модули и др.). Согласно прогнозу

ITRS-2004 (International Technology Roadmap for Semiconductors), SMD-компоненты ультраплотного поверхностного монтажа (УПМ) с линейными размерами 150—300 мкм получат распространение в 2006—2015 гг.

Автоматизированные технологии УПМ найдут широкое применение при массовом выпуске объектов НМСТ модульной конструкции [2].

С 1965 г. [3] плотность транзисторов интегральных схем (ИС) возросла до 10⁹ на чип. В 1960—1975 гг. для удвоения плотности требовался примерно 1 год, на рубеже XX—XXI в. — 2 года, к 2018 г. уменьшение размеров КМОП-транзисторов прекратится из-за ограничений фундаментального характера [4]. В ближайшие годы проявятся такие тенденции, как:

- понижение напряжения электропитания (V_{dd}) ИС до 0,5—0,7 В;
- уменьшение (<300 мкм) линейных размеров компонентов УПМ;
- повышение рабочих температур (>150 °C) функционирования ИС;
- разработка новых типов конденсаторов с повышенными значениями плотности энергии и заряда;
- появление источников электропитания в одном корпусе с ИС и др.

Тенденция понижения V_{dd} ИС показана на рис. 1 (см. третью сторону обложки). В настоящее время субвольтовый дизайн ИС становится главным направлением в исследованиях и разработках [5].

Тепловыделение ИС экспоненциально растет с повышением плотности и уменьшением времени переключения КМОП-транзисторов [4]. Современные процессоры рассеивают мощность ≈100 Вт, что близко к предельно возможным значениям. Для радикального решения проблемы перегрева предложен ряд стратегий. Например, транзисторы разделяют на быстрые (time-critical tasks) и медленные, использующие пониженное значения V_{dd} [7]. Согласно прогнозам ITRS-2004 (International Technology Roadmap for Semiconductors), к 2010 г. величина V_{dd} понизится до 1,0 В (0,7 В — экономный режим) и к 2018 г. до 0,7 В (0,5 В — экономный режим) [8]. INTEL, AMD, Analog Device [9] выпускают процессоры, которые работают при напряжении 0,8 В. В феврале 2005 г. Hitachi, Ltd. и Renesas Technology Corp. объявили о разработке SRAM на $V_{dd} = 0.8$ B [10].

В ИС с элементами нанометровых размеров и малыми значениями V_{dd} различные виды шумов и помех создадут серьезные проблемы. Примером является фликер-шум [11], напряжение V_{fn} эквивалентного источника которого имеет сильную

низкочастотную составляющую ($\langle V_{fn}^2 \rangle \sim L^{-1}f^{-1}$, где L — линейный размер компонента, f — частота). Фильтрация шумов и помех в ИС, а также согласование ИС в многочиповых модулях с низкими значениями V_{dd} потребуют использования конденсаторов повышенной емкости. В настоящее время электронная промышленность производит конденсаторы УПМ с рабочим напряжением 4—6 В. Снижение напряжения V_{dd} ИС позволит за счет уменьшения толщины диэлектрика увеличить плотность емкости ρ_C конденсаторов традиционных конструкций. Другое перспективное решение использование конденсаторов с двойным электрическим слоем (ДЭС) на основе передовых суперионных проводников (ПСИП).

Прогресс технологий ведет к повышению функциональности, мобильности и компактности изделий HMCT. Ведущей тенденцией является гетероинтеграция, когда на одном чипе (Systems On Chip, SOC) или в одном корпусе (Systems in Package, SIP) объединяются различные устройства и модули. Для их согласования необходимы миниатюрные SMD-компоненты. В период 1995—2005 гг. плотность SMD-компонентов в сотовых телефонах, наиболее сложных массовых приборах, близких по конструкции и функциям к объектам HMCT, выросла в 3 раза (рис. 2 [12]). При этом SMD-компоненты составляют до 90 % числа комплектующих, они занимают 80 % места и создают 70 % стоимости [13].

Космические исследования, военные приложения (программа DARPA по пикосателлитам) и др. требуют использования микроисточников с более высокими значениями объемной плотности энергии ρ_E , чем у гальванических и топливных элементов. Кардинально решают проблему электропитания генераторы прямого преобразования радиоак-





тивного β -распада (например, 63 Ni). Изотоп 63 Ni хорошо подходит для МЭМС-приложений вследствие малой длины пробега β-частиц в кремнии (≈21 мкм). В последние годы в США созданы β-микрогенераторы разного типа (NASA, University of Rochester, startup "BetaBatt", Oak Ridge National Laboratory, Cornell University, University of Wisconsin-Madison, Sandia National Laboratories). В β-микрогенераторах с *р*-*n*-переходом при использовании пленки препарата ⁶³Ni активностью 50-100 мкм достигнута мощность ~10⁻⁹ Вт (напряжение разомкнутой цепи ≈130 мВ, ток короткого замыкания ~3 нА) [14]. Конденсаторы с ДЭС на основе известных ПСИП имеют рабочее напряжение ≈0,55 В, поэтому они могут входить в состав гибридных источников, накапливать индуцированный β-излучением заряд (энергию) и генерировать высокие уровни импульсной мощности. Использование β-микрогенераторов ведет к новой парадигме в электропитании электроники специального назначения: снабжение каждой ИС собственным β-микрогенератором. Радиационная безопасность обеспечивается обычным корпусированием.

Высокоемкие конденсаторы для УПМ

SMD-конденсаторы традиционных типов выпускаются многими производителями. Среди высокоемких конденсаторов наилучшие характеристики имеют многослойные конденсаторы на основе сегнетоэлектрических керамик X7R/X5R и Y5V.

В последние годы активные и пассивные компоненты УПМ достигли микрометровых размеров. Например, корпорация "National Semiconductor" производит аналоговые приборы MICROSMD [15] (операционные усилители, регуляторы напряжения, детекторы, дискриминаторы, генераторы, сенсоры и др.). Наименьшие из них имеют посадочную площадку 0,8 мм², где размещены четыре электро-



Рис. 3. Аналоговые компоненты MICROSMD (с разрешения National Semiconductor)

да диаметром примерно 130 мкм (рис. 3 и 4). Разработку таких приборов корпорация "National Semiconductor" относит к разряду революционных. Следует ожидать появления в формате MICROSMD компонентов цифровой электроники. Перспективы дальнейшей миниатюризации активных и пассивных компонентов УПМ связаны, в первую очередь, с разработкой робототехнических систем надежной прецизионной сборки. Важно также, чтобы все используемые приборы имели сопоставимо малые размеры. Наиболее трудной проблемой при этом оказывается масштабирование емкости, что отмечалось еще в работе [3].

Конденсаторы повышенной емкости $(0,1-10 \text{ мк}\Phi)$ широко используются в развязывающих и проходных цепях, цепях фильтрации шумов, линиях задержки, схемах генерации импульсов и др. Однако номиналы $0,1-10 \text{ мк}\Phi$ трудно обеспечить при линейных размерах корпуса меньше 1 мм (корпуса в стандарте EIA-0603, 0402, 0201 и 01005). Рис. 5 и 6 показывают масштаб и соотношение размеров для пассивных компонентов УПМ.

Согласно [18], в 2003 г. в портативных приборах соотношение пассивных и активных компонентов составляло в среднем 20 : 1, среди пассивных компонентов доля конденсаторов — порядка 40 % (при этом на емкости 0,01—0,1 мкФ приходится 20 %). Высокопроизводительные автоматы для SMD-сборки (корпорация "Assembleon" [19]) показаны на рис. 7 (см. третью сторону обложки). Автоматы способны монтировать свыше 90 компонентов разных типов (включая компоненты в самом миниатюрном корпусе 01005) при производительности 10^4 — 10^5 компонентов в час и точности сборки 25—50 мкм. Автоматы подобного типа способны обеспечить массовое производство объектов МСТ модульной конструкции.



Рис. 4. Прогресс в миниатюризации активных аналоговых компонентов (с разрешения National Semiconductor)



Рис. 5. Обозначение, масштаб и соотношение размеров корпусов компонентов ультраплотного поверхностного монтажа [16]

Конденсаторы на основе керамик X7R/X5R и Y5V занимают все большую долю рынка, вытесняя танталовые и алюминиевые электролитические конденсаторы в приложения, где частота ограничена 100 кГц. Отличительной особенностью керамических конденсаторов является сильная зависимость диэлектрической проницаемости, а следовательно, емкости, от температуры и приложенного напряжения [20]. Согласно [17], в настоящее время конденсаторы на основе керамик X7R/X5R и Y5V в корпусе 0201 пользуются все возрастающим спросом. Доля конденсаторов в корпусе 0402 сокращается, а самый миниатюрный формат УПМ 01005 получит распространение после 2006 г. (рис. 8 [17], см. третью сторону обложки). Конденсаторы других типов в корпусах 0201 и 01005 на рынке не представлены.

Одним из лидеров в области производства керамических конденсаторов является "Murata Manufacturing". Конденсаторы "Murata" в корпусах 0402, 0201 и 01005 имеют максимальные емкости, соответственно, 1; 0,1 и 0,01 мкФ [17] (рабочее напряжение 6,3 В), что дает для плотности емкости р_C значения 4; 2 и 1 мк $\Phi \cdot$ мм⁻³. В корпусе 1210 (3,5 × $2,5 \times 1,3$ мм) Murata, TDK, Taiyo Yuden производят многослойные конденсаторы емкостью свыше 100 мк Φ (плотность емкости ≈ 10 мк $\Phi \cdot$ мм⁻³). Уменьшение ρ_{C} с уменьшением размеров можно отнести к сокращению доли полезного объема, вызванного корпусированием. Толщина отдельного слоя сегнетоэлектрической керамики приближается к 1 мкм (используется керамика с размером зерна менее 0,1 мкм), и в корпусе 1210 должно быть 700 слоев структуры. Ведутся разработки структур с числом слоев более 1000. Это позволит поднять емкость многослойных структур до уровня алюминиевых электролитических конденсаторов [21].



Рис. 6. Геометрические характеристики корпусов ультраплотного поверхностного монтажа [17]

Разработки в области сегнетоэлектрических структур и многослойных керамических конденсаторов осуществляются в течение десятилетий, поэтому резкое повышение ρ_C могут обеспечить только фундаментальная наука и прорывные инновации.

Современный менеджмент знаний объединяет стратегический менеджмент и менеджмент инноваций в единый комплекс знаний и действий — стратегический инновационный менеджмент [22, 23]. К основным задачам менеджмента в научно-технической сфере относится поиск точек зарождения знаний, технологий и областей массового спроса новой продукции. Анализ научно-технологической деятельности ведущих корпораций показывает их ориентацию на доминирование в наиболее емких по знанию отраслях и направлениях. В условиях сокращения сроков жизни технологий (Kurzweil R. "The Law of Accelerating Returns", 2001) особую ценность приобретают не знания, вложенные в уже разработанную продукцию, а знания, на основе которых в будущем может быть создана стратегически значимая продукция. Поэтому для России, страны сохраняющей высокий уровень развития науки, распространенный тезис о технологическом отставании в электронике "навсегда" принципиально неправилен и вреден.

В 2003 г. в ИПТМ РАН на основе наноионики [30] и кристаллоинженерии гетерограниц начаты разработки инновационных конденсаторов с ДЭС (наноионные суперконденсаторы, НСК), отличающихся специальным дизайном функциональных гетеропереходов ПСИП/электронный проводник. НСК позволят достигнуть предельно высоких значений плотности заряда (емкости), энергии и мощности. ДЭС на гетеропереходах ПСИП/индифферентный электрод (ИЭ) имеют субнанометровую толщину (~0,1 нм), а поверхностная плотность заряда δ_C ; и напряженность электрического поля *F* оказываются, соответственно, $\approx 10^{-4}$ Kл · см⁻² (как на плотноупакованных кристаллографических плоскостях ионных кристаллов) и $\approx 5 \cdot 10^7 - 10^8$ B · см⁻¹ (порядка молекулярного поля).

В 2004 г. в ИПТМ РАН предложено новое направление "Наноионика передовых суперионных проводников" [31—33]. Фундаментальные и прикладные задачи наноионики и кристаллоинженерии гетерограниц [24—39] по созданию функциональных материалов нового класса на основе ПСИП (когерентные гетеропереходы [24, 26]), разработки инновационных конструкций конденсаторов с ДЭС, поиск областей массового применения новых приборов с быстрым ионным транспортом (БИТ) отвечают требованиям стратегического инновационного менеджмента и способны решить проблемы создания низковольтных высокоемких конденсаторов для УПМ.

Предельные характеристики емкостных накопителей

Многие объекты МСТ должны быть автономными, что предполагает наличие собственных источников электропитания. Прогнозируется [32, 39]. что одним из главных массовых потребителей микроисточников с высокими значениями плотности энергии ρ_E , ρ_C и мощности ρ_W станут беспроводные сети (БС) сенсоров и микророботов, режим работы которых налагает жесткие ограничения на потребление энергии, в то время как уровень генерации мощности должен быть большим (при радиокоммуникациях мощность зависит от расстояния в степени 2-6). Эффективность традиционных конструкций конденсаторов резко уменьшается на малых масштабах из-за роста отношения поверхность-объем. Нанонаука и нанотехнология указывают пути максимального использования свойств гетерограниц для достижения в микроприборах высоких значений ρ_E , ρ_C и ρ_W [24, 26]. Известные объемные приборы способны обеспечить произведение $\rho_E \rho_W \sim 10^7 - 10^8 \text{ Дж}^2 \cdot \text{кr}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ [40]. Для повышения произведения $\rho_E \rho_W$ необходимо:

- улучшить ρ_E-, ρ_W- характеристики существующих источников или разрабатывать инновационные конструкции;
- комбинировать источники различной природы в гибридных системах генерации энергии и мощности.

Емкостные накопители можно разделить на два основных класса: конденсаторы на основе диэлектриков (сегнетоэлектриков) и суперконденсаторы, где заряд и энергия накапливаются в ДЭС на гетеропереходе электронный проводник/твердый (жидкий) электролит. Однако жидкие электролиты несовместимы с микроэлектронными технологиями. Формула для энергии плоского конденсатора

$$E = CU^2/2, \tag{1}$$

где $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d$ (d — толщина диэлектрического слоя, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \Phi \cdot m^{-1}$, ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость, A — геометрическая площадь электродов), применима к суперконденсаторам, для которых d — это толщина ДЭС. Максимальное напряжение в U_{max} в (1) определяется напряженностью электрического поля F_{max} , в котором происходит пробой диэлектрика:

$$U_{\max} = F_{\max} d. \tag{2}$$

Для максимальной энергии в плоском конденсаторе имеем

$$E_{\max} = F_{\max}^2 d^2 [\varepsilon_0 \varepsilon_r A / (2d)].$$
(3)

Если пренебречь толщиной электродов, то максимумы объемной плотности энергии ρ_E и электрической емкости ρ_C могут быть оценены по формулам

$$\rho_E = E_{\max} / (dA) \sim \varepsilon_0 \varepsilon_r F_{\max}^2 / 2; \qquad (4)$$

$$\rho_C = C/(dA) \sim \varepsilon_0 \varepsilon_r / d^2.$$
 (5)

Из (4) и (5) следует, что для достижения рекордно высоких значений ρ_E и ρ_C необходимо повышать F_{max} , ε_r и уменьшать *d*. Для суперконденсаторов *d* — это величина порядка размера атома, поэтому лавинный пробой ДЭС невозможен. Величина U_{max} для известных ПСИП с подвижными ионами Ag⁺ и Cu⁺ ≈ 0,6 В, что согласуется с тенденцией понижения V_{dd} в ИС. Отсюда следует, что конденсаторы с ДЭС на основе ПСИП имеют потенциал для достижения предельно высоких значений ρ_E и ρ_C и могут найти применение в электронике будущего.

Объектам НМСТ необходимы микроисточники с различными соотношениями "Е-W". Топливные элементы обеспечивают примерно в 6 раз большие значения р_Е в сравнении с литиевыми микробатареями, но имеют более низкие ρ_W [40—42]. На диаграмме Рагона "р_Е-р_W" [39] суперконденсаторы занимают промежуточное место между литиевыми батареями и обычными конденсаторами. Путем объемного 3D дизайна невозможно кардинально повысить ρ_E и ρ_W в Li-микробатареях. Кроме того, основной недостаток 3D-архитектуры — неоднородность распределения плотности тока в режимах заряд-разряд [43], что ведет к быстрому выходу приборов из строя. Отсутствие микроисточников с оптимальными $\rho_E - \rho_W$ характеристиками стимулирует разработки гибридных систем [44]. В случае беспроводной сети (БС) такие системы могут включать, например, слаботочный микротопливный элемент или прибор, захватывающий энергию из окружающего пространства (матрица фотоэлементов, пьезоэлектрический генератор и др.) + модуль хранения энергии (перезаряжаемая Li-микробатарея) + + высокочастотный суперконденсатор на основе ПСИП (источник питания радиопередатчика).

Микроисточники с высокими значениями р_{*F*}, ρ_C и ρ_W должны базироваться на рациональном использовании емкостных свойств внутренних поверхностей раздела и достижении БИТ в ДЭС на гетеропереходах ПСИП/ИЭ. Первые попытки создания решеточно-сопряженных гетероструктур с БИТ в ДЭС выполнены в ИПТМ РАН в период с 1991-1992 гг. (результаты опубликованы в [24-29]). В [45, 46] описаны попытки создания на основе ПСИП новых функциональных наногибридных материалов, где тонкие слои металла должны чередоваться с ПСИП (α-AgI). Однако в образцах, синтезированных без учета граничного дизайна, слои AgI формировались в состоянии с низкой ионной проводимостью. Наногибридные материалы имеют большие перспективы. Например, в многослойных гетероструктурах с толщиной бислоя (ПСИП-металл) ~4 нм, образующих параллельно связанные суперконденсаторы с $\rho_C > 10 \text{ мк} \Phi \cdot \text{см}^{-2}$, объемная емкость превысит 50 $\Phi \cdot cm^{-3}$. При напряжении на гетеропереходе 0,5 В будет достигнута плотность энергии $\rho_E \sim 5 \ \text{Дж} \cdot \text{см}^{-3}$ (~1000 $\ \text{Дж} \cdot \text{кr}^{-1}$). Частоты перескоков подвижных ионов в ПСИП составляют порядка 10¹⁰ Гц при 300 К. Поэтому наноприборы с когерентными гетеропереходами ПСИП/ИЭ (БИТ в ДЭС) должны функционировать на частотах порядка 10⁸ Гц и выше. Отсюда следует, что при $\rho_C > 10 \text{ мк} \Phi \cdot \text{см}^{-2}$ может дости-гаться $\rho_W \sim 10^{11} \text{ Вт} \cdot \text{кr}^{-1}$ и, следовательно, рекордно высокие значения произведения $\rho_W \rho_E \sim 10^{14} \text{ Дж}^2 \cdot \text{кr}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ (у источников других типов $\rho_W \rho_E \sim 10^7 - 10^8 \text{ Дж}^2 \cdot \text{кr}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ [40]).

По нашему мнению, в области создания высокоемких конденсаторов для УПМ наиболее перспективными являются сегнетоэлектрические конденсаторы и НСК. Оценим соотношение предельных значений ρ_E и ρ_C для этих двух классов приборов. В [47] методом послойного роста получены пленки (Ba, Sr)TiO₃ толщиной 10⁻⁵ см. Величина ε_r составляла примерно 10³, а напряженность электрического поля пробоя $F_{\text{max}} \approx 5 \cdot 10^5$ В \cdot см⁻¹, что соответствует данным многих работ. Тогда для сегнетоэлектрических структур $\varepsilon_r F_{\text{max}}^2$ оказывается ~2 $\cdot 10^{14}$. Для конденсаторов с ДЭС можно считать, что $\varepsilon_r = 1$, а $F_{\text{max}} \approx 10^8$ В \cdot см⁻¹ и $\varepsilon_r F_{\text{max}}^2 \sim 10^{16}$. Аналогичное рассмотрение для ρ_C дает: в сегнетоэлектрических конденсаторах с $d \approx 10^{-5}$ см величина $\varepsilon_r/d^2 \sim 10^{13}$, а для НСК, где $d \sim 10^{-8}$ см, $\varepsilon_r/d^2 \sim 10^{16}$.

В последнее десятилетие ультратонкие пленки сегнетоэлектриков были предметом интенсивных исследований. Получено множество экспериментальных данных о понижении ε_r с уменьшением толщины пленок. Однако в ряде недавних теоретических и экспериментальных работ [48—50] показано, что на когерентной гетерогранице пленка—подложка сегнетоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок сохраняются вплоть до толщин в несколько монослоев. Можно ожидать, что развитие нанотехнологий сделает возможным формирование конденсаторных структур с толщиной пленки сегнетоэлектрика, ограниченной только туннельным током утечки ($d \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см). При $\varepsilon_r \approx 1000$ это обеспечит достижение $\varepsilon_r/d^2 \sim 10^{16}$, как для HCK.

Зонная структура известных ПСИП подобна электронной зонной структуре диэлектриков $(E_g > 3 \ B)$. Важное преимущество конденсаторов с ДЭС — невозможность туннелирования электронов из заполненной валентной зоны ПСИП в ИЭ в рабочем режиме (положительный потенциал на ИЭ), поскольку уровень Ферми ИЭ расположен выше вершины валентной зоны ПСИП. Конденсаторы с ДЭС ($d \sim 0,1$ нм) относятся к молекулярным приборам. Высокими характеристиками могут обладать конденсаторы с гетеропереходами нанотрубка/ПСИП. Впервые возможность создания наноприборов с БИТ обсуждалась в 1992 г. в [30]. В 2005 г. прорывные результаты по переключателям с межэлектродным зазором ~1 нм на основе суперионных проводников Ag₂S и Cu₂S получены в [51, 52]. Наноионные переключатели могут обеспечить плотность записи информации выше 100 ГБ \cdot см⁻² при частотах функционирования до ~10⁸—10⁹ Гц.

На рис. 9 показаны осциллограммы заряда разряда ДЭС экспериментальной гетероструктуры на основе ПСИП и стандартного конденсатора. Представленные данные доказывают существование высокой удельной емкости на гетеропереходе ПСИП/ИЭ.

Компонент в корпусе 01005 имеет объем 0,016 мм³ и площадь основания 0,08 мм². В корпусе 01005 емкость многослойных керамических конденсаторов "Murata" составляет 0,01 мкФ (рабочее напряжение 6,3 В, общая внутренняя площадь электродов более 1 мм²) [17]. Экспериментальная гетероструктура на основе ПСИП (рис. 9) на частотах ~2 кГц и при температуре 155 °С имеет емкость ≈0,3 мкФ (площадь рабочего электрода 4,5 · 10^{-2} мм², удельная емкость 600 мкФ/см²), что обеспечивает



Рис. 9. Осциллограмма заряда-разряда экспериментальной гетероструктуры объемом 6 · 10⁻³ мм³ (площадь электродов 4,5 · 10⁻² мм²) через эталонное сопротивление при подаче П-импульса внешнего напряжения. Температура образца 155 °С. Горизонтальная развертка 0,2 мс/дел. Для сравнения показана осциллограмма заряда — разряда стандартного конденсатора емкостью 0,3 мкФ

в 30 раз большую объемную плотность емкости, чем у серийных конденсаторов 01005 "Murata". Дальнейшие исследования и разработки должны значительно поднять рабочую частоту гетероструктур с ДЭС. Это позволит приступить к созданию новых типов конденсаторов для УПМ (корпус 01005), доля которых к 2015 г. может составить ~40 %, как это следует из данных [53] и тенденций, представленных на рис. 8 (см. третью сторону обложки).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 2005 05-02-08112).

Список литературы

Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н., Чаплы-1 гин Ю. А. Синергетика миниатюризации: микроэлектроника, микросистемная техника, наноэлектроника // Микро-системная техника. 2004. № 7. С. 17—21.

2. Вернер В. Д., Пурнхванидзе И. А. Технологическая модульность в микросистемной технике // Микросистемная техника. 2003. № 9. С. 23-29.

3. Moore G. E. Cramming more component onto integrated circuits // Electronics. 1965. V. 38.

4. Zhirnov V. V., Cavin R. K., Hutchby J. A., Bourianoff G. I. Limits to binary logic switch scaling model // Proc. IEEE. 2003. V. 91. P. 1934-1939.

Sakurai T. Alpha Power-Law MOS Model // Solid-State Circuits Society Newsletter. 2004. V. 9. № 4. P. 4-5.

6. Moore G. E. No exponential is forever // www.thompson.ece.ufl.edu/Fall2004/lecture2.pdf

7. Borkar S., Dubey P., Kabn K., Kuck D., Mulder H., Pawlowski S., Rattner J. Platform 2015: Intel® Processor and Platform Evolution for the Next Decade // Technology@Intel Magazine. 2005. V. 3. P. 1.

8. www.itrs.net/Common/2004update/2004Update.htm

9. www.analog.com/processors

10. www.physorg.com/news3095.html

11. Orsini A., D'Amico A. Chemical sensors and chemical sensor systems: fundamentals limitations and new trends // www.nato-asi.org/sensors2005/papers/damico.pdf

12. Arcidy A. Shrinking electronics puts pressure on passives // www.eepn.com/Locator/Products/ArticleID/28447/28447.html

13. Pulsford N. Passive integration technology: Targeting parts RF www.rfdesign.com/ar/ small, accurate RF parts // radio_passive_integration_technology/ small. accurate

14. Guo H., Lai A. Nanopower betavoltaic microbatteries // TRANSDUCERS'03, The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, June 8-12,2003; toshi.fujita3.iis.u-tokyo.ac.jp/Optical_MEMS_Archives/ Transducers%2003%20Boston/Volume_1/1B3.1.pdf 15. Kelkar N., Takiar H., Nguyen L. Micro SMD — a wafer-

level chip-scale package// IEEE Trans. On Advanced Packaging. 2000.

16. Belmonte J. Aravamudhan S. Considerations in the Development of the 01005 Component Assembly Process // www.smta.org/smtai/tech.cfm

17. Hisaki T. Murata's technology paves way for ultra-small capacitors // http:/aei.dempa.net/

18. Dougherty J. P., Galvagni J., Sandborn P., Ulrich R. The NEMI Roadmap: Integrated Passives Technology and Eco-// thor.inemi.org/webdownload/newsroom/Presentanomics tions/CARTS 2003.pdf

19. www.assembleon.com/InformationCenter/Assembleon/ FTaboverview.asp?1NodeId=2766

20. Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. Base-metal electrodemultilayer ceramic capacitors: past, present and future perspec-tives // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. P. 1–15. 21. **ТDK** Corporation Annual Report 2005 // www.tdk.co.jp 22. **Портер М. Б.** Конкуренция // СПб., М., Киев: Изд.

дом "Вильямс", 2000.

23. Гольдштейн Г. Я. Стратегический инновационный менеджмент: Учеб. пос. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2004. 24. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых ти-

пов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники (Часть 1) // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2-10.

25. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники (Часть 2) // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 2-5.

26. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Double-layer thin-film supercapacitors for nano-electro-mechanical systems (NEMS) // Proc. IARP International workshop "Micro Robots, Micro Ma-chines, Micro Systems", Moscow, April 24–25. 2003. P. 129– 141

27. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Тонкопленочные твердоэлектролитные суперконденсаторы для микро(нано)электроники и микросистемной техники // Матер. Международной научно-практической конференций INTER-МАТІС—2003, Москва, 9—12 июня 2003. С. 156.

28. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Nanoionics as a way towards new discoveries and applications // Chemistry Preprint Archive. 2003. V. 2003. \mathbb{N}_{2} 9. P. 4–16. 29. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** The design of solid elec-

trolyte/electrode interface as a way towards nanoionics and thinfilm double electric layer supercapacitors for micro (nano) electronics and microsystem technology. // Chemistry Preprint Ar-chive. 2003. V. 2003. № 6. P. 283–293.

30. Despotuli A. L., Nikolaichic V. I. A step towards nano-

ionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275–278.
31. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of Advanced Superionic Conductors // Book of Abstracts "Patras Conference on Solid State Ionics – Transport Properties" September 14-18. 2004. P. 66.

32. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Рамбабу В. Наноионика — основа создания новых приборов для МСТ // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 5–13.

33. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 1-9.

34. Андреева А. В. Симметрия межкристаллитных границ: приложение к задачам гетероэпитаксии // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 46. С. 117.

 Andreeva A. V. The interface symmetry and heteroepitaxy // Material Science Forum. 1991. V. 69. P. 111.
 Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in na-

Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics. 2005.
 V. 11. N 1 & 2. P. 152–160.
 37. Andreeva A. V., Despotuli A. L., Rambabu B. Crystal In-

37. Andreeva A. V., Despotuli A. L., Rambabu B. Crystal Interface Engineering in Nanosystems of Advanced Superionic Conductors" // Book of Abstracts of ICMAT 2005, 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies, 3— 8 July 2005, Singapore, Symposium L Materials Physics at Interfaces. P. 10.

38. **Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B.** Nano-ionic hybred power sources for microsystem technology and wireless microsensor networks // Book of Abstracts of ICMAT 2005, 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies, 3–8 July 2005, Singapore, Symposium P Materials for re-chargeable batteries.

39. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Мальцев П. П. Наноионные суперконденсаторы с гигантской емкостью для HMCT // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 11. С. 2—10.

40. Christen T., Carlen M. W. Theory of Ragone plots // J. Power Sourses. 2000. V. 91 P. 210–216.

41. Roundy S., Steingart D., Frechette L., Wright P. K., Rabaey J. Power sources for wireless networks // Proc 1st European Workshop on Wireless Sensor Networks (EWSN'04), Berlin, Germany, Jan. 19–21, 2004.

42. Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., Evans C. D. Thin-film lithium and lithium-ion batteries // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 33–45.
43. Hart R. W., White H. S., Dunn B., Rolison D. R. 3-D

43. Hart R. W., White H. S., Dunn B., Rolison D. R. 3-D Microbatteries // Electrochemistry Communications. 2003. V. 5. P. 120–123.

44. **Rincon-Mora G. A., Chen Min.** Self-powered chips // www.powermanadementdesignline.com

45. Choy J. H., Park N. G., Kim Y. I., Hwang S. H., Lee J-S., Yoo H-I. Molecular layer by layer engineering of superconducting and superionic materials in the (AgI)Br₂Sr₂CaCu₂O_y system // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 7845–7848.

46. Choy J. H., Kim Y. I., Hwang S J. Superionic and superconducting nanohybrids with heterostructure, $Ag_xI_wBi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_v$ (0.76 $\leq x \leq 1.17$, n = 1, 2, and 3) // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9191–9202.

47. Takeshima Y., Tanaka K., Sakabe Y. Thickness dependence of characteristics for (Ba, Sr)TiO₃ thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition// Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 5389–5392.

48. **Spaldin N. A.** Fundamental Size Limits in Ferroelectricity // Science. 2004. V. 304. P. 1606–1607.

49. Fong D. D., Stephenson G. B., Streiffer S. K., Eastman J. A., Auciello O., Fuoss P. H., Thompson C. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films // Science. 2004. V. 304. P. 1650-1653.

50. Sai N., Kolpak A. M., Rappe A. M. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, P. 0201011–0201014.

51. Terabe K., Hasegawa T., Nakayama T., Aono, M. Quantized conductance atomic switch // Nature. 2005. V. 433. P. 47–50.

52. Kaeriyama S., Sakamoto T., Sanamura H., Mizuno M., Kawaura H., Hasegawa T., Terabe K., Nakayama T., Aono, M. A nonvolatile programmable solid-electrolyte nanometer switch // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2005. V. 40. № 1. P. 168–176.

53. **Paumanok** Publications. Capacitors world markets: 2005–2010 //www.marketresearch.com/map/prod/1186122.html

Справочные страницы

УДК 802.0(075.8)

К. Д. Яшин, канд. техн. наук, доц., Белорусский государственный радиотехнический институт (г. Минск),

Е. В. Лацапнёв,

Белорусский национальный технический университет (г. Минск)

АНГЛО-РУССКИЙ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ПО МИКРО- И НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКЕ

Даны термины и наиболее широко употребляемые словосочетания и аббревиатуры по микро- и наносистемной технике и технологии их изготовления.

С

Caltech Intermediate Format (CIF) — общий выходной формат чертежных проектов. Используется в САПР МЭМС. Эти чертежи в конечном итоге становятся масками, применяемыми в литографии.

Cantilever — консоль. Гибкая прочная микроконструкция типа удилища. Один конец крепится неподвижно. Второй (гибкий) конец консоли свободен. Применяется, например, в качестве гибкого наконечника для "считывания" (регистрации) микроотверстий в подложке, т. е. в качестве чувствительного элемента сенсорного микроустройства.

Сарасіtive displacement meter — емкостной измеритель смещения (сдвига). Устройство для измерения смещения (сдвига) на основе емкостного сопротивления. Используется в различных областях науки и техники, поскольку можно измерить смещение без контакта и с высоким разрешением. Например, применяется для измерения формы различных опытных микроизделий.

Сарасіtor — конденсатор. Дискретное устройство, состоящее из двух или более проводников (обкладок), разделенных слоем диэлектрика, толщина которого мала по сравнению с размерами проводников. Конденсатор сохраняет электрический заряд на своих обкладках. Применяется в качестве элемента с сосредоточенной электрической емкостью. Известен конденсаторный электродвигатель — однофазный асинхронный электродвигатель, имеющий две сдвинутые на 90° электрические статорные обмотки, одна из которых включается последовательно с электрическим конденсатором. Так создается магнитное поле вращения. В технической литературе есть и другое понятие конденсатора: теплотехнический прибор, представляющий собой теплообменник для конденсации жидкости или для охлаждения пара, газа.

Carbohydride — углеводород. Обобщенное сокращенное название некоторого органического углеводородного соединения.

Carbon Nanotube (CNT) — углеродная нанотрубка. Цилиндрическая молекула, состоящая из одних лишь атомов углерода. Имеет диаметр около 1 нм и длину от одного до нескольких сотен микрометров. Внешне выглядит как свернутая в цилиндр графитовая плоскость. Впервые обнаружена Сумио Ииджимой (корпорация NEC) в 1991 г. как побочный продукт синтеза фуллерена С₆₀. Нанотрубки бывают однослойными и многослойными. Последние представляют собой несколько однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую. Основная классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Различают прямые (ахиральные) нанотрубки и спиральные (хиральные) нанотрубки. Нанотрубки обладают уникальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Они могут быть как проводниками, так и полупроводниками. Нанотрубки на порядок прочнее стали. Модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает значения порядка 1—5 ТПа. На основе нанотрубок создаются диоды, полевые транзисторы, новые сверхпрочные и сверхлегкие композиционнные материалы. Нанотрубки используются в качестве иглы для сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа, а также для создания полупроводниковых гетероструктур. Созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Разрабатываются технологии применения нанотрубок в биомедицине и криминалистике.

Carriers — носители заряда. Общее название подвижных частиц, несущих электрический заряд и способных обеспечивать прохождение электрического тока в полупроводниковом устройстве. Различают: электроны и дырки, основные и неосновные, медленные и быстрые.

Castiglianos theorem — теорема Кастильяно: производная потенциальной энергии деформации по одной из независимых внешних сил равна перемещению, соответствующему этой силе (опубликована в 1875 г.).

Catalyst — катализатор. Вещество, изменяющее скорость химической реакции. Обычно катализаторами называют вещества, ускоряющие химические реакции. Катализаторы, замедляющие реакции, называются ингибиторами. Биологические катализаторы называются ферментами. Катализаторами служат металлы платиновой группы, а также серебро, никель, алюмосиликаты и др.

Cauchy number — число Коши. Коши — Французский математик, один из основоположников теории аналитических функций и теории диффе-

ренциальных уравнений. Число Коши $C = \frac{\rho}{F} \omega^2 L^2$

определяет соотношение инерционных сил и сил упругости в твердом теле. Оно характеризует движение или вибрацию, включая инерционные силы (массы) и силы упругости (пружины). Число Коши зависит только от квадрата длины L элемента и частоты его колебаний ω, а также от свойств материала (от плотности р и модуля Юнга Е). При упругой вибрации масштаб частоты колебаний обратно пропорционален длине. Из этого следует, что механические микросистемы обладают очень высокими собственными частотами. Хотя собственные частоты ограничивают рабочий диапазон, миниатюризированные системы проявляют значительно улучшенные динамические характеристики и более низкое время реакции. Типовое применение явления — микромеханический сенсор ускорения.

Cell — элемент, ячейка памяти, фрагмент микроизделия, биологическая клетка.

Cell fusion — слияние клеток. Слияние двух клеток в одну с исчезновением перегородки между ними.

Cell surgery — клеточная хирургия. Наука о клетке — цитология. Примеры клеточной хирургии: работа на молекулярном уровне с нервными клетками, нейронами (молекулярная нейрохирургия), а также удаление отдельных блоков ДНК (ДНК-хирургия).

Ceramic — керамика. Материалы и изделия из глин и их смесей с неорганическими соединениями, полученные путем обжига при высоких температурах. Керамику получают также спеканием оксидов или других неорганических соединений. Используется стеатитовая керамика, титановая керамика, пьезоэлектрическая керамика и др. Среди технических видов керамики различают электротехническую, радиотехническую керамику, керметы, огнеупоры, пенокерамику и др.

Cermet — керамико-металлические материалы, металлокерамика. Конструкционный материал, состоящий из соединения керамических и металлических материалов. Наиболее известная металлокерамика — цементированный карбид. Это со-

единение очень твердой керамики (например, TiC) с пластичным металлом (Co, Ni). Керамико-металлические материалы получают спеканием металлических и керамических порошков. Материалы сочетают ценные свойства керамических веществ и металлов. Отличаются высокой прочностью. Применяются при изготовлении режущего микроинструмента, деталей микротурбин, микродвигателей и др.

Charge density — плотность заряда (электрического). Различают поверхностную и объемную плотность электрического заряда, плотность заряда на границе раздела $Si-SiO_2$ и др.

Сharge Coupled Device (ССD) — устройства (приборы) с зарядовой связью (ПЗС). Содержат совокупность однотипных элементов. Действие основано на перемещении заряда, накопленного в элементах, последовательно по цепочке этих элементов. Единичным элементом ПЗС обычно служит МОП-структура, в которой происходит накопление и сохранение неосновных носителей заряда. Основное применение — в фоточувствительных приборах.

Chemical bearing — химический подшипник. Подшипник поддерживает ведущий вал жгутикового "двигателя", который является двигательным органом бактерии. Бактерия движется за счет вращения своего жгутика (действует как винт). Жгутиковый двигатель приводится в действие энергией химических реакций с участием ионов водорода или натрия. Кольцевая структура подшипника имеет диаметр 30 нм. Предполагается, что этот подшипник "смазывается" ионами из растворов и выдерживает большую нагрузку, так как ведущий вал жгутикового двигателя совершает несколько тысяч оборотов в секунду.

Chemical Mechanical Polishing (CMP) – химикомеханическое полирование. Это процесс, использующий химические соединения для полировки поверхности подложек Si и устранения дефектов поверхностного слоя при производстве полупроводниковых изделий, т. е. это технологический процесс обработки полупроводниковых пластин, цель которого — получение зеркально гладкой поверхности подложки. На подложке затем с помощью литографии можно воспроизводить топологические рисунки полупроводниковых структур. Полирующая суспензия представляет собой коллоидный раствор мельчайших частиц кремнезема (SiO₂) размером порядка 5—10 нм в водном растворе NaOH. Под воздействием теплоты, выделяемой при трении, происходит окисление материала подложки (Si) ионами гидроксила (OH⁻). В этом заключается химическая часть процесса полирования. Механическая часть процесса: частицы кремнезема, находящиеся в суспензии, удаляют механическим путем окисленный кремний.

Сhemical Vapour Deposition (CVD) — химическое осаждение из газовой (паровой) фазы. Рост тонких твердых пленок на подложке в результате термохимических реакций в газовой фазе. Пример: получение твердой пленки Si_3N_4 на поверхности Si по реакции взаимодействия двух газов SiH_4 и NH_3 :

$$\mathrm{SiH}_{4_{(\mathrm{rag})}} + \mathrm{NH}_{3_{(\mathrm{rag})}} \rightarrow \mathrm{Si}_{3}\mathrm{N}_{4_{(\mathrm{TB})}} \downarrow + \mathrm{H}_{2_{(\mathrm{rag})}} \uparrow.$$

Chemo-Mechanical Planarization (СМР) — химико-механическая планаризация. Технология обработки пластин кремния. Одновременно имеет целью получение чистой поверхности высокой плоскостности и утоньшение.

Chromatography — хроматография. Физико-химический метод разделения и анализа сложных смесей различных веществ. Основан на различном распределении компонентов смесей между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюентом). Различают хроматографии: адсорбционную, распределительную, ионнообменную, газовую, жидкостную, колонную, капиллярную, бумажную и др.

Circuit layout — топология, топологический чертеж микросхемы, разработка топологии, проектирование топологии микросхемы. Сложнейший процесс преобразования принципиальной, электрической и функциональной схем будущего изделия в специальное изображение. После верификации целостности будущего изделия изображение преобразуется в топологию микросхемы на основе правил проектирования литографического процесса. Разработанная топология микросхемы (специальные чертежи) будет послойно перенесена на чип посредством литографии.

Clamp — защемлять, зажимать, фиксировать. Пример: фиксирующий, (демфирующий) диод Шоттки.

Clean room — чистая комната, чистое производственное помещение. Выделенный (ограниченный) производственный (технологический) участок. С применением специальной аппаратуры влажность, температура, запыленность воздуха (концентрация пылевых частиц определенного размера) контролируются и строго поддерживаются в пределах требуемых значений. Класс чистого помещения определяет максимальное число пылевых частиц определенного размера, которые могут содержаться в одном литре (или кубическом футе) воздуха в любой точке выделенного пространства. В чистом помещении (комнате) персонал работает в специальной "непылящей" одежде, передвижение его ограничено. Такие помещения необходимы для производства интегральных микросхем и изделий микросистемной техники. Цель: уменьшение брака из-за попадания на поверхность изделия из воздуха пыли, а также уменьшение температурных колебаний в помещении (комнате) и минимизация связанного с этим литографического брака.

Closed-loop feedback — замкнутая обратная связь. Автоматическая система управления технологической операцией или технологическим процессом. Обратная связь от датчиков по замкнутому пути или группе путей воздействует на исполнительные механизмы и аппараты для поддержания выходной силы (выходных параметров) на желаемом уровне.

Coating — нанесение покрытия. Технология формирования пленок различных типов на твердой поверхности. Пример: финишное нанесение пассивирующего покрытия из пленок ($SiO_2 + \Phi CC + SiO_2$) на уже сформированный чип микроизделия, $\Phi CC - \phi oc \phi oc иликатное стекло.$

Coefficient of static friction — коэффициент статического трения. При исследовании трения между двумя твердыми телами различают три основных вида трения: сухое, граничное и жидкостное. Сухое трение проявляется при взаимном относительном движении двух очищенных и высушенных твердых тел, находящихся в естественном контакте друг с другом. Основополагающим является понятие статического коэффициента сухого трения (коэффициента трения покоя). Этот коэффициент fопределяется выражением $f = F_{\rm Tp}/N$, где $F_{\rm Tp}$ — мак-симальная сила трения в момент трогания (рубежная сила статического трения), а *N* — сила нормального давления на поверхности их контакта (так называемая нормальная сила). Самый низкий коэффициент динамического и статического трения для твердого тела (0,02) имеет политетрафторэтилен $[C_{2}F_{4}]n$, называемый ПТФЭ. Методика применяется при оценке микротрения в МЭМС, НЭМС.

Coefficient of Thermal Expansion (СТЕ) — коэффициент теплового (термического, линейного) расширения. Рассматривается скорость изменения длины объекта как функция температуры. Примеры ($\alpha \times 10^{-6}$): медь = (17÷50); дюралюминий = = (16÷47); сталь = (11÷14); стекло = (0,5÷1,0); текстолит = (0,06÷0,1).

Coherently Diffracting Domains (CDD) — когерентно рассеивающие области. Когерентность — свойство колебательных, волновых, световых процессов. Два или более подобных процесса согласованы во времени. Пример когерентного излучения — лазерное, некогерентного — светоизлучающего диода.

Comb drive — штырьевой (гребневый) двигатель. МЭМС-устройство с электростатическим принципом действия. Конструктивно выполнен в виде встречных штырей. Внешне напоминает два гребня, вложенных штырями навстречу друг другу. Гребневый электростатический двигатель имеет две части — подвижную (перемещаемую) и неподвижную (фиксированную). Подвижная часть поддерживается на гибких пружинах. Разность потенциалов, приложенная к этим двум частям, приводит к возникновению притягивающей электростатической силы. Подвижный гребень втягивается в неподвижную часть. Гребневый двигатель (микродвижитель) является основой для создания инерционных сенсоров, микроакселерометров и ВЧ резонаторов.

Сотроилd — компаунд (полимерный). Композиция на основе различных полимеров или мономеров. Предназначен для заливки чипов готовых микросхем, МЭМС-изделий или их деталей в целях изоляции в аппаратуре (бескорпусная сборка). Используется также для изготовления стойких к агрессивным средам микродеталей в объемной МЭМС-технологии.

Computer-Aided Design (CAD) — автоматизированное проектирование. Примеры программного обеспечения для автоматизированного проектирования МЭМС (САПР МЭМС): IntelliSuite, Coventor-Ware, MEMS Pro Suite и др.

Concentration dependent etching — травление, зависящее от концентрации. Пример: остановка травления кремния в определенных травителях при достижении слоя кремния, высоколегированного бором (существенное замедление скорости травления).

Conductor — проводник. Вещество, обладающее высокой удельной проводимостью. Различают: проводники первого рода, в которых носителями заряда являются свободные электроны (металлы), и проводники второго рода, в которых заряды переносятся ионами (электролиты).

Conformal — конфорный (от латин. "подобный"). Конфорное покрытие рельефа микроизделия диэлектрическими пленками SiO_2 , Si_3N_4 и др., металлическими пленками или фоторезистом. Конфорное покрытие — свойство пленки хорошо воспроизводить рельеф покрываемого изделия. Если толщина пленки на дне ступеньки равна толщине пленки на стенке этой ступеньки, то говорят, что пленка конфорная. Это идеальный случай, к которому обычно стремятся технологи. Как правило, в реальной МЭМС-технологии все покрытия, хотя и в разной степени, но все равно являются неконфорными.

Conservation law — закон сохранения. Примеры: законы сохранения импульса движения, энергии, массы.

Contact lithography — контактная литография. В данном технологическом процессе фотошаблон находится в непосредственном контакте с рабочей пластиной, где изготавливаются чипы. Такая фотолитография характеризуется относительно большой дефектностью. Поэтому экономически целесообразно ее применять там, где изготавливаются микроизделия с относительно небольшой плотностью элементов на чипе (изделия, не очень чувствительные к микродефектам на пластине). Технологически контактная литография — это экспонирование подложки светом, проходящим через маску (фотошаблон). Фотошаблон находится в прямом контакте с фоторезистом, покрывающим пластину с формируемыми чипами. Наиболее часто используется хромированный рабочий фотошаблон, как наиболее устойчивый к образованию дефектов, возникающих из-за длительного его использования. Применяются также эмульсионные рабочие фотошаблоны. Последние в меньшей степени повреждают рабочие чипы на пластине, но сами выходят из строя раньше хромированных.

Contact printing — контактная печать. См. *Contact lithography*.

Contamination — примеси, загрязнение. Общее понятие, используемое для описания нежелательного материала или инородного вещества, которое неблагоприятно влияет на электрические характеристики полупроводниковых микроизделий. Это нежелательные примеси, например, микросоединения углерода, металлов. Условно сюда можно также отнести микродефекты в полупроводнике, возникающие из-за наличия в нем нежелательных примесей (загрязнений). Для освобождения полупроводника от этих примесей широко используется технология геттерирования нежелательных примесей. Геттерирование — связывание и удержание примесей в нерабочих (некритичных) областях подложки, например, на непланарной (нерабочей) ее стороне.

Сороlуmer — сополимер. Это полимеры, молекулы которых содержат звенья мономеров различного химического состава, которые добавляются в состав основных полимеров для улучшения (изменения) их свойств (сополимеризация). Широко используются в биотехнологии (биоМЭМС). Например, в молекулах нуклеиновых кислот и большинства белков содержатся определенные последовательности звеньев. Последовательности задаются соответствующим кодом и обусловливают биологическую специфичность этих сополимеров.

Cost of ownership — стоимость собственности. Представляет собой полную (окончательную) стоимость изделия для заказчика-пользователя. Калькуляция включает все: амортизационные отчисления за использованное оборудование, стоимость использованных материалов, приспособлений (оснастки), эксплуатационные расходы, время оператора (оплату труда оператора), накладные расходы. Учитывается возможность оплаты в рассрочку, но только в период от начала вложений и

до получения конечного результата (продукции). Широко применяется при организации изготовления так называемых "заказных" микроизделий.

Coupling coefficient — коэффициент связи. Это мера эффективности, с которой деформируемый материал преобразует энергию приложенного сигнала в полезную механическую энергию (или наоборот). Считается, что микроустройства, изготовленные с использованием таких деформируемых материалов, также могут характеризоваться коэффициентом связи. Существуют разные виды коэффициентов связи материалов и микроустройств в соответствии с разными режимами возбуждения и ответным сигналом, например, электромеханический коэффициент связи.

Covalent bond — ковалентная связь. Один из видов химической связи. Основные типы химической связи: ковалентная, ионная, водородная и металлическая. Ковалентная связь осуществляется парой электронов, находящейся в общем владении двух атомов, образующих связь. Атомы в молекуле могут быть соединены одинарной ковалентной связью (H₂, H₃C—CH₃), двойной (H₂C=CH₂) или тройной (HC=CH). Различают также полярную ковалентную связь (H—Cl, H₃C—Cl), когда атомы различаются по электроотрицательности.

Cross-axis sensivity — чувствительность по поперечной оси. Отношение линейного перемещения по поперечной оси к изменению значения измеряемой величины, вызвавшей это перемещение.

Cross section — поперечное сечение. Ограниченная часть плоскости, проходящей в направлении, перпендикулярном основной оси какого-либо предмета (объемной фигуры).

Crucible — тигель. Сосуд (похожий на чашу) из тугоплавких, огнеупорных материалов для плавки полупроводниковых веществ. Применяется в технологических процессах выращивания монокристаллов по методу Чохральского. Примеры: тигель из кварца, поликристаллического кремния, карбида бора и др. Одно из главных требований: сверхвысокая чистота материала тигля и его химическая инертность для минимизации загрязнения получаемого полупроводника.

Crystal orientation — ориентация кристалла. Характеризует взаимосвязь поверхности подложки с гранями кристалла, по которым кристалл разрезан. Каждая ориентация кристалла полупроводника имеет непосредственное влияние на характеристики получаемого устройства. Для изготовления биполярных ИМС используют (111)-кристаллы, для изготовления униполярных, как правило, — (100)-кристаллы Si.

Curie point — точка Кюри. Температура, выше которой исчезает самопроизвольная намагниченность доменов ферромагнетиков. Ферромагнетик

переходит в парамагнитное состояние. Часто точкой Кюри (температурой Кюри) называют температуру любого фазового перехода второго рода. Это такие фазовые превращения, при которых плотность вещества, энтропия и термодинамические потенциалы не испытывают скачкообразных изменений, а теплоемкость, сжимаемость, коэффициент термического расширения фаз меняется скачком. Точка, при которой, например гелий (He), переходит в сверхтекучее состояние, пьезоэлектрик теряет свои свойства и др.

Curve fitting — аппроксимация кривой (от латин. "приближаюсь"). Замена одних математических функций другими, более простыми и в том или ином смысле близкими к исходным. Например, замена кривой линии близкой к ней ломаной.

Сzochralski method — метод Чохральского. Наиболее распространенный метод выращивания монокристаллов кремния, используемый промышленностью. Применяется затравочный кристалл, помещенный в контейнер с расплавленным кремнием, который вытягивается для формирования твердого монокристаллического кремниевого слитка. По методу Чохральского получают также A₃Б₅- и A₂Б₆-полупроводники.

D

Damascene — узорная инкрустация. Одна из разновидностей технологии получения металлизированных межсоединений. Главная цель технологии — повышение планаризации и надежности металлизации микроизделий (чипов). Посредством этого процесса рисунок соединительной металлизации закрепляется в предварительно протравленных в диэлектрической пленке канавках. Медная металлизация фактически как бы "утапливается" в эти канавки. Так повышается степень планаризации чипов. Ограничения технологии: пригодна для изготовления чипов с относительно небольшой плотностью элементов.

Damping matrix — матрица демпфирования (затухания) (от немец. "заглушать"). Матрица демпфирования используется для представления характеристик рассеивания энергии в структуре при ее движении. Пример: демпфирование колебаний, т. е. искусственное подавление колебаний механических, электрических и других систем.

Deep Reactive Ion Etching (DRIE) — глубинное реактивное ионное травление. Другое название — глубинное реактивное ионно-плазменное травление. Относится к технологии сухого (плазменного) травления. В отличие от "просто" ионно-плазменного травления, в реактивном ионно-плазменном травлении вместо плазмы инертного газа используется разряд в молекулярных газах. Последние со-

держат один или более атомов галогенов в своих молекулах. Выбор таких газов объясняется тем, что образуемые ими в плазме элементы реагируют с материалами, подвергаемыми травлению, образуя летучие соединения.

Deflection — отклонение, прогиб, изгиб. Прогиб — вертикальное перемещение точек оси элемента (например, полупроводниковой подложки) под действием нагрузки, изменений температуры и т. д. Максимальный прогиб полупроводниковых изделий (подложек) обычно нормируется. Изгиб — вид деформации, характеризуемый искривлением (изменением кривизны) оси элемента (например, микробалки и т. п.) под действием внешней нагрузки.

Deformation — деформация, отклонение (от латин. "искажение"). Изменение взаимного расположения точек твердого тела, при котором меняется расстояние между ними в результате внешних воздействий. Деформация называется упругой, если она исчезает после удаления воздействия, и пластической, если она полностью не исчезает. Примеры деформации: растяжение, сжатие, изгиб, кручение.

Deionized water — деионизированная вода. Вода, из которой удалена большая часть ионов и загрязняющих частиц. Идеально подходит для полупроводникового производства. В настоящее время это понятие заменено понятием "сверхчистая вода" (ultra pure water).

Dendrimer — дендример. Искуственно (синтетически) созданная с наноуровневой точностью цепь из молекул. Подобен полимерам, но основное отличие от последних — имеет не случайное, а определенное расположение молекул в цепи. Используется для определения и лечения заболеваний.

Density — плотность. Масса единичного объема вещества.

Deposition — осаждение. Технологическая операция, в ходе которой материалы осаждаются в виде пленок на какую-либо подложку. Осаждением обычно получают тонкие проводящие или диэлектрические пленки. Последние используются для формирования МОП-затворов, конденсаторов, тонкопленочных сопротивлений и межсхемных соединений в микроизделиях. Электроосаждение используется в LIGA-технологии для формирования гальванического покрытия на элементы подложки.

Descum — операция плазмохимического травления (удаления) непроявленного фоторезиста.

Design kit — набор для проектирования. Система автоматизированного проектирования. Набор средств и инструментов для проектирования интегральных схем. Набор технической информации, программного обеспечения, файлы компьютерных данных, которые позволяют проектировщику моделировать, имитировать и проектировать топологию микросхем с учетом конкретной технологии. Пример: САПР КМОП ИС с минимальными размерами 0,8 мкм.

Design layout and validation — проектирование топологии и проверка. Имеется в виду проектирование топологии микроизделия и проверка правильности результатов этого проектирования. Представляет собой экспертное определение (определение посредством технической экспертизы) качественных показателей, которым данный вариант топологии должен соответствовать.

Design of Experiments (DOE) — план эксперимента. Планирование эксперимента — это специальная методология, используемая для получения наиболее важных (главных) данных из эксперимента. Как правило, применяется в экспериментах со многими определяемыми переменными. Охватывает собственно разработку плана, организацию его осуществления и контроль за выполнением. К числу важнейших задач планирования эксперимента относятся повышение эффективности эксперимента в целях концентрации материальных вложений на важнейших направлениях, а также учет опыта передовых научно-технических коллективов разработчиков.

Design rules — правила проектирования. Практически полученные и сформулированные правила проектирования микроустройств. Формируются на основании большого практического опыта, полученного при многократном изготовлении микроустройства и его частей. Включают в себя тестирование различных материалов, а также определяют минимальную ширину элементов, минимальное расстояние между элементами, размеры (степень) перекрытия элементов (допуск для совмещения, точнее для рассовмещения), расстояние между отверстиями для травления, свойства применяемых осаждаемых пленок и многое др.

Deviation — девиация (от латин. "отклонение"). Широко применяемое в различных областях выражение. Примеры: отклонение движущегося тела (самолета, снаряда, корабля и др.) от заданного направления (расчетной траектории) под влиянием каких-либо случайных внешних причин; наибольшее отклонение частоты от среднего значения при частотной модуляции; девиация магнитного компаса — отклонение стрелки компаса от направления магнитного меридиана; отклонение в нормальном развитии какого-либо органа и др.

Devitrification — расстекловывание, кристаллизация стекла. Процесс, в ходе которого некристаллический материал (стекло) становится кристаллическим твердым телом. **Device** — отдельное устройство, прибор (например, интегральная схема, транзистор, диод), компонент, элемент.

Die — кристалл. Чип, отрезаемый от большой полупроводниковой пластины перед упаковкой (перед посадкой в корпус).

Dielectric constant — диэлектрическая постоянная. Это устаревшее название диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость — величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме. В изотропной среде (пленке) диэлектрическая проницаемость связана с диэлектрической восприимчивостью определенным соотношением. Диэлектрическая проницаемость в анизотропной среде (пленке) — тензор. Диэлектрическая проницаемость зависит от частоты поля. В сильных электрических полях диэлектрическая проницаемость начинает зависеть от напряженности поля.

Differential Algebraic Equations (DAEs) — дифференциально-алгебраические уравнения. Это уравнения, связывающие искомую функцию, ее производные (или дифференциалы) и независимые переменные. Решением, или интегралом, дифференциального уравнения является функция, при подстановке которой в дифференциальное уравнение последнее обращается в тождество. Процесс решения дифференциального уравнения называется его интегрированием. С помощью дифференциального уравнения записываются многие реальные процессы. Поэтому дифференциальные уравнения имеют исключительно важное значение для микросистемной техники.

Difference quantity — дифференциальная величина. Некоторое обобщенное понятие производных и дифференциалов. Различают первые и вторые производные, частные и полные производные и дифференциалы.

Diffraction — дифракция. Различают дифракцию волн и частиц. Дифракция волн — огибание волнами различных препятствий. Дифракция волн свойственна всякому волновому движению. Возникает, если размеры препятствия порядка длины волны или больше. Дифракционная картина (чередование световых максимумов и минимумов) результат интерференции световых волн. Явление дифракции волн существенным образом влияет на фотолитографические процессы в технологии СБИС, МЭМС и НЭМС. Дифракция частиц рассеяние потока микрочастиц (электронов, нейтронов, атомов, молекул и др.) кристаллами или молекулами жидкостей и газов с образованием чередующихся максимумов и минимумов в интенсивности рассеянного пучка. Дифракция частиц аналогична дифракции света и является проявлением корпускулярно-волнового дуализма частиц. Наблюдается для частиц, длина волны де Бройля которых порядка расстояния между рассеивающими центрами. Дифракционная картина зависит от внутреннего строения рассеивающего объекта. На дифракции частиц основаны электронография и нейтронография.

Diffusion — диффузия. Высокотемпературный процесс, посредством которого химические реактивы (легирующая примесь) вводятся в кристаллическую структуру полупроводниковых материалов для изменения ее электрических свойств на необходимых участках. Диффузия — это движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций или к установлению равновесного распределения концентраций частиц данного сорта в среде. В отсутствие макроскопического движения среды диффузия молекул (атомов) определяется их тепловым движением (так называемая молекулярная диффузия). При наличии в среде стационарных перепадов температуры, электрических полей и т. п. диффузия приводит к установлению равновесного распределения концентраций, характеризуемого соответствующими градиентами (термодиффузия, электродиффузия и т. д.). В однородной системе (газ, жидкость) при молекулярной диффузии в отсутствие внешних воздействий диффузионный поток (поток массы) пропорционален градиенту его концентрации. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом диффузии. В физике и технологии, кроме диффузии молекул (атомов), рассматривают диффузию электронов проводимости, дырок, нейтронов и других частиц.

Diffusion bonding — диффузионное соединение. Метод соединения материалов посредством нагревания их до температуры ниже точки плавления и последующего сжатия этих материалов для получения сцепления (прилипания, адгезии) их в твердом состоянии за счет взаимной диффузии атомов. Этот метод используется для соединения металлов или для соединения керамики с металлом.

Diffusion gauge — диффузионный датчик деформаций (тензодатчик) (от латин. "напряженный" и "датчик"). В работе прибора используется пьезорезистивный (тензорезистивный) эффект. Пьезорезистивный эффект получают посредством формирования диффузионного слоя *p*-типа (или *n*-типа) на *n*-типа (*p*-типа) кремниевой подложки, отсюда и название устройства. С использованием диффузионного датчика деформации можно изготовить сенсор давления, встроив его в кремниевую диафрагму. По сути, это измерительный преобразователь в виде тензорезистора, сопротивление которого изменяется под влиянием деформации (сжатия или растяжения) тела, на котором укрепляется тензорезистор. Подобный тип датчика имеет меньшие размеры и более высокую чувствительность по сравнению с реостатным тензодатчиком. Тензорезистивный эффект — это изменение электросопротивления проводника в результате его деформации. Используется для измерения смещений или деформаций.

Dislocation — дислокация. Линейные дефекты кристаллической решетки, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Дислокации определяют так называемые структурно-чувствительные свойства кристаллов (прочность, пластичность и др.). Простейшие дислокации — краевая и винтовая, возможны смешанные дислокации. Пластическая деформация кристаллов обусловлена движением дислокации. При пластической деформации дислокации интенсивно "размножаются", обусловливая дальнейшую деформацию. Деформации влияют на электрические и оптические свойства кристаллов.

Dissolved wafer process — технология "сплавления" подложек. Разработана в университете штата Мичиган (США). Жидкостная объемная микрообработка. Включает в себя анодное соединение кремниевого сенсора с несущей стеклянной подложкой. Можно использовать для создания инерционных устройств и сенсоров.

Doping — легирование. Технология модификации материала добавлением примеси. Это введение посторонних атомов в твердое тело, например, в полупроводник для создания требуемой электрической проводимости. Например, различают ионное легирование (ионное внедрение), легирование при выращивании монокристаллов, при эпитаксии, легирование поликристаллического кремния, диэлектрических пленок и др.

Dose (Q) — доза. Точно отмеренное количество чего-либо (какого-либо вещества или лекарства). В имплантации доза — число ионов в луче ионной имплантации, приходящееся на единицу площади поверхности пластины. Размерность: ионы/см².

Drift — дрейф, погрешность. Медленное изменение со временем метрологических характеристик измерительного устройства. Дрейф заряженных частиц — медленное (по сравнению с тепловым движением) направленное движение заряженных частиц (электронов, дырок, ионов и т. д.) в среде под влиянием внешних воздействий, например электрических полей.

Dry etching — сухое травление. Процесс травления в газовой фазе посредством физической и/или химической реакции реактивного газа или плазмы. Реактивный газ реагирует с подложкой и удаляет материал, формируя элементы требуемой формы или размера. Пример: травление Si в газе HCl или парах SiCl₄. Различают следующие методы плаз-

менного травления: ионно-плазменное, ионно-лучевое, плазменное, реактивное ионное, реактивное ионно-лучевое и т. д.

Dry strip — сухое снятие покрытия. Плазмохимическое удаление фоторезиста. Сухой процесс удаления фоторезиста после ионной имплантации. Превращает фоторезист в золу. Сухая технология достигается с использованием фторсодержащего газа (CF₄, SF₆, NF₃, CCl₂F₂, C₂F₆, XeF₂ и др.) и высокочастотной (сверхвысокочастотной) плазмы.

Durability — износоустойчивость, прочность. Износоустойчивость (износостойкость) — сопротивление материалов деталей и трущихся изделий износу. Прочность — способность материала сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы при действии внешних нагрузок. Прочность твердых тел обусловлена в конечном счете силами взаимодействия между атомами и ионами, составляющими тело. Прочность зависит не только от самого материала, но и от вида напряженного состояния (растяжения, сжатия, изгиба и др.), от условий эксплуатации (температуры, скорости нагружения, длительности и числа циклов нагружения, воздействия окружающей среды и т. д.). В зависимости от всех этих факторов приняты различные меры прочности: предел прочности, предел текучести, предел усталости и др. Задача повышения прочности решается введением легирующих добавок, применением композиционных материалов, термической обработкой и другими технологическими приемами.

^в∰и Страничка РФФИ

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области физики, математики, информатики, механики, химии и биологии и поддержанных Российском фондом фундаментальных исследований (РФФИ) по итогам конкурса 1999 г. Эти отчеты представляют определенный интерес для специалистов в области микро- и наносистемной техники. Общий список работ опубликован в "Информационном бюллетене РФФИ", № 7, 1999 г. (http://www.rfbr.ru).

Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики образования однослойных углеродных нанотрубок

Номер проекта: 99-03-32081 Год представления отчета: 2002

Впервые систематически изучено влияние на выход одностенных углеродных нанотрубок (OHT) всех регулируемых параметров процесса для Ni/Co катализатора и найдены оптимальные условия синтеза нанотрубок: соотношение металлов Co/Ni = 3/1, общее содержание катализатора в графите анода — 2-3 ат. %, давление гелия — 600-650 Topp, ток дуги для стержня диаметром 8 мм — 93-97 A, ширина межэлектродной щели — 2,5-3,0 мм. Содержание трубок в продуктах синтеза не превышало 6-8 мас. %, что в 2—4 раза меньше, чем в случае применения Ni/Y катализатора.

Впервые обнаружены условия, при которых в электродуговом процессе основным нанотрубным продуктом в газовой фазе оказываются двухслойные углеродные нанотрубки (катализатор Ni/Co/Fe/S в

атмосфере Ar + H₂). Внутренний диаметр двухслойных нанотрубок варьировался от 1,1 до 4,2 нм. Расстояние между графеновыми слоями, образующими стенку трубки, составляло 0,39 \pm 0,02 нм.

Экспериментально показано, что наличие серы не является критическим фактором для образования второго слоя.

Дано качественное объяснение механизма образования двухслойных трубок.

Впервые измерена кинетика окисления продуктов электродугового синтеза воздухом в широком интервале температур и обнаружено, что константа скорости окисления ОНТ имеет низкий предъэкспонент и низкую энергию активации (13—18 ккал/моль), что указывает на основной вклад в окислительное разрушение трубок реакций углеродных атомов в местах дефектов структуры трубок и на их открытых концах.

Впервые измерена кинетика окисления кристаллов фуллеренов C60 воздухом. Обнаружено, что в интервале температур 300—450 °С окисление идет с автоускорением и хорошо описывается уравнением автокатализа. Показано, что применительно к продуктам электродугового синтеза термогравиметрия не дает количественной оценки содержания ОНТ в образце, что обусловлено наличием в продуктах электродугового синтеза углеродных наночастиц, кинетика окисления которых совпадает с кинетикой окисления нанотрубок. Отработана методика очистки продуктов электродугового синтеза до 80—90 мас. % содержания ОНТ в образце.

Государственное учреждение Институт проблем химической физики РАН

Фемтосекундная спектрохронография органических молекул и фотохимических реакций с нанометровым пространственным разрешением

Номер проекта: 99-03-32358 Год представления отчета: 2002

Освоен синтез фотохромных соединений (производных нафтаценхинонов и др.) и методики изготовления одно-, трех- и многослойных Ленгмюр—Блоджетт пленок, содержащих эти фотохромные соединения.

Создана экспериментальная установка, предназначенная для исследования отдельных молекул и фотохимических реакций в поверхностных наноструктурах с нанометровым пространственным разрешением. Экспериментальная установка создана на основе объединения сканирующего туннельного микроскопа, сканирующего оптического микроскопа ближнего поля, фемтосекундного титан-сапфирового лазера и системы счета фотонов. Такое сочетание дает возможность одновременного контроля и управления электронными и оптическими свойствами молекул на поверхности и в наноструктурах при инициировании фотореакций локализованными (пространственный масштаб порядка 100 нм) световыми полями в непрерывном и фемтосекундном (до 30 фс) режимах возбуждения.

Разработана методика идентификации изомерных и конформационных форм фотохромных веществ с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) с высоким пространственным разрешением вплоть до молекулярного. Методом СТМ/СТС обнаружены различия в электронной и топологической структурах как для упорядоченных молекулярных пленок, так и для индивидуальных молекул при светоиндуцированном переходе.

Экспериментально и теоретически исследован обратимый фотоиндуцированный конформационный переход молекул нафтаценхинонов из одной формы в другую при изменении длины волны воздействующего оптического излучения. Обнаружено, что переход молекулы из одного состояния в другое под действием оптического излучения сопровождается появлением или исчезновением дополнительных уровней, дающих вклад в туннельную проводимость.

Для молекул в форме А была обнаружена подзона незаполненных электронных состояний, отсутствующая для формы В. Был обнаружен пик плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми, соответствующий квазидвумерному характеру проводимости пленки. Токовые изображения отдельных молекул в А-форме отличаются дополнительной тонкой структурой, связанной с конформационными изменениями молекулы под действием оптического излучения в диапазоне 400-480 нм. При исследовании молекул органических красителей, помещенных в поверхностные неметаллизированные наноструктуры, было достигнуто пространственное разрешение 50 нм в режиме сбора флуоресценции зондом СОМБП как при непрерывном, так и при фемтосекундном возбуждении. Было обнаружено, что при двухфотонном возбуждении флуоресценции красителей (родамин 6Ж, родамин 101 и DCM) фемтосекундным излучением наблюдается плавное понижение концентрации молекул люминофора у границ наноструктуры в большинстве исследованных образцов. Для решения задач, связанных с управлением оптическими свойствами отдельной молекулы, и изучения влияния размеров, формы и материала матрицы наноструктур на пространственное распределение квантового выхода флуоресценции красителей и концентрации продуктов фотореакции были разработаны специальные вычислительные методы, свободные от приближений, характерных для скалярных и векторных теорий дифракции. Данные методы основаны на прямом численном решении системы уравнений Максвелла и позволяют не только вычислить правильное распределение светового поля, воздействующего на молекулы в наноструктурах, но и учесть влияние "возмущающего" действия оптического зонда микроскопа ближнего поля.

Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М. В. Ломоносова

Анализ микро- и наноразмерных структур на основе кремния, легированного редкоземельными элементами

Номер проекта: 99-03-32757 Год представления отчета: 2002

Для развития методов анализа наноразмерных объектов и получения спектроскопических данных об оптически и электрически активных формах примесей в структурах на основе кремния и твердых растворов кремний-германий (до 10 % Ge), легированных РЗЭ, были исследованы одно- и многослойные структуры с толщиной селективно легированных эрбием областей от 10 до 1500 А, выращенные методами сублимационной молекулярнолучевой эпитаксии с кристаллическим источником Si : Ег и металлическим источником Ег, а также структуры, полученные при ионной имплантации Er и Но. Наиболее важным результатом работ по проекту является определение примесного состава микро- и наноразмерных структур на основе кремния, легированного редкоземельными элементами. Концентрация и распределение примесей РЗЭ, кислорода, углерода, водорода, германия, а также в ряде случаев бора, фосфора, алюминия, т. е. примесей, определяющих люминесцентные свойства кремниевых структур, были установлены с применением комплекса аналитических методов, включающего вторично-ионную масс-спектрометрию, спектроскопию обратного рассеяния ионов, люминесцентную спектроскопию, релаксационную спектроскопию глубоких уровней, адмиттанс-спектроскопию, С-V методы, метод эффекта Холла. Указанные примеси в эпитаксиальных и имплантированных структурах были определены в интервале концентраций от 1Е21 до 1Е12 ат/см³ для многих структур с нанометровым разрешением, что позволило установить параметры эпитаксиального роста высококачественных структур без сегрегации легирующих примесей и получить эффективно излучающие структуры с оптической и электрической накачкой на основе кремния.

Получены детальные спектроскопические данные об оптически активных формах примесей эрбия и гольмия в наноструктурах на основе кремния и твердых растворов кремний-германий, позволяющие проводить определение этих примесей методом низкотемпературной фотолюминесценции в областях длин волн 1,54 мкм, где наблюдаются линии излучения перехода 4I13/2-4I15/2 иона Er3+, и 1,9—2,2 мкм (переход 5I7-5I8 иона Ho3+).

Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н. И. Лобачевского

Строение и физико-химические свойства кремнеземных наноструктур, полученных золь-гель синтезом в нанопорах филаментарного углерода

Номер проекта: 99-03-32274 Год представления отчета: 2001

Без помощи сверхкритической сушки были синтезированы кремнеземные наноструктуры (аэрогели), содержащие в своем составе наночастицы оксидов металлов. Эти наноструктуры обладают высокой (до 1250 м²/г) удельной поверхностью, мезопористой структурой и значительной устойчивостью к спеканию до температуры 1173 К. Синтез аэрогелей был осуществлен золь-гель методом путем темплатирования кремнеземом нановолокнистого углерода. В качестве источника кремнезема использовался тетраэтоксилан. Углерод впоследствии выжигался. Анализ структуры аэрогелей выявил наличие в них кремнеземных нанотрубок и нановолокон.

Тестирование образцов аэрогелей в реакции прямого окисления сероводорода в серу показало, что в стехиометрических условиях в интервале температур 573—623 К конверсия сероводорода достигает 60 % при селективности, близкой к 100 %, а в условиях значительного избытка кислорода при температуре 433 К конверсия и селективность составляли 73 и 100 % соответственно.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (статус государственного учреждения)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонких пленках

Номер проекта: 99-03-32184 Год представления отчета: 2001

Экспериментальное исследование было направлено на изучение механизмов и особенностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и множественного СВС (МСВС) в тонких пленках. Литературный обзор показывает, что многие твердофазные превращения, проходящие в автоволновом режиме в твердой фазе (взрывная кристаллизация, твердофазная полимеризация, фазовый переход металл-диэлектрик в диоксиде ванадия VO₂), весьма схожи с CBC и MCBC в тонких пленках и предполагает общий химический механизм этих явлений. Этот список дополняет обнаруженная авторами проекта твердофазная кристаллизация адсордированной воды. Характер осцилляции фронта и низкая энергия активации $(E \sim 100 \, \text{Дж/моль})$ показывают, что низкоэнергетические возбуждения, а не диффузия являются основными механизмами исследуемых нами явлений.

Сказанное выше предполагает, что температура инициирования СВС и МСВС может совпадать с температурой твердофазных превращений массивных образцов. Действительно, показано, что температура фазового перехода металл—диэлектрик в FeS совпадает с температурой инициирования СВС в Fe/S двухслойной пленочной системе. Связь между явлениями СВС и фазовым переходом порядок—беспорядок также обнаружена для классической в теории упорядочения системы Си—Аи. Показано, что температура инициирования СВС в Сu/Au двухслойных пленочных системах совпадает с температурой Курнакова упорядоченной СuAu фазы. Для других пленочных систем, в продуктах реакции которых образуются сверхструктуры, аналогичное имеет место. Проведено исследование СВС в системах, где пленочные реагенты находятся в различных политипных модификациях.

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Магнитные жидкие кристаллы на основе координационных соединений

Номер проекта: 9-03-32716 Год представления отчета: 2001

Созданы новые координационные соединения элементов лантаноидного ряда с основанием Шиффа и перфторалкилсульфатными анионами, обладающие маловязкими и низкотемпературными жидкокристаллическими фазами с большой магнитной анизотропией, что имеет принципиальное значение для научного (магнитооптические эффекты) и практического (управляемые магнитным полем устройства) применения. Значения и знаки магнитной анизотропии смектических фаз двух серий лантанидных комплексов с основаниями Шиффа и C₁₂H₂₅OSO₃ или NO₃ анионами свидетельствуют об изоструктурности соединений в ряду лантаноидов. Теория магнитной анизотропии парамагнитных комплексов адаптирована к парамагнитным жидким кристаллам, образованным этими комплексами.

Синтезировано первое соединение железа с замещенным производным салицилового альдегида, обладающее одновременно жидкокристаллическим и спин-переменным (spin-crossover) свойством. Обнаружены аномалии в температурной зависимости параметров спектров ЭПР, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и диэлектрической релаксации жидкокристаллического парамагнитного комплекса хрома LCrCl₃ (L-азоциклический лиганд), обусловленные, повидимому, переходом системы из параэлектрического в дипольно-упорядоченное состояние и спиновыми вариациями, вызванными магнитоэлектрическими эффектами.

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Равновесия во взаимодействиях макромолекула—наночастица металла и управление устойчивостью и структурными характеристиками нанокомпозитов полимер—металл

Номер проекта: 99-03-33470 Год представления отчета: 2001

Сформулирован ряд общих принципов, руководствуясь которыми можно варьировать устойчи-

вость данного комплекса (нанокомпозита) полимер — металл и подбирать условия проведения псевдоматричного процесса в целях получения золя металла с заданными структурными характеристиками. Эти принципы опираются на установленный на первом этапе факт обратимости нековалентных взаимодействий макромолекула-наночастица и, как следствие, на возможность определения термодинамических параметров комплексообразования макромолекул данного строения с наночастицами данного металла из данных о температурной зависимости среднего размера частиц, формирующихся при восстановлении ионов металла в полимерном растворе известной концентрации. Мерой термодинамической устойчивости комплекса может служить вероятность взаимного узнавания (комплексообразования) макромолекула-наночастица.

Аналитическая форма зависимости этой вероятности от размера частиц, концентрации полимера и температуры позволяет на количественном уровне предсказывать поведение нанокомпозитов при варьировании тех же параметров, размер частиц, формирующихся в псевдоматричном процессе, а также предельную температуру существования комплекса, если определены термодинамические параметры комплексообразования. В случае комплексов полимер—частица, стабилизированных кулоновскими взаимодействиями,на качественном уровне может быть предсказано их поведение при варьировании ионной силы, pH среды и концентрации потенциалобразующих ионов.

В рамках известных предположений может быть оценена минимальная ("критическая") длина макромолекул, необходимая для устойчивости нанокомпозита в заданных условиях. Для получения заданного распределения по размерам (например, бимодального) с помощью тех же уравнений можно подобрать режим восстановления, например, способ и момент изменения температуры.

Объектами исследования служили золи меди, стабилизированные такими полимерами, как поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактам и поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат.

В ходе исследований получен неожиданный результат. Оказалось, что золи меди, стабилизированные упомянутыми поли-N-виниллактамами, являются активными катализаторами гидролиза лактамных циклов в мономерных звеньях этих полимеров.

Московский автомобильно-дорожный институт (Государственный технический университет)

Фююсти нанотехнологий

NanoGrowth: инструмент для производства нанотрубок

Пока исследователи и разработчики разных стран ищут и находят способы создания полупроводниковых электронных устройств на базе нанотрубок, компания *CEVP* сообщает о создании инструмента для изготовления углеродных нанотрубок в коммерческих масштабах. *NanoGrowth*, созданный на основе технологии, разработанной в Технологическом институте Университета Сюррея (*University of Surrey's Advanced Technology Institute*), выращивает нанотрубки при низкой температуре. Как ожидается, *NanoGrowth* будет доступен для приобретения уже в марте 2006 г. (рис. 1).



Рис. 1. Установка для производства нанотрубок

Технология изготовления нанотрубок, требующая в некоторых случаях температуры до 1000 °С, до сих пор являлась одним из главных препятствий к внедрению углеродных нанотрубок в широкий спектр устройств. Главное достоинство *Nano-Growth* — возможность выращивать нанотрубки при комнатной температуре внутри камеры диаметром 75 мм.

Технология контроля температуры позволяет выращивать нанотрубки даже на таких чувствительных к нагреву материалах, как пластик, с довольно высокой эффективностью и контролируемыми параметрами: длиной, плотностью и расположением.

В *CEVP* полагают, что *NanoGrowth* можно использовать для нанесения нанопроводников на полупроводниковые интегральные микросхемы, для создания быстродействующих полевых транзисторов, микроскопических теплоотводов, полимерных композитов высокой прочности, сенсоров и источников света для плоскопанельных дисплеев.

Источник: IXBT: Инструмент для производства нанотрубок (http://www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?05/14/43)

Гибкий аккумулятор от NEC

Компания *NEC* представила опытный образец аккумуляторной батареи для портативной электроники, которая может сворачиваться в трубочку и изгибаться, как пластиковая пленка (рис. 2). Кроме необычайной гибкости, батарея характеризуется уникальной скоростью зарядки. Она заряжается всего за 30 с, в то время как представленный ранее прототип от *Toshiba* вбирал заряд за 60 с. Как утверждают разработчики, батарея будет востребована в первую очередь в мобильных устройствах и технологиях "электронной бумаги". Действительно, если совместить "электронную бумагу" от *E Inc* с гибким аккумулятором, получится полноценная "электронная газета".



Рис. 2. Демонстрация гибкой батареи от NEC

Новая батарея создана на основе так называемых радикальных органических полимеров, выступающих здесь даже в роли электродов. Отсюда, кстати, и название новинки — Organic Radical Battery (ORB). Электролит-гель здесь также гибок и подвижен, а общая толщина ORB составляет всего 300 мкм. Батарея также не будет наносить вреда экологии: ORB не содержит тяжелых металлов.

Плотность энергии в новой батарее весьма высока — 1 мВт \cdot ч/см². Так что для чипов, скажем, типа *RFID* она может предоставить возможность десятки тысяч раз отправить радиосигнал.

Если же сделать гибрид из такой батареи и солнечной, то в недалеком будущем могут появиться полностью гибкие компьютеры. Создатели батареи также прочат ей успех в смарт-картах и системах электронных платежей.

Новинку представили на выставке iEXPO 2005, проходившей в Токио с 7 по 9 декабря.

Источник: NEC: NEC Develops New Ultra-Thin, Flexible, Rechargeable Battery Boasting Super-Fast Charging Capability (http://www.nec.co.jp/press/en/0512/0701.html)

Новый сверхточный микроскоп открывает тайны наномира

Биологи из Стэнфордского университета сконструировали новый тип микроскопа, позволяющий исследовать белок в реальном времени, получая информацию о его структуре с точностью до отдельных атомов. Как объяснили ученые в выпуске журнала *Nature* от 13 ноября, сверхточный инструмент предназначен, в первую очередь, для изучения процесса копирования отдельных генов с молекулы ДНК.

В статье, опубликованной 8 ноября в журнале *Physical Review Letters*, исследователи детально описали принцип действия нового микроскопа. Он представляет собой "улучшенную версию" так называемого оптического пинцета, давно используемого биологами для исследования живых клеток и белковых макромолекул. Новый микроскоп способен захватывать молекулу протеина с помощью инфракрасного излучения и отображать ее состояние и перемещение в режиме реального времени.

"В экспериментах, описанных в журнале Nature, мы получили изображения с детализацией, которая превосходит разрешение изображений, полученных с помощью любых современных средств исследования белков, — объясняет Стив Блок, профессор физики и биологии. — Мы получили изображения с разрешением в один ангстрем, что составляет десятую часть нанометра, или эквивалентно диаметру атома водорода. Изображения, получаемые с помощью современных техник, могут оперировать только с нанометрами, и, соответственно, изображение белка, полученное с помощью традиционного оборудования, в 10 раз грубее картинки, получаемой на нашем микроскопе".

С. Блок и коллеги решили с помощью нового микроскопа решить один из фундаментальных вопросов молекулярной биологии, называемый "основной догмой". Он заключается в детальном описании механизмов транскрипции ДНК и последующего синтеза белков (рис. 3).

Ученые остановили свой исследовательский взгляд на проблеме транскрипции молекулы ДНК, т. е. на изучении механизмов переписывания информации с ДНК на молекулу РНК, с которой уже происходит синтез белков. Процесс этот начинается с "включения" энзима РНК-полимераза (RNAP). Этот энзим синтезирует новую цепочку РНК, химически "копируя" каждый нуклеотид ДНК. При этом он перемещается вниз по молекуле до конца определенного гена, оставляя за собой новую синтезированную копию РНК. "РНК — один из самых важных в природе энзимов, — говорит Блок. — Поэтому понимание того, как происходит копирование ДНК, очень важно для молекулярной био-



Рис. 3. Процесс транскрипции ДНК

логии, генной инженерии и медицины. Без РНК не было бы синтеза белков, а без него — жизни вообще".

Уже много лет известно, что РНК синтезируется постепенно — в одну единицу времени синтезируется один нуклеотид. Но остается открытым вопрос: как при этом перемещается вдоль молекулы ДНК энзим РНК-полимераза. То ли он скользит вдоль нуклеотидов, то ли перепрыгивает от одного к другому. Этот последний процесс был назван дискретным перемещением (рис. 4). Ученые приводят пример с чтением книги: когда глаза скользят по строке, то взгляд не останавливается на отдельных буквах, а "глотает" слова целиком, перепрыгивая от одного к другому. До сих пор ведутся дебаты о том, каким именно образом происходит копирование ДНК. Но разрешить их стало возможным только с появлением нового микроскопа, о чем и рассказали исследователи в журнале Nature.

Нуклеотиды А, Т, Г или Ц в молекуле ДНК разделены промежутком в 3,4 Å (0,34 нм), поэтому современные микроскопы с пределом разрешения в 10 Å не могли помочь узнать, как происходит перемещение энзима. Работа по улучшению "оптического пинцета" микроскопа велась исследователями почти десятилетие.

Для того чтобы создать новый микроскоп, ученым пришлось преодолеть две



Рис. 4. Перемещение энзима. Модель составлена по результатам новой микроскопии

проблемы, мешавшие достичь такого высокого разрешения. Это проблема флуктуации сигналов и проблема изгибания световых волн. Для "выпрямления" световых лучей ученые наполнили оптику микроскопа гелием, у которого коэффициент рефракции в 10 раз ближе к коэффициенту рефракции вакуума, чем к коэффициенту обычного воздуха. Также была немного изменена техника исследования молекулы ДНК с помощью "оптического пинцета". Вместо меток на концах молекулы ДНК ученые прикрепили метку к энзиму и РНК, что сделало возможным проследить движение энзима по ДНК.

В объектив нового микроскопа попал энзим РНК-полимераза бактерии *E. coli*. Ученые смогли приоткрыть тайну над процессом синтеза РНК. Как говорит Блок, "...Скорее всего, правильнее описывает передвижение энзима модель дискретного перемещения. РНК-полимераза — это молекулярная машина, которая получает энергию для продвижения вниз по ДНК от самой реакции копирования нуклеотидов. Представьте себе асфальтоукладчик, подзаряжающийся и едущий дальше от каждого метра проложенного им асфальта. Природа сделала нечто подобное. При этом молекулярная машина не скользит вдоль нуклеотидов, а перемещается от одного к другому скачками — дискретно".

Также Блок и его коллеги узнали, как именно происходит перемещение энзима вдоль ДНК. Ими была разработана модель, которую они назвали "тепловым храповиком". Так, броуновское движение заставляет энзим постоянно колебаться то вперед, то назад по молекуле ДНК. Но синтезированные ранее основания РНК не дают РНК-полимеразе сделать "шаг назад", и благодаря тепловому движению энзим постоянно перемещается вперед, синтезируя все больше и больше оснований.

Исследования ученых не остановились на одной РНК-полимеразе. Новый микроскоп позволил изучить четвертичную структуру многих белков, что ранее было довольно трудной процедурой. По сравнению с кристаллографией новый микроскоп позволит получить данные о белке намного быстрее.

Источник: EurekAlert: New microscope allows scientists to track a functioning protein with atomic-level precision (http:// www.eurekalert.org/pub_releases/2005-11/su-nma110805.php)

Фуллерены снижают негативное действие радиоактивного излучения на организм

Адам Дикер из американского университета Томаса Джефферсона и компания *C Sixty* полагают, что фуллерены помогут защищать ткани людей от побочных эффектов воздействия радиации и химиотерапии при лечении рака. Пока только один препарат подобного типа прошел проверку *FDA* и рекомендован для устранения последствий лучевой и химиотерапии — амифостин. Новое лекарство, похоже, в несколько раз эффективнее амифостина, поэтому исследовате-



Рис. 5. Модель фуллерена

ли уверены, что с помощью нанотехнологий создали новый тип лекарств.

Исследователи рассчитали, что параметры электронных оболочек фуллерена C₆₀ позволят этому "шару" из атомов углерода эффективно притягивать к себе и нейтрализовывать так называемые активные формы кислорода — один из главных факторов повреждения клеток при лечении пациентов химиотерапией и облучением (рис. 5).

Проверили ученые это предположение на эмбрионах рыбок — полосатом данио. На третий день развития эмбриона этих рыб уже видно, как изменились внутренние органы под воздействием на них радиоактивного излучения и препаратов химиотерапии.

Опыт показал, что фуллерены, вводимые или перед, или непосредственно после облучения, снижали повреждения органов наполовину — на две трети, т. е. столь же хорошо, как препарат амифостин, используемый в аналогичных целях", — говорит Дикер.

Но амифостин — ядовит, а C_{60} , как полагает компания *C Sixty*, — нет (рис. 6). Хотя другие группы исследователей ранее сообщали, что обычные фуллерены опасны для здоровья. *C Sixty*, между



Рис. 6. Работа фуллерена в клетке: молекулы С₆₀ притягивают активный кислород — двойные кружки

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2006 -



Рис. 7. Модификации фуллеренов, безопасные для организма

тем, считает их лекарством будущего (даже название фирмы говорит об этом).

Как объяснил Дикер, в отличие от фуллеренов, препарат амифостин нестабилен и хуже воздействует на организм. Исследования показали, что если покрыть фуллерен слоем защитных молекул, его токсичность заметно снижается, и вред организму не наносится (рис. 7).

Впрочем, до использования фуллеренов в медицинской практике, как признают сами авторы этой идеи, потребуется провести еще множество исследований как в отношении клинической эффективности препарата для людей, так и в отношении его безопасности.

Сейчас Дикер проводит дополнительные эксперименты, направленные на изучение клинической эффективности препарата. Также необходимо однозначно выяснить, будет ли давать побочные эффекты новое лекарство или нет. Некоторые результаты исследований ученые уже представили в Филадельфии на ноябрьской конференции, посвященной терапии раковых заболеваний и проблеме доставки лекарств. Также Дикер добавил, что благодаря покрытию фуллеренов защитным слоем специальных молекул удалось значительно снизить их ранее выявленную токсичность. Кроме защитной функции, это покрытие предотвращает накопление радиоактивных изотопов в таких частях тела, как кости и печень. Но эти эффекты нуждаются в более детальной проверке.

Источник: Monsters And Critics: Nano World: Nano-based antiradiation drug (http://science.monstersandcritics.com/ features/article_1065456.php/ Nano_World_Nano-based_antiradiation_drug)

Нанолазер из кремния

Ученые из США смогли синтезировать кусочек наноструктурированного кремния, излучающего некоторое время лазерные лучи (*Nature Materials* 4 887 2005).

В качестве основы лазера (рис. 8) команда исследователей из университета Брауна (США) взяла "кремниевую вафлю", в которой полупроводниковый слой кремния располагался на изоляторе (*silicon-on-insulator SOI*). Затем, наложив на "вафлю" маску, представляющую собой матрицу нанопор, ионным травлением ученые получили "дырявую" кремниевую пластину с числом пор около миллиарда. Диаметр пор составлял около 60 нм. Далее пластина была помещена в криостат, где ее охладили до 10 К и накачали зеленым светом мощностью 1,5 Вт от ионного аргонового лазера.

Увеличив мощность лазера накачки, ученые Джимми Ху и Сильвиан Клотье обнаружили следы лазерного излучения, исходящего от пластины света с длиной волны 1278 нм. Механизм такого изучения еще не совсем понятен. По одной из теорий, выдвинутой исследователями, пластина излучает благодаря *А*-дефектам, имеющимся на ней. Эти дефекты находятся на низком энергетическом уров-



Рис. 8. Наноструктурированный кремниевый лазер

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2006

не, и благодаря этому происходит рекомбинация электронов и свободных дырок с излучением света.

Выход лазера очень и очень мал — он составляет 30 нВт, что дает судить о КПД лазера — 0,0001 %. Как сказал Д. Ху, команда сейчас работает над точным установлением принципа действия лазера для того, чтобы в последующих устройствах увеличить КПД. Также в следующих исследованиях ученые планируют протестировать лазер при комнатных температурах.

Источник: Nanotechweb.org: Nanostructured silicon emits laser light (http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/12/3/1)

"Электронная бумага" выходит на рынок

Ранее мы уже писали об "электронной бумаге". основанной на разных принципах действия. Также стало ясно, что свое по-настоящему коммерческое внедрение на рынок "электронная бумага" начнет с появления в виде дисплеев для электронных часов. Сегодня этому появилось еще одно подтверждение. Известная японская компания Citizen 12 декабря 2005 г. представила гибкие часы, цифры на которых отображаются с помощью технологии формирования изображения "электронными" чернилами компании E. Ink.

В отличие от наручных часов компании Casio, работающих по тому же принципу, Citizen подошла к вопросу демонстрации времени "по-взрослому": каждая из четырех цифр ее часов формируется на дисплее размером 23 на 36 см. Пожалуй, это самое большое на сегодняшний день изображение, создаваемое с помощью технологии компании E. Ink electronic paper display (EPD). Технология экономии энергопотребления при формировании изображения, названная Imaging FilmTM, позволит значительно увеличить срок работы устройства при питании от автономных источников энергии. Так, в представленных гибких часах потребление электроэнергии снижено в 20 раз по сравнению с традиционным электронным аналогом такого же размера (рис. 9).

Преимущества применения "электронной бумаги" в таких часах перед жидкокристаллическими панелями аналогичного назначения неоспоримы. Вес новых часов *Citizen* равен всего 1,5 кг при толщине конструкции 3 мм. Помимо этого, изображение на них легко различимо даже под углом, близким к 180°, чего явно нельзя ожидать от ЖК-дисплеев. Да и с гибкостью у "бумажных" часиков все в порядке — их можно без труда закрепить на поверхности очень сложной кривизны.

Дисплей E. Ink формируется наложением слоя микрокапсул, содержащих белый и черный пиг-



Рис. 9. Первые публичные часы из "электронной бумаги"

менты, на электронную плату, генерирующую "развертку" из электрических полей. В зависимости от их потенциала капсулы становятся то полностью черными, то полностью белыми. Также возможен промежуточный вариант — микрокапсула разделяется пигментами пополам для того, чтобы сформировать субпиксель. Это повышает разрешение картинки при использовании того же числа микрокапсул-пикселей (рис. 10).

На web-странице вы можете посмотреть видео с детальным объяснением принципа действия "электронной" бумаги (http://www.eink.com/technology/ howitworks.html 2,5 M6).

Демонстрацию часов компания Citizen провела на выставке Eco-Products 2005, которая прошла в Токио с 15 по 17 декабря. Их выпуск не зря приурочен к этому событию. Потребление энергии, неразумный перерасход которой является основным вопросом всех экологических программ, в новой разработке снижено в 20 раз. Кроме того, "бумажные" часы не вырабатывают тепла, как их LCD-собратья, что опять-таки в свете угрозы пар-







Рис. 11. Мобильная книга на основе цветной "электронной бумаги"

никового эффекта выглядит шагом в правильном направлении.

Как говорят маркетологи компании, в розничной продаже различные модификации гибких часов на основе "электронной бумаги" можно будет увидеть в 2006 г.

В июне же 2005 г. компания представила на суд общественности прототип цветной PDA-книги с диагональю дисплея 6 дюймов на основе "электронной бумаги". Как можно было убедиться на показе, энергопотребление такого мобильного устройства в 100 (!) раз меньше энергопотребления аналогичного устройства, использующего *LCD*дисплей для отображения информации. Это связано с тем, что дисплей не потребляет энергии в статическом отображении картинки, а использует электричество только для того, чтобы переключить микрокапсулы-пиксели, формируя новую картинку. Так, например, при чтении электронной книги устройству будет достаточно затратить энергию на отображение страницы и не использовать ее в процессе статичного просмотра (рис. 11).

Представленный прототип формировал картинку с разрешением 400 × 300 пикселей (83 dpi) при глубине цвета 12 бит. Для достижения гладкости картинки применяется специальный алгоритм, использующий возможности дополнительного подключения белых и черных субпикселей.

"Ранее никто не мог представить аналогичного устройства с таким низким энергопотреблением в сочетании с высокой четкостью изображения", — сказал Расс Уилкокс, глава компании. "Наш дисплей способен за доли секунды отображать графические меню и анимацию, — продолжил он. — Экран также поддерживает быстрое переключение между черно-белой графикой и цветными изображениями".

Надеемся, что последние достижения нанотехнологий, использующиеся в представленном прототипе, позволят в дальнейшем настолько усовершенствовать продукт, что "электронная" бумага станет такой же популярной и доступной, как и обычная.

Источник: E-Inc: CITIZEN AND E INK DEMON-STRATE BENDABLE CLOCK (http://www.eink.com/)

Составил Ю. Свидиненко



НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

СЕРИЯ "МИР ЭЛЕКТРОНИКИ"

А. Медведев

Технология производства печатных плат. Техносфера, 2005 г. — 360 с. Цена 250 руб.

Монография содержит детальное изложение механических и электрохимических процессов производства печатных плат, включая бесстружечную обработку, лазерное сверление, очистку отверстий поверхностей, химическую и прямую металлизацию, финишные и контактные покрытия, а также вопросов тестирования и технологического обеспечения надежности межсоединений.

Книга предназначена для профессиональных технологов, инженеров-разработчиков и практиков.

СЕРИЯ "МИР ЭЛЕКТРОНИКИ"

Б. Эггинс Химические и биологические сенсоры. Техносфера, 2005 г. — 336 с. Цена 225 руб.

Первое учебное пособие в новой области на стыке аналитической химии, электроники, физики и медицины. Особенно подробно описаны электрохимические, оптические, гравиметрические, температурные сенсоры, распознавание ионов и молекул, "лаборатории-на-чипе". Пособие предназначено для студентов и специалистов в областях медицинских и биотехнологий, пищевой промышленности и контроля окружающей среды, микробиологов, специалистов, разрабатывающих и применяющих микроаналитические системы.

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2006

СЕРИЯ "МИР ЭЛЕКТРОНИКИ"

Дж. Фрайден

Современные датчики. Справочник. Техносфера, 2005 г. — 592 с. Цена 370 руб.

Sensus (лат) — ощущение, чувство, способность воспринимать "раздражение" — является, по-видимому, одним из наиболее универсальных свойств систем живой и неживой природы, проявляющееся в способности реагировать на внешнее воздействие. Данная реакция может быть чрезвычайно слабой, носить линейный, нелинейный или пороговый характер, поэтому функцию первичных преобразователей внешних воздействий: термо-, механо-, опто-, хемо- и акусторецепторов успешно выполняют как естественные природные материалы и системы, так и искусственно синтезированные "конструкции" неорганической и органической природы.

Применительно к представленной книге Дж. Фрайдена, выдержавшей не одно издание, известное изречение "Ничто не бывает в уме, чего раньше не было в ощущении" как нельзя кстати. Даже первичное восприятие оглавления данного справочника оставляет в памяти чрезвычайно высокий уровень упорядочения и лаконичности представленного материала, что особенно важно для эффективного его использования широким кругом читателей. Для студентов и аспирантов — это великолепное учебное пособие по современной сенсорике; для инженеров — справочная книга, позволяющая оптимизировать технические решения на современном уровне; для исследователей — монография, изложенная профессионалом высокого уровня, стимулирующая к поиску современных методов контроля и измерений параметров технических, биологических объектов и окружающей среды с использованием новых материалов, конструкний и технологий.

В настоящее время сенсорика — это, фактически, целое системное направление, интегрирующее явления, эффекты, процессы и алгоритмы из таких областей знаний, как физика, химия, биология, информатика, электротехника, теплотехника, электроника, оптика, генетика и других естественно-научных, технических и биологических дисциплин. Оглавление книги в полной мере

отражает системный междисциплинарный характер ее изложения. В справочнике, в первую очередь, нашли свое отражение различные виды чувствительных элементов, однако имеется раздел, посвященный вторичным преобразователям, что позволяет перейти от классического понятия "датчик" к таким понятиям, как адаптивные, умные, интеллектуальные сенсоры и, конечно, трансдьюсеры. Данный переход ассоциируется с известным афоризмом В. Шекспира: "Чувствовать — это быть, размышлять — это жить". Умные сенсоры и трансдьюсеры, организованные или самоорганизованные в сенсорные сети, создаваемые с использованием современных микро- и нанотехнологий, — ключевое направление развития дружественной и безопасной для человека комфортной среды обитания и эффективной жизнедеятельности. Справочник Дж. Фрайдена "Современные датчики", безусловно, займет достойное место в библиотеке широкого круга отечественных специалистов, ориентированных на разработку, создание и использование сенсоров.

> Директор Центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ, д-р техн. наук Лучинин В. В.

СЕРИЯ "МИР ЭЛЕКТРОНИКИ"

О. Н. Ермаков Прикладная оптоэлектроника. Техносфера, 2005 г. — 416 с. Цена 225 руб.

Руководство дает исчерпывающую информацию по приборам и структурам, новым материалам и интегральной схемотехнике. Рассмотрены физико-технологические, материаловедческие, оптико-физические, схемотехнические, системные аспекты многоуровневого проектирования широкого спектра оптоэлектронных систем сбора данных, их хранения, обработки, передачи и отображения. Затронуты также проблемы радиационностойкой, высокотемпературной, высокостабильной и прецизионной оптоэлектроники. Книга рассчитана на научных работников и разработчиков оптоэлектронных приборов, оптико-электронной аппаратуры.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

По почте: 125319 Москва, а/я 594 По тел. /факсу: (495) 956-3346, 234-0110 E-mail: knigi@technosphera.ru; sales@technosphera.ru

CONTENTS

Yurkov A. S. On the Optical Transitions in Quantum Dots 2

This paper describes theoretically optical transitions in quantum dots accompanied by annihilation or birth of an electron-hole pair for different orbital states in these pairs. It is shown that taking into account the finite wave length of optical radiation makes the probability of such optical transitions noticeable. The corresponding radiation can only be observed at an angle to the axis of symmetry of a quantum dot. A numerical comparison of probabilities of ss- and sp-transitions is presented for typical parameters of quantum dots.

Spitcin B. V. Nanodiamond – Science and Practice 6 The questions of synthesis of diamond by a method of chemical transport reaction are considered.

Shkol'nikov V. M., Fomichev A. E., Zhukova S. A., Zhukov A. A., Chetverov Yu. S. Testing Plate of Multicrystal Micromodules (MCM) of Very-Large Scele Integration Circuit (VLSIC) for Avionic

Topology of testing plate with high density of printed wiring for estimation electrical and physical parameters of thin film arrangement in multilevel commutation-conversion devices for multicrystal micromodules is developed. Manufacture process is offered and characteristics of multilevel structure on the base of metallization "vanadiumaluminum" with poliymide interlayer insulation are evaluated.

Sidorov N. V., Chufyrev P. G, Palatnikov M. N., Kalinnikov V. T. Defects, Photorefractive Properties and an Oscillatory Spectrum

The Raman spectra application in studies of the structural units ordering in the cation sublattice and the photorefractive properties of lithium niobate single crystals of dissimilar compositions, i. e. nominally pure ones with varying Li/Nb ratios and crystals alloyed with nonphotorefractive cations, Gd^{3+} and Y^{3+} is discussed. It is shown that at small, Gd^{3+} and Y^{3+} concentrations the photorefractive effect value is essentially controlled by the structural units ordering in the cation sublattice. It is found that the line intensity corresponding to bridge valent vibrations of oxygen atoms in NbO₆ octahedra is sensitive to the cation sublattice dipole ordering.

Pavlov S. V. Dielectric Permittivity of Composite with Ferroelectric

Analysis is performed on dielectric permittivity of polymer-ferroelectric composite using macroscopic models of composite of temperature interval including phase transition points of ferroelectric. It was found that Maxwerll-Garnette model best satisfied to experimental results. Analysis of the model showed that dielectric properties of composite is determined by properties of polymer matrix which screens dielectric proprieties of ferroelectric inclusions.

Altukhov V. I., Rostova A. T., Kazarov B. A. The Phonon Scattering on the Point Structural Defects, Complexes – Nanoparticles and Typ-ical Peculiarities of the Thermal Conductivity Resistance of Real Ferroelectric Crystals. Part I. The Quasi-Elastic Scattering of Phonon and

It is shown, real crystals with phase transition the thermal conductivity coefficient $k_{\alpha\beta}(T)$ may be present by correlation function current - current. The last one is described by the transport Bethe-Salpeter type equation and in self-correlated motion of phonons approximation the behavior of systems near T_c is described by the system of two renormalization group equations for the vertex U and the phonon frequencies Ω . It is calculation of the values of critical indexes for the ferroelectric crystals. It is shown that this indexes are connected with the dynamical index of crystal.

Starkov V. V. Monolithic Polymer Electrolyte on the Basis

The constructive-technological variant of the monolithic polymer electrolyte membrane fuel cell element is developed on the basis of macroporous silicon.

Despotuli A. L., Andreeva A. V., Vedeneev V. V., Aristov V. V., Malsev P. P. High-Capacitance Capacitors for Ultra-Dense Surface

On the basis of the analysis of development tendencies of integrated electronics, nano(micro)system engineering and techniques of ultra-dense surface mount, the challenge of creation of low-voltage (~0,5 V) microcapacitors (the 01005 case with sizes 0,4 mm \times \times 0,2 mm \times 0,2 mm) with capacity density higher 10 μ F mm⁻³ for mid-frequencies (10⁵-10⁶ Hz) applications is revealed. The experimental data on the developed innovative nanoionic supercapacitors (NSCs) with special design of the functional advanced superionic conductor (ASIC)/electronic conductor heterojunctions are presented. A further progress in the NSC development will allow create the capacitor storage devices with required high frequency - capacity and energy-power characteristics.

Yashin K. D., Lazapnev E. V. The Terminological English-Russian Mems&Nems Dictionary 37

In dictionary are given the terms and most widely used phrases and abbreviations of micro- and nanosystems and their fabrication.

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEMS TECHNIQUES" (Nano- i mikrosistemnaa tehnika, ISSN 1684-6419) Joint-stock company MK-Periodica. E-mail: info@periodicals.ru Tel.: +7(495) 684-5008. Fax: +7(495) 681-3798

> The journal bought since november 1999. Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev

> > ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(495) 269-5510. E-mail: it@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (495) 269-5510. E-mail: it@novtex.ru; nmst@zknet.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т.Н. Погорелова. Технический редактор И.С. Павлова. Корректор Ю. Н. Рыбакова

Сдано в набор 22.12.2005. Подписано в печать 02.02.2006. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,18. Заказ 225. Цена договорная

Отпечатано в Подольской типографии — филиал ОАО "ЧПК", 142110, г. Подольск, ул. Кирова, 15