

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 4 ✧ 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

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Козлов А. Г. Тепловые микросенсоры: классификация, основные типы . . . 2

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Алтухов В. И., Ростова А. Т., Казаров Б. А. Рассеяние фононов на точечных дефектах структуры, комплексах-наночастицах и типичные особенности теплового сопротивления реальных кристаллов и сегнетоэлектриков. Часть II. Роль точечных дефектов, наночастиц и флуктуационный эффект биений . . 14
Агучин В. В., Кидяров Б. И., Первухина Н. В. Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. I. Симметричные ограничения и статистика 21

НАНОТЕХНОЛОГИИ

Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Рембеза С. И., Комарова А. С., Дырда Н. Н. Структура и электрофизические свойства нанокompозита $\text{SnO}_x\text{:MnO}_y$. . . 27
Ковалевский А. А., Долбик А. В. Особенности взаимодействия германия с пленками поликристаллического кремния 29

СИСТЕМЫ НА КРИСТАЛЛЕ

Кукушкин С. А., Осипов А. В., Захаров М. А. Кинетическая теория поляризационного переключения многоосных сегнетоэлектрических кристаллов 34

СПРАВОЧНЫЕ СТРАНИЦЫ

Яшин К. Д., Лацапнёв Е. В. Англо-русский терминологический словарь по микро- и наносистемной технике 39

СТРАНИЧКА РФФИ 46

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ 48

ИНФОРМАЦИЯ 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 оформлению статей доступны на сайте журнала: <http://www.microsystems.ru>.

ПОДПИСКА:

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

УДК 681.586.6

А. Г. Козлов, канд. техн. наук, доц.,
Омский филиал Института физики
полупроводников СО РАН, г. Омск

ТЕПЛОВЫЕ МИКРОСЕНСОРЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ОСНОВНЫЕ ТИПЫ

Рассмотрены вопросы, связанные с классификацией тепловых микросенсоров. В основу предлагаемой классификации положена роль тепловых процессов при функционировании данных микросенсоров. В соответствии с этой ролью все тепловые микросенсоры разделены на следующие группы: прямого преобразования; с промежуточным тепловым преобразованием; с управляемыми тепловыми потоками; с температурной активацией и управлением; комбинированные. Для каждой группы тепловых микросенсоров разработана обобщенная функциональная схема с использованием подхода на основе распределенных систем. Эти функциональные схемы позволяют выделить в структуре тепловых микросенсоров основные функциональные элементы и связи между ними и определить особенности каждой группы.

Введение

Становление и развитие микросистемной техники привело к появлению большого числа различных микросистем. Среди этого разнообразия микросистем микросенсоры занимают особое положение. Во-первых, переход от объемных сенсоров к микросенсорам способствовал становлению самой микросистемной техники. Во-вторых, создание новых типов микросенсоров, служащих для измерения величин различной физической природы, способствует дальнейшему развитию микросистемной техники в целом.

Среди большого разнообразия микросенсоров значительную группу составляют тепловые микросенсоры [1—5]. В области тепловых сенсоров переход от объемных конструкций к миниатюрным и микроэлектронным привел к расширению этого класса сенсоров, появлению новых типов тепловых микросенсоров и расширению видов измеряемых величин. Однако в области тепловых микросенсоров до настоящего времени отсутствует обоснованная систематизация этих сенсоров, не проведена их классификация, не обобщены и не выделены основные конструкторские разновидности, технологические процессы получения тепловых микросенсоров и применяемые материалы, не рассмотрены методы моделирования данных микросенсоров.

В связи с этим, целью данной статьи является проведение общей классификации тепловых мик-

росенсоров и рассмотрение существующих их типов. При этом будут представлены функциональные схемы каждого типа тепловых микросенсоров, на основе которых можно выделить одинаковые функциональные группы в их структуре, что является важным при конструировании и моделировании таких микросенсоров.

Особенности и структура тепловых микросенсоров

Тепловые микросенсоры относятся к классу тепловых сенсоров. Их отличительной особенностью является то, что они имеют микроэлектронную конструкцию и изготавливаются с помощью микроэлектронной и микросистемной технологий [2—5]. Переход к микроэлектронным конструкциям и использование данных технологий для всех типов сенсоров приводит к увеличению их надежности и воспроизводимости параметров и уменьшению размеров, массы и стоимости. Однако в отношении тепловых сенсоров этот переход обеспечивает дополнительные преимущества. При миниатюризации тепловых сенсоров и переходе к тепловым микросенсорам характеристики тепловых процессов в них изменяются. Эти изменения заключаются в следующем:

- при малых габаритных размерах и массе процессы передачи теплоты и изменения температуры происходят за малые времена, т. е. имеют малую инерционность;
- вследствие малых размеров значительно уменьшается рассеяние теплоты за счет конвективного и радиационного теплообмена с окружающей средой;
- возможность изготовления элементов крепления и проводящих слоев с малыми поперечными сечениями позволяет уменьшить рассеяние теплоты за счет теплопроводности;
- при малых габаритных размерах и массе и значительном уменьшении рассеяния теплоты для нагрева элементов сенсора до определенной температуры требуется меньшая мощность.

Указанные особенности тепловых процессов в тепловых микросенсорах позволяют улучшить ряд характеристик этих сенсоров по сравнению с объемными конструкциями: увеличить чувствительность и быстродействие, уменьшить потребляемую мощность. В некоторых типах тепловых микросенсоров указанные особенности тепловых процессов позволяют улучшить ряд специфических характеристик данных сенсоров, например, в тепловых приемниках излучения повысить обнаружительную способность и пространственное разрешение. Кроме того, микроминиатюризация и изменение характеристик тепловых процессов в микрообъек-

тах позволили создать ряд тепловых микросенсоров, объемные аналоги которых отсутствуют. Такими микросенсорами являются, например, тепловые акселерометры и инклинометры, биметаллические приемники ИК излучения с оптическим считыванием. Однако для достижения высоких эксплуатационных характеристик тепловых микросенсоров необходимо решать ряд конструкторско-технологических задач при их проектировании и изготовлении, которые имеют различный уровень обобщения по отношению к существующим типам тепловых микросенсоров.

Отличие тепловых микросенсоров от объемных тепловых сенсоров наиболее отчетливо проявляется в их конструкции, которая обеспечивает отмеченные выше особенности протекания тепловых процессов. В конструкциях тепловых микросенсоров используются следующие элементы: основания; термически изолированные структуры; теплогенерирующие элементы; термочувствительные элементы; теплопередающие элементы; элементы, обеспечивающие передачу электрических сигналов; специальные элементы, обеспечивающие чувствительность к различного вида измеряемым величинам.

Основным элементом конструкции теплового

микросенсора является термически изолированная структура, которая изготавливается с помощью микросистемных технологий. Эта структура имеет малые размеры и теплопроводность и служит для размещения остальных элементов теплового микросенсора. По конструктивно-технологическим особенностям термически изолированных структур все тепловые микросенсоры можно разделить на две большие группы:

- 1) тепловые микросенсоры, у которых термически изолированная структура получена путем травления основания (анизотропное травление кремния, травление алюминия);
- 2) тепловые микросенсоры, у которых термически изолированная структура получена путем травления жертвенного слоя.

Типичная структура теплового микросенсора, полученного анизотропным травлением кремния, изображена на рис. 1. В данном случае представлен тепловой приемник излучения с термически изолированной структурой консольного типа. Типичная структура теплового микросенсора, полученного травлением жертвенного слоя, изображена на рис. 2. В этом случае представлен микроболометр,

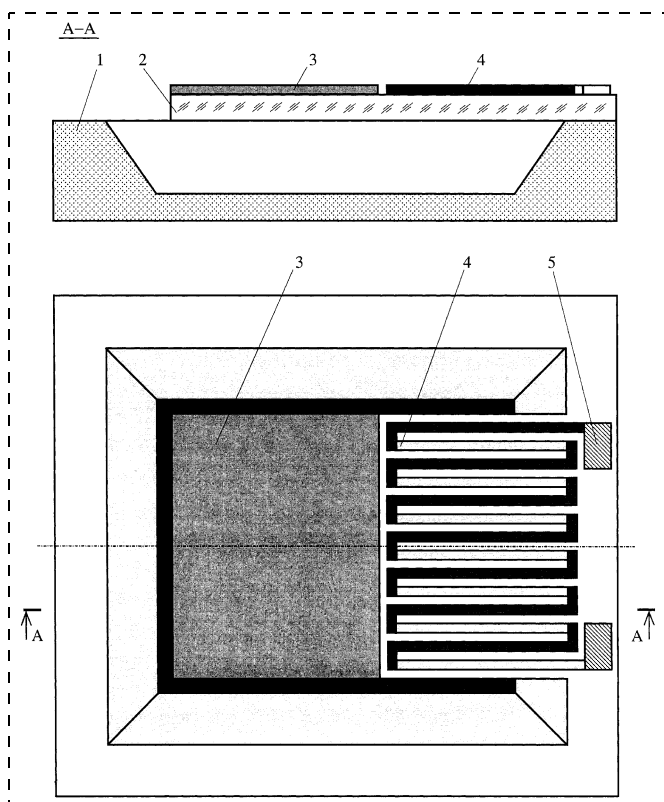


Рис. 1. Термоэлектрический приемник излучения консольного типа, изготовленный путем анизотропного травления кремния:

1 — основание; 2 — термически изолированная структура; 3 — теплогенерирующий элемент — поглощающий слой; 4 — термочувствительный элемент — термоэлектрический преобразователь; 5 — контактные площадки

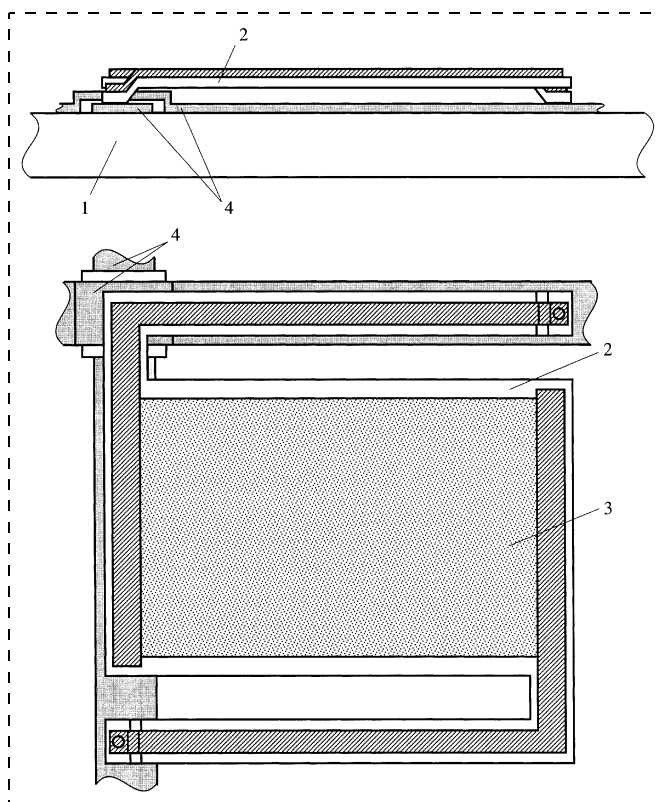


Рис. 2. Микроболометр, изготовленный путем травления жертвенного слоя:

1 — основание; 2 — термически изолированная структура; 3 — микроболометр; 4 — шины считывания

являющийся единичным элементом матричного приемника ИК излучения.

Классификация тепловых микросенсоров

В настоящее время накоплен значительный материал по тепловым микросенсорам, что требует проведения его систематизации. В первую очередь, необходима обоснованная классификация тепловых микросенсоров, которая позволит сформировать единые конструкторские, технологические и эксплуатационные подходы к различным группам тепловых микросенсоров и тем самым уменьшить затраты на их проектирование, изготовление и эксплуатацию. Данный вопрос рассматривался в работах [2, 3].

В работе [2] все тепловые микросенсоры разделены на три группы:

1) сенсоры, использующие температурные измерения (*sensor using temperature measurements*); к этой группе микросенсоров отнесены тепловые приемники излучения и электротепловые преобразователи;

2) сенсоры, использующие тепловое возбуждение (*sensors using thermal actuation*); к этой группе микросенсоров отнесены тепловые микросенсоры для измерения потоков, тепловые вакуумные микросенсоры, резонансные сенсоры положения и концентрации газов, в которых тепловой сигнал используется для управления резонансной частотой;

3) сенсоры для исследования теплофизических свойств материалов (*sensors for thermal material properties*); в эту группу включены микросенсоры для исследования температурной зависимости поверхностного сопротивления пленочных проводников и резисторов, теплопроводности, теплоемкости и термоЭДС слоев различных материалов.

В работе [3] все тепловые сенсоры разделены на две группы: 1) сенсоры тепловой мощности (*thermal power sensors*); 2) сенсоры тепловой проводимости (*thermal conductance sensors*). В основу этой классификации положена электротепловая аналогия, согласно которой измеряемая разность температур в тепловом сенсоре ΔT равна

$$\Delta T = P/G_T, \quad (1)$$

где P — тепловая мощность, генерируемая в сенсоре; G_T — тепловая проводимость между сенсором и окружающей средой. В соответствии с выражением (1) измеряемая величина может управлять в сенсоре либо выделяемой тепловой мощностью, либо тепловой проводимостью.

Рассмотренные классификации являются недостаточно детальными и слабо пригодны для разработки на их основе общих принципов проектирования и моделирования для каждой группы тепловых микросенсоров. Поэтому требуется более детальная классификация тепловых микросенсо-

ров, позволяющая выделить из них группы с одинаковыми принципами функционирования, и которая может быть использована при конструировании, моделировании и эксплуатации данных микросенсоров.

Предлагаемая классификация тепловых микросенсоров исходит из общего их определения и базируется на роли тепловых процессов при функционировании этих сенсоров. Как отмечалось выше, тепловые микросенсоры относятся к классу тепловых сенсоров. Однако до настоящего времени нет однозначного определения для класса тепловых сенсоров, что приводит к неоднозначности при отнесении их к данному классу. По нашему мнению, для сенсоров этого класса необходимо использовать следующее определение. *Тепловые сенсоры — это сенсоры, в которых при преобразовании измеряемой величины в выходной сигнал тепловые процессы выполняют определяющую или существенную роль.* В остальных типах сенсоров тепловые процессы являются паразитными и их влияние стремятся минимизировать. Данное определение очень широкое и охватывает большую группу сенсоров. Его можно использовать для отнесения сенсоров к классу тепловых сенсоров и положить в основу общей классификации тепловых сенсоров и, следовательно, микросенсоров.

Для классификации тепловых микросенсоров следует определить ряд критериев, которые характеризуют роль тепловых процессов при функционировании данных сенсоров. Анализ роли тепловых процессов в тепловых микросенсорах позволяет выделить следующие критерии для их классификации:

1. Параметры тепловых процессов (температура, количество теплоты, тепловой поток) являются измеряемыми величинами для тепловых микросенсоров.

2. Тепловые процессы являются промежуточными при преобразовании измеряемой величины в выходной сигнал теплового микросенсора.

3. Параметры тепловых процессов (тепловые потоки) управляются измеряемой величиной.

4. Тепловые процессы активируют или регулируют процесс преобразования в сенсоре.

Используя данные критерии, все тепловые микросенсоры можно разделить на следующие группы (рис. 3).

1. *Тепловые микросенсоры прямого преобразования.* Эта группа тепловых микросенсоров выделена в соответствии с критерием 1. Данные тепловые микросенсоры непосредственно преобразуют тепловую измеряемую величину в электрический выходной сигнал. К этой группе относятся тепловые микросенсоры для измерения температуры, количества теплоты, тепловых потоков.

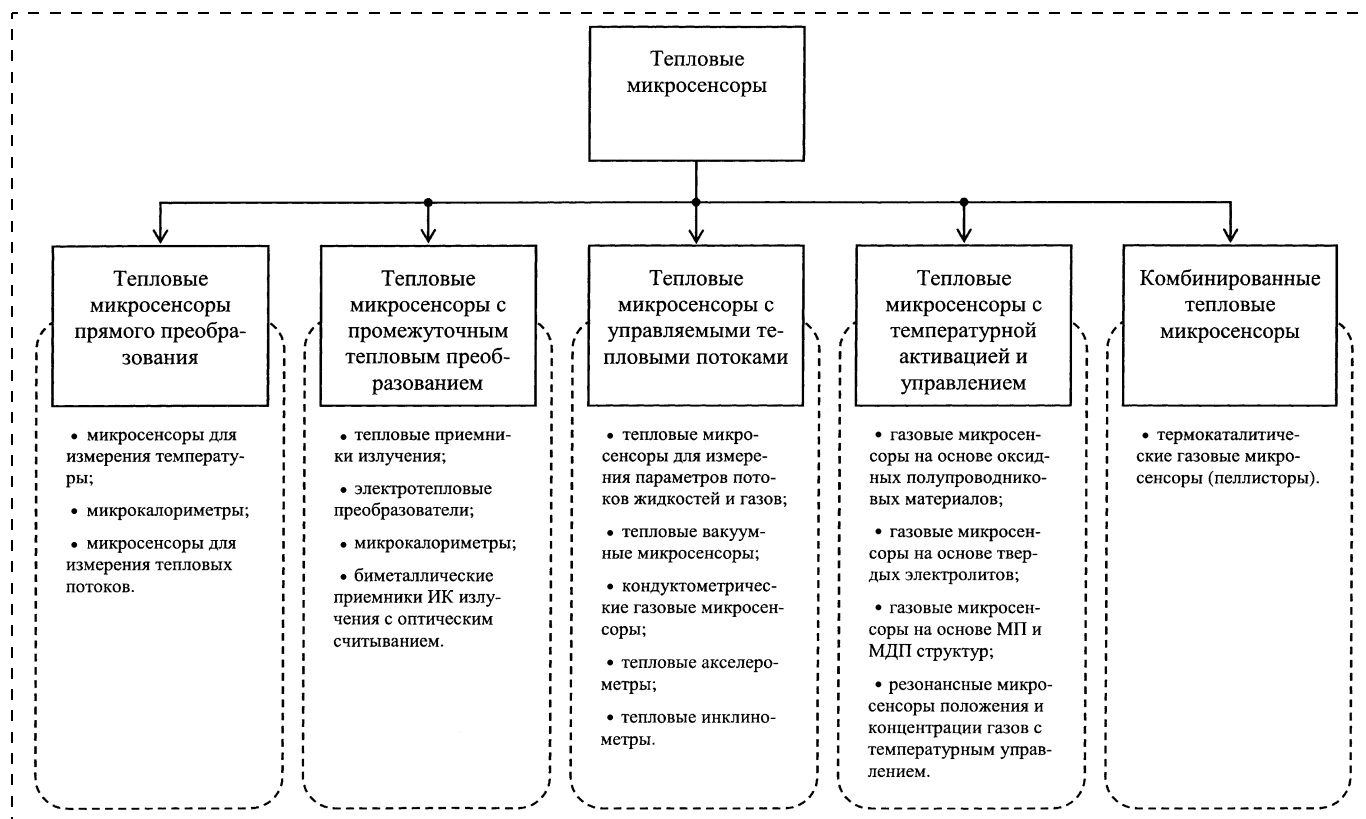


Рис. 3. Классификация тепловых микросенсоров

2. *Тепловые микросенсоры с промежуточным тепловым преобразованием.* Эта группа тепловых микросенсоров сформирована в соответствии с критерием 2. В данных микросенсорах измеряемая величина вначале преобразуется в тепловой сигнал, а затем в электрический выходной сигнал. Эту группу тепловых микросенсоров можно также определить как микросенсоры с управляемой генерацией теплоты. В них элемент, преобразующий измеряемую величину в тепловой сигнал, является управляемым источником теплоты. При прекращении воздействия измеряемой величины выделение теплоты в микросенсоре тоже прекращается, и его температура становится равной температуре окружающей среды. Эту группу тепловых микросенсоров составляют тепловые приемники излучения, электротепловые преобразователи, микрокалориметры и биметаллические приемники ИК излучения с оптическим считыванием.

3. *Тепловые микросенсоры с управляемыми тепловыми потоками.* Эта группа тепловых микросенсоров выделена в соответствии с критерием 3. В основу работы данной группы тепловых микросенсоров положена зависимость процессов теплообмена путем конвекции и теплопроводности от различных воздействий, которые в данном случае являются измеряемыми величинами. Тепловые микросенсоры этой группы обязательно имеют источник

теплоты постоянной мощности и при прекращении воздействия измеряемой величины их температура не снижается до температуры окружающей среды. К этой группе тепловых микросенсоров относятся тепловые микросенсоры для измерения параметров потоков жидкостей и газов, тепловые вакуумные микросенсоры, кондуктометрические газовые микросенсоры, тепловые акселерометры и тепловые инклинометры.

4. *Тепловые микросенсоры с температурной активацией или управлением.* Эта группа микросенсоров сформирована в соответствии с критерием 4. В них для активации процессов преобразования измеряемой величины в выходной сигнал микросенсора необходимы повышенные или высокие температуры, что достигается путем использования специальных элементов нагрева. Для управления процессом преобразования используются регулируемые источники теплоты. Отнесение данных микросенсоров к классу тепловых микросенсоров может быть поставлено под сомнение из-за того, что тепловые процессы не играют прямой роли в преобразовании измеряемой величины в выходной сигнал, а лишь активируют этот процесс или управляют им. Однако наличие общих с другими тепловыми микросенсорами элементов (нагреватели, термически изолированные структуры, теплоизолирующие и теплопередающие элементы,

в некоторых конструктивных вариантах термочувствительные элементы), принципов конструирования, методов изготовления и используемых материалов позволяет относить эти микросенсоры к классу тепловых микросенсоров. К этой группе микросенсоров относятся газовые микросенсоры на основе: полупроводниковых оксидных материалов; твердотельных электролитов; структур металл-полупроводник (МП) и структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), а также резонансные микросенсоры положения и концентрации газов с температурным управлением.

5. *Тепловые микросенсоры, использующие несколько тепловых эффектов* (комбинированные тепловые микросенсоры). Эту группу тепловых микросенсоров образуют сенсоры, в которых тепловые процессы отвечают нескольким критериям, сформулированным выше. Например, к этой группе можно отнести термокаталитические газовые микросенсоры, в которых используется температурная активация и промежуточное тепловое преобразование. Они работают при высоких температурах и одновременно преобразуют концентрацию горючего газа в окружающей атмосфере в тепловой сигнал, а затем только в электрический выходной сигнал.

Таким образом, предложенная классификация позволяет разделить все существующие типы тепловых микросенсоров на пять групп, исходя из роли тепловых процессов при их функционировании. На основании этого могут быть разработаны общие для каждой группы тепловых микросенсоров принципы конструирования и моделирования, методы изготовления и эксплуатации, подобраны соответствующие материалы для элементов сенсоров каждой группы.

Кроме общей классификации тепловых микросенсоров, в основу которой положена роль тепловых процессов при их функционировании, данные микросенсоры можно классифицировать по ряду других критериев: типу термически изолированной структуры, типу теплогенерирующего элемента, типу термочувствительного элемента, технологии изготовления и др. Однако в данных классификациях используются критерии, характерные для конкретных этапов активного жизненного цикла тепловых микросенсоров (проектирования, изготовления и эксплуатации), и поэтому указанные классификации следует рассматривать при обсуждении вопросов, связанных с этими этапами.

Разновидности тепловых микросенсоров

Физические процессы, протекающие в различных типах тепловых микросенсоров, приводят к формированию выходного сигнала, который определенным образом зависит от измеряемой величины. Эта взаимосвязь между измеряемой величиной

и выходным сигналом определяется структурой теплового микросенсора. В структуру любого типа теплового микросенсора входят одинаковые функциональные тепловые элементы (термически изолированные структуры, теплогенерирующие элементы, теплопередающие элементы, термочувствительные элементы), однако разные взаимосвязи между этими элементами, измеряемой величиной и окружающей средой приводят к различному виду передаточной характеристики у каждого типа теплового микросенсора. В связи с этим для адекватного понимания и моделирования физических процессов, протекающих в тепловых микросенсорах, необходимо детально рассмотреть функциональные связи в каждом типе данных микросенсоров. Решить поставленную задачу можно с помощью функциональных схем тепловых микросенсоров. Поэтому при рассмотрении каждого типа тепловых микросенсоров вначале будет приводиться его функциональная схема, затем обсуждаться принципы работы разновидностей тепловых микросенсоров, относящихся к данному типу. В конце рассмотрения будут выделены общие, характерные для данного типа тепловых микросенсоров, особенности.

Тепловые микросенсоры прямого преобразования.

Тепловые микросенсоры прямого преобразования непосредственно преобразуют тепловую измеряемую величину в выходной электрический сигнал. Для этих микросенсоров измеряемыми тепловыми величинами являются температура, количество теплоты и тепловой поток. Среди данных измеряемых величин непосредственно измеряемой величиной является температура, в то время как количество теплоты и тепловой поток могут быть измерены только косвенно. Поэтому их определение практически сводится к измерению температуры или разности температур.

Функциональная схема тепловых микросенсоров прямого преобразования, используемых для измерения теплового потока и количества теплоты в режиме теплопроводности (режим, наиболее часто реализуемый в тепловых микросенсорах), представлена на рис. 4. На данной схеме показан вариант, когда измеряемая величина зависит от времени и имеет пространственную протяженность. В этом случае используется понятие распределенного сигнала, который зависит от координат, и распределенного блока, работающего с распределенными сигналами. На схеме представлены следующие распределенные блоки: 1 — тепловой сток, роль которого выполняет окружающая среда и основание сенсора; 2 — преобразователь пространственного теплового потока в пространственное распределение температуры, роль которого выполняет термически изолированная структура; 3 — термочувствительный элемент, который преобразует зна-

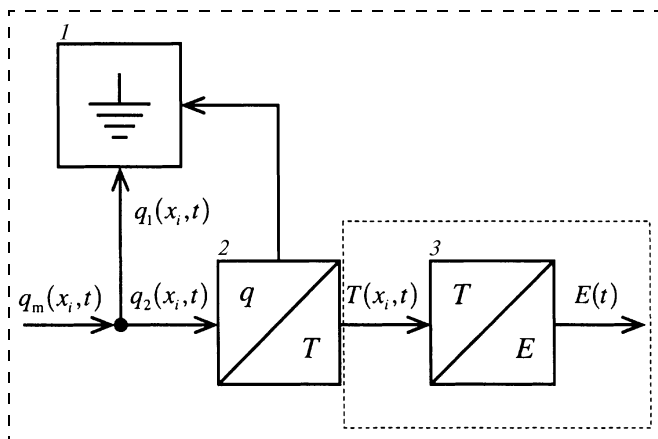


Рис. 4. Функциональная схема тепловых микросенсоров прямого преобразования

чение температуры в некоторых точках или областях термически изолированной структуры в электрический сигнал, имеющий только временную зависимость.

В качестве термочувствительных элементов в тепловых микросенсорах используются терморезистивные, термоэлектрические, термемкостные и пьезоэлектрические преобразователи и преобразователи на основе $p-n$ -переходов. Штриховой линией на схеме выделена функциональная подсистема, которая является функциональной схемой теплового микросенсора прямого преобразования для измерения температуры. Данные микросенсоры состоят из одного распределенного блока 3.

При функционировании микросенсора измеряемый входной тепловой поток, имеющий пространственно неоднородную и изменяемую во времени плотность $q_m(x_i, t)$, поступает на его вход. В микросенсоре этот тепловой поток разделяется на две составляющие: поток $q_1(x_i, t)$, который непосредственно рассеивается в окружающую среду, и поток $q_2(x_i, t)$, который протекает через термически изолированную структуру и формирует в ней температурное поле $T(x_i, t)$. Находящийся на термически изолированной структуре термочувствительный элемент преобразует значение температуры в некоторых точках или областях этой структуры в электрический выходной сигнал микросенсора $E(t)$, имеющий только временную зависимость.

Непосредственное применение тепловых микросенсоров прямого преобразования ограничено. Они в основном используются для измерения температуры микросхем [6] и для исследования теплофизических свойств материалов и слоев, применяемых в микросистемной технике [2, 7–9]: температурной зависимости поверхностного сопротивления пленочных проводников и резисторов; теплопроводности слоев различных материалов; удельной теплоемкости слоев различных материа-

лов; термоЭДС слоев различных материалов. Однако микросенсоры прямого преобразования для измерения температуры (распределенный блок 3) входят в состав других типов тепловых микросенсоров, в которых они выполняют функции термочувствительных элементов.

Микросенсоры с промежуточным тепловым преобразованием. В тепловых микросенсорах с промежуточным тепловым преобразованием измеряемая величина вначале преобразуется в тепловой сигнал, а затем этот сигнал преобразуется в выходной электрический сигнал. Для преобразования измеряемой величины в тепловой сигнал в этих тепловых микросенсорах используется управляемый теплогенерирующий элемент (тонкопленочный или диффузионный резистор, поглощающий и каталитический слой). Поэтому для них может быть использовано также другое название: тепловые микросенсоры с управляемой тепловой генерацией.

Функциональная схема тепловых микросенсоров с промежуточным тепловым преобразованием представлена на рис. 5. Данная схема содержит распределенный блок 4, который является преобразователем распределенной измеряемой величины $A(x_i, t)$ в тепловой распределенный сигнал $q_a(x_i, t)$. Функции остальных распределенных блоков и процессы дальнейшего преобразования аналогичны функциям и процессам для тепловых микросенсоров прямого преобразования (см. рис. 4).

К этому типу микросенсоров согласно предлагаемой классификации (см. рис. 3) относятся следующие микросенсоры: микроэлектронные тепловые приемники излучения [10–15]; электротепловые преобразователи [16, 17]; микрокалориметры [18]; биметаллические приемники ИК излучения с оптическим считыванием [19].

Микроэлектронные тепловые приемники излучения включают в свой состав поглощающее покрытие (распределенный блок 4) и термочувствительный элемент (распределенный блок 3), которые расположены на термически изолированной структуре (распределенный блок 2). При работе поглощающее покрытие преобразует энергию па-

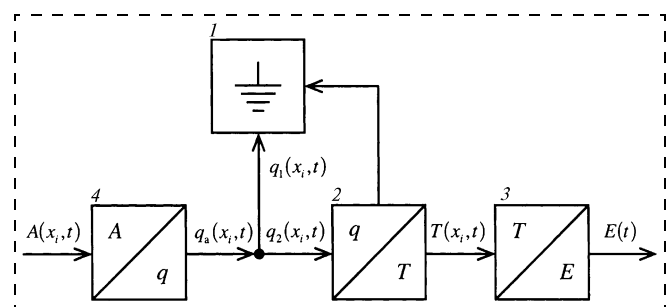


Рис. 5. Функциональная схема тепловых микросенсоров с промежуточным тепловым преобразованием

дающего излучения в тепловую энергию, которая повышает температуру термически изолированной структуры. Данное повышение температуры пропорционально мощности падающего излучения и измеряется термочувствительным элементом. Таким образом, выходной сигнал приемника излучения также оказывается пропорциональным мощности падающего излучения. В зависимости от типа термочувствительного элемента микроэлектронные тепловые приемники излучения подразделяются на термоэлектрические тепловые приемники излучения (типичная конструкция представлена на рис. 1) и микроболометры (типичная конструкция представлена на рис. 2). В микроэлектронных термоэлектрических тепловых приемниках излучения температура термически изолированной структуры измеряется батареей пленочных термопар, а в микроболометрах — пленочным терморезистором.

Электротепловые преобразователи состоят из электрического нагревателя, являющегося входной цепью и служащего для преобразования переменного электрического сигнала в тепловой сигнал (блок 4), и термочувствительного элемента (блок 3), которые расположены на термически изолированной структуре (блок 2). В качестве электрического нагревателя используется пленочный или диффузионный резистор, а в качестве термочувствительного элемента чаще всего — батарея пленочных термопар. При работе электротеплового преобразователя входной электрический сигнал подается на нагреватель. В результате протекания электрического тока через нагреватель в нем выделяется тепловая мощность, которая изменяет температуру термически изолированной структуры. Данное изменение температуры измеряется термочувствительным элементом. При таком преобразовании выходной электрический сигнал электротеплового преобразователя оказывается пропорциональным квадрату входного электрического сигнала.

Электротепловые преобразователи используются для получения средних квадратических значений переменного напряжения и тока и для измерения мощности сигналов произвольной формы в широком диапазоне частот.

Микрокалориметрами в широком смысле слова можно назвать все типы тепловых микросенсоров с промежуточным тепловым преобразованием, так как во всех данных микросенсорах происходит измерение количества теплоты, выделяемой при преобразовании измеряемой величины. Однако в узком смысле слова микрокалориметрами, относящимися к этой группе, называют тепловые микросенсоры, в которых измеряемой величиной является концентрация определенного вещества, и выделение или поглощение теплоты происходит в результате химической или биохимической реакции с

участием данного вещества. Местом реакций является участок термически изолированной структуры, на который нанесен слой химически активного вещества или слой катализатора (блок 4). Микрокалориметры, относящиеся к тепловым микросенсорам с промежуточным тепловым преобразованием, следует отличать от микрокалориметров, которые отнесены к группе тепловых микросенсоров прямого преобразования. Микрокалориметры прямого преобразования служат для измерения количества теплоты, которое является измеряемой величиной, и в их структуре отсутствует распределенный блок 4.

Преобразователи ИК излучения в видимое излучение с механическим смещением состоят из термически изолированной структуры, на которой с одной стороны располагается покрытие, поглощающее ИК излучением, а с другой стороны — покрытие, отражающее видимое оптическое излучение. Термически изолированная структура закреплена на основании с помощью биметаллических балок. Со стороны поглощающего слоя термически изолированная структура облучается измеряемым ИК излучением, а с противоположной стороны — видимым оптическим излучением. При работе поглощающее покрытие преобразует энергию падающего ИК излучения в тепловую энергию, которая повышает температуру термически изолированной структуры и биметаллических балок. В результате нагрева биметаллических балок происходит их изгиб и, соответственно, смещение термически изолированной структуры. Это смещение влияет на пространственное распределение видимого оптического излучения. Таким образом, входное ИК излучение преобразуется не в выходной электрический сигнал, а в оптический сигнал путем смещения плоской мембраны с помощью биметаллических балок.

Для группы микросенсоров с промежуточным тепловым преобразованием характерны следующие особенности.

1. Температура перегрева термически изолированной структуры относительно температуры окружающей среды у этих тепловых микросенсоров обычно не превышает несколько десятков градусов Цельсия. Эта особенность позволяет изготавливать большинство их элементов по стандартным микроэлектронным технологиям и использовать материалы с высокими характеристиками, но не высокими рабочими температурами.

2. При прекращении воздействия измеряемой величины выделение теплоты в микросенсоре с промежуточным тепловым преобразованием тоже прекращается, и его температура становится равной температуре окружающей среды. Из-за этой особенности в тепловых микросенсорах в качестве

термочувствительных элементов чаще всего используются пленочные термопары или батареи термопар. Эти элементы не имеют смещения нуля при отсутствии разности температур между спаями термопар и не требуют предварительной балансировки.

Микросенсоры с управляемыми тепловыми потоками. Принцип действия тепловых микросенсоров, входящих в данную группу, основан на управлении рассеянием теплоты измеряемой величиной. Эти тепловые микросенсоры имеют типичную функциональную схему, показанную на рис. 6. Согласно схеме тепловые микросенсоры с управляемыми тепловыми потоками содержат источник теплоты (распределенный блок 4), тепловая мощность которого регулируется с помощью электрического сигнала $I_h(t)$. Генерируемый этим блоком распределенный тепловой поток $q_h(x_i, t)$ можно условно разделить на три части. Распределенный тепловой поток $q_1(x_i, t)$ является неуправляемым потоком, который рассеивается в окружающую среду, минуя термочувствительный элемент. Распределенный тепловой поток $q_2(x_i, t)$ — это неуправляемый поток, который рассеивается в окружающую среду через термически изолированную структуру (распределенный блок 2) и определяет ее температуру. Распределенный тепловой поток $q_3(x_i, t)$ является управляемым потоком теплоты в окружающую среду, значение которого регулируется с помощью регулятора теплообмена (распределенный блок 5) и определяется измеряемой величиной $A(x_i, t)$. Возможны также другие функциональные структуры тепловых микросенсоров данной группы, когда регулятор теплообмена расположен перед или после распределенного блока 2 и управляет потоком $q_2(x_i, t)$. Функции распределенных блоков 1 и 3 и процессы преобразования в них аналогичны функциям и процессам для тепловых микросенсо-

ров прямого преобразования (см. рис. 4). В процессе функционирования теплового микросенсора источник теплоты генерирует постоянный тепловой поток. При воздействии измеряемой величины значение управляемого теплового потока изменяется и происходит перераспределение теплоты между всеми тепловыми потоками. Это приводит к изменению распределения температуры в структуре микросенсора, в частности, в зоне с термочувствительным элементом, через которую протекает тепловой поток $q_2(x_i, t)$. Таким образом, измеряемая величина оказывается связанной с выходным сигналом термочувствительного элемента.

В качестве регулятора теплообмена в тепловых микросенсорах используется либо среда с изменяемыми параметрами, либо специальные элементы сенсора, которые регулируют процессы теплообмена в сенсорной структуре и управляются измеряемой величиной. Например, в вакуумных тепловых микросенсорах регулятором теплообмена является воздушная среда при разных (пониженных) давлениях, в термокондуктометрических газовых микросенсорах — воздушная среда с разным составом, в тепловых микросенсорах для измерения скорости потока — текущая с разной скоростью жидкая или газообразная среда. В ряде конструкций тепловых акселерометров регулятором теплообмена является специальный элемент (инерционная масса), благодаря которому под действием ускорения изменяется размер воздушного зазора между нагретым элементом и элементом с температурой окружающей среды и, следовательно, изменяется значение теплового потока между ними.

Группу тепловых микросенсоров с управляемыми потоками теплоты составляют (см. рис. 3) тепловые микросенсоры для измерения скоростей потоков жидкостей и газов [20—24], вакуумные тепловые микросенсоры [25—27], кондуктометрические газовые микросенсоры [28—29], тепловые акселерометры [30—37], тепловые инклинометры [38].

В основу работы тепловых микросенсоров для измерения скоростей потока жидкостей и газов положена зависимость процесса теплообмена между неподвижным объектом и обтекающим его потоком жидкости или газа от скорости потока. Связь между данным процессом теплообмена и скоростью потока является очень сложной и зависит от большого числа параметров системы неподвижный объект — поток жидкости или газа. Однако на практике исходят из ряда простых приближений, что позволяет получить простую связь между температурой объекта и скоростью обтекающего потока и использовать тепловые сенсоры для измерения скорости потока. Тепловые микросенсоры для измерения скорости потоков жидкостей или газов подразделяют на следующие группы: микро-

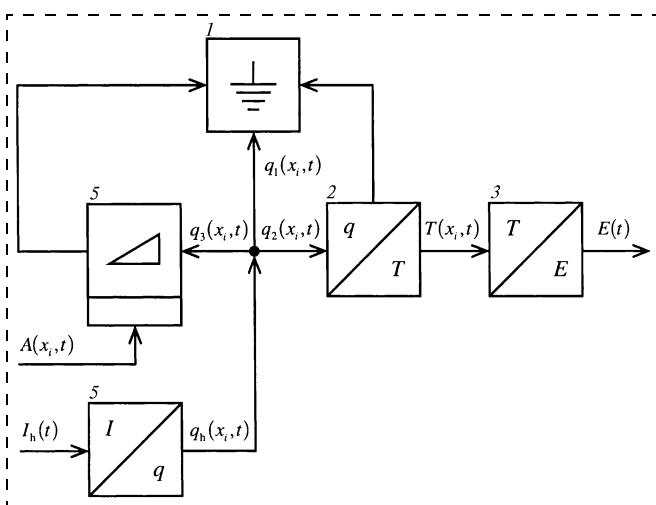


Рис. 6. Функциональная схема тепловых микросенсоров с управляемыми тепловыми потоками

анемометры (миниатюрные версии классических проволочных анемометров); калориметрические микросенсоры потоков (тепловые микросенсоры потоков с температурной асимметрией); тепловые микросенсоры с временной зависимостью.

В основу работы вакуумных тепловых микросенсоров положена зависимость теплопроводности газа от его давления, которая в определенном диапазоне давлений близка к линейному закону. Вакуумные тепловые микросенсоры подразделяют на два типа: термоэлектрические и терморезистивные. Термоэлектрические вакуумные микросенсоры содержат пленочный нагреватель и батарею термопар, которые расположены на термически изолированной структуре. Терморезистивные вакуумные микросенсоры являются микроэлектронными аналогами классических объемных терморезистивных вакуумных сенсоров, так называемых датчиков Пирани. Их конструкция представляет собой термически изолированную структуру, обычно в виде моста, на которой расположен тонкопленочный резистор из термочувствительного материала. Этот резистор одновременно выполняет роль нагревателя и термочувствительного элемента.

Кондуктометрические газовые тепловые микросенсоры являются аналогами объемных кондуктометрических датчиков. В основу их работы положено различие в коэффициентах теплопроводности у разных газов и парциальная аддитивность этого коэффициента в газовых смесях.

Тепловые микроакселерометры по принципу действия можно разделить на два типа:

- 1) тепловые микроакселерометры с инерционной массой [32, 33];
- 2) тепловые микроакселерометры без инерционной массы (конвективные микроакселерометры) [34–37].

В тепловых микроакселерометрах первого типа под действием ускорения происходит смещение ограниченно подвижного элемента определенной массы относительно неподвижного элемента, что приводит к изменению размера воздушного зазора между ними. Если элементы имеют разную температуру, изменение воздушного зазора вызывает изменение значения теплового потока от одного элемента к другому и приводит к изменению их температуры. Это изменение температуры пропорционально действующему ускорению. Принцип действия тепловых микроакселерометров без инерционной массы основан на пространственном перераспределении конвективных тепловых потоков от нагретого элемента под действием ускорения. Поэтому их еще называют конвективными тепловыми микроакселерометрами.

Тепловые инклинометры предназначены для измерения угла наклона поверхности. В основу их

работы положена зависимость процесса теплообмена между двумя твердыми телами с разной температурой от расстояния между их поверхностями. Если плоские поверхности тел расположены под углом друг к другу, то в зоне, где они сближаются, теплообмен будет идти более интенсивно, чем в зоне, где расстояние между поверхностями больше. В результате этого в зоне сближения тел будет происходить более интенсивное охлаждение нагретого тела и более интенсивное нагревание холодного тела. В тепловых инклинометрах в качестве нагретого тела используется одна или несколько термически изолированных структур с пленочными нагревателями и термочувствительными элементами, а в качестве холодного тела — исследуемый объект с наклонной плоскостью. Разница температур, которые измеряются термочувствительными элементами, расположенными в разных местах теплового инклинометра, связана с углом наклона плоскости исследуемого объекта.

Обычно тепловые микросенсоры с управляемыми тепловыми потоками функционируют при невысоких температурах (до 100 °С). Исключение составляют термокондуктометрические микросенсоры, рабочая температура которых может достигать 200...250 °С. Эта особенность тепловых микросенсоров с управляемыми тепловыми потоками позволяет изготавливать большинство их элементов по стандартным микроэлектронным технологиям и использовать материалы с высокими характеристиками, но не высокими рабочими температурами.

Микросенсоры с температурной активацией и управлением. Любой сенсор осуществляет преобразование измеряемой величины в выходной сигнал. Однако в некоторых типах сенсоров процесс преобразования сильно зависит от температуры и, следовательно, это преобразование можно либо эффективно реализовать только при повышенных или высоких температурах, либо эффективно управлять им путем регулирования температуры чувствительного элемента. В первом случае это относится к тем сенсорам, где в процессе преобразования участвуют молекулы, атомы и ионы (сорбция и десорбция молекул и атомов, каталитические процессы окисления и разложения атомов и молекул, диффузия и дрейф ионов). В этих сенсорах, которые в основном являются химическими и электрохимическими сенсорами для измерения концентрации веществ, тепловые процессы играют важную роль, так как они обеспечивают условия для проведения процесса преобразования. Второй случай (управление процессом преобразования) может быть реализован как в химических сенсорах, так и в сенсорах, предназначенных для измерения физических величин. Примером является регулирование селективности и избирательности по от-

ношению к различным веществам, управление режимом работы чувствительного элемента. В целях повышения точности измерения в структуру сенсоров с температурной активацией и управлением может включаться термочувствительный элемент, выходной сигнал которого используется для контроля и управления температурой в области расположения основного чувствительного элемента. В микросенсорах с температурной активацией и управлением все вышеуказанные элементы расположены на термически изолированных структурах. Таким образом, эти микросенсоры могут содержать в дополнение к основному чувствительному элементу все типовые элементы, характерные для тепловых микросенсоров, что позволяет их относить к данному классу микросенсоров. Соответственно, при проектировании и производстве микросенсоров с температурной активацией и управлением используются те же методы, что и для остальных тепловых микросенсоров. Однако эти методы дополняются методами, связанными с проектированием и изготовлением основного чувствительного элемента.

Функциональная схема микросенсоров с температурной активацией и управлением показана на рис. 7. Основным чувствительным элементом этих сенсоров является элемент (блок 4), преобразующий измеряемую величину $A(x_i, t)$ в выходной электрический сигнал $E(t)$. Другие элементы обеспечивают условия для этого преобразования. Распределенный блок 3 является источником теплоты. Его тепловая мощность регулируется с помощью электрического сигнала $I_h(t)$. Генерируемый этим блоком распределенный тепловой поток $q_h(x_i, t)$ имеет две составляющие: поток $q_1(x_i, t)$, который непосредственно рассеивается в окружающую среду, и поток $q_2(x_i, t)$, который протекает через термически изолированную структуру и формирует в

ней температурное поле $T(x_i, t)$. Эта температура и определяет режим работы основного чувствительного элемента (блок 4), так как он располагается на термически изолированной структуре. Распределенный блок 1 является тепловым стоком.

Основную группу микросенсоров с температурной активацией и управлением составляют микросенсоры, которые используются для измерения концентрации различных газов. В зависимости от типа основного чувствительного элемента можно выделить следующие подтипы этих газовых микросенсоров: на основе полупроводниковых оксидных материалов [39, 40]; на основе твердотельных электролитов [41]; на основе МП и МДП-структур [42]. Однако в последние годы разработаны и новые типы микросенсоров с температурной активацией и управлением, реализованные на структурах, подобных термически изолированным структурам (кантилеверы, мосты, мембраны): резонансные микросенсоры положения с температурным управлением частотой резонанса [43]; резонансные химические микросенсоры концентрации газов с температурным управлением [44].

Отличительной особенностью микросенсоров с температурной активацией и управлением по сравнению с другими группами тепловых микросенсоров является чрезвычайно широкий диапазон рабочих температур. Например, у газовых микросенсоров на основе твердых электролитов рабочие температуры могут достигать 1000 °С. Второй отличительной особенностью этих микросенсоров является наличие основного чувствительного элемента со своими параметрами. Эти особенности, во-первых, требуют использования в конструкции микросенсоров специальных материалов для различных элементов, которые не являются традиционными материалами для микроэлектроники, во-вторых, они значительно усложняют процесс проектирования и изготовления таких микросенсоров.

Комбинированные тепловые микросенсоры.

В комбинированных тепловых микросенсорах используются несколько тепловых эффектов. В настоящее время к этой группе относится только один тип тепловых микросенсоров — газовые каталитические микросенсоры [45, 46]. Принцип работы этих микросенсоров основывается на каталитическом окислении горючего газа. Тепловая энергия, выделяющаяся в результате реакции каталитического окисления, повышает температуру термически изолированной структуры, на которой располагается слой катализатора. Изменение температуры термически изолированной структуры определяется концентрацией горючего газа в окружающей среде и измеряется термочувствительным элементом. Чтобы инициировать реак-

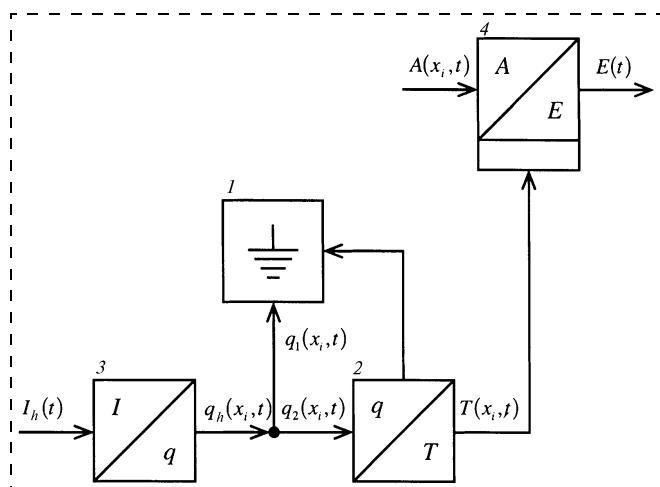


Рис. 7. Функциональная схема тепловых микросенсоров с температурной активацией и управлением

цию каталитического окисления, для большинства газов слой катализатора должен иметь температуру 300...600 °С. Таким образом, газовые каталитические микросенсоры объединяют два типа тепловых микросенсоров: с промежуточным тепловым преобразованием и с температурной активацией и управлением.

Функциональная схема газового каталитического микросенсора показана на рис. 8. Отличительной особенностью данных микросенсоров является то, что, во-первых, в структуре микросенсора имеется два источника теплоты: 1) нагреватель (распределенный блок 4), тепловая мощность которого регулируется с помощью электрического сигнала $I_h(t)$ и который генерирует распределенный тепловой поток $q_h(x_i, t)$; 2) чувствительный элемент (распределенный блок 5), который преобразует распределенную измеряемую величину $A(x_i, t)$ в тепловой распределенный сигнал $q_a(x_i, t)$. Второй особенностью этих микросенсоров является то, что режим преобразования измеряемой величины $A(x_i, t)$ в тепловой сигнал $q_a(x_i, t)$ определяется температурой чувствительного элемента (распределенный блок 5), так как он располагается на термически изолированной структуре. Распределенный блок 1 является тепловым стоком.

По своим особенностям (режим работы, конструкция, используемые материалы) газовые каталитические микросенсоры близки к группе микросенсоров с температурной активацией и управлением.

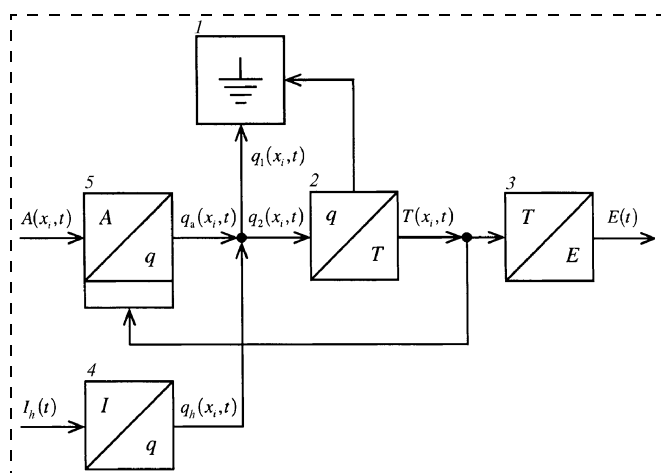


Рис. 8. Функциональная схема термокатализического газового микросенсора

Заключение

Предложенный в статье подход позволяет провести классификацию всех существующих типов тепловых микросенсоров и разработать их обобщенные функциональные схемы. Используя данные функциональные схемы, можно выделить в структуре тепловых микросенсоров каждой группы основные функциональные элементы и связи между ними и определить особенности каждой группы. Это наиболее важно при конструировании и моделировании тепловых микросенсоров, так как позволяет значительно упростить данные этапы жизненного цикла микросенсоров, снизить материальные и временные затраты на их проведение путем разработки общих для каждой группы тепловых микросенсоров методов конструирования и моделирования.

Предложенная классификация тепловых микросенсоров не является окончательной. Она может и будет дополняться новыми типами тепловых микросенсоров, так как их разработка продолжается. Во-первых, еще не завершен переход к микроэлектронным конструкциям для некоторых типов тепловых сенсоров. Например, до настоящего времени не разработаны микроэлектронные варианты сенсоров влажности, в основу которых положен принцип работы психрометра, и парамагнитных газовых сенсоров на основе термомагнитной конвекции. Во-вторых, учитывая высокую чувствительность и быстродействие тепловых процессов в микрообъектах, следует ожидать появления новых типов тепловых микросенсоров. Примерами являются тепловые гироскопы, микросенсоры с температурным управлением, в первую очередь, на основе цифровых методов (сигма-дельта АЦП с тепловой обратной связью). В-третьих, большие перспективы по созданию новых типов тепловых сенсоров могут быть связаны с переходом к наносистемам. В этих объектах существенно изменяются характеристики тепловых процессов, рассмотрение которых переходит на квантовый уровень (квантовые размерные эффекты, квантовый транспорт) [47].

Таким образом тепловые микросенсоры продолжают оставаться одной из наиболее перспективных областей нано- и микросистемной техники, и разработка классификации и систематизации этих микросенсоров будет способствовать их дальнейшему развитию и широкому применению в повседневной жизнедеятельности человека.

Список литературы

1. Meijer G. C. M., van Herwaarden A. W. Thermal sensors. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1994. 320 p.
2. Baltes H., Paul O., Brand O. Micromachined thermally based CMOS microsenors // Proceedings of the IEEE. 1998. V. 86. P. 1660—1678.

3. **Van Herwaarden S.** Physical principles of thermal sensors // *Sensors and Materials*. 1996. V. 8. P. 373–387.
4. **Van Herwaarden A. W., van Duyn D. C., van Oudheusden B. W., Sarro P. M.** Integrated thermopile sensors // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1989. V. 21–23. P. 621–630.
5. **Akin T.** CMOS-based thermal sensors // *Advanced micro and nanosystems* / Edited by H. Baltes et al. Weinheim: Wiley-VCH. 2005. V. 2. CMOS-MEMS. P. 479–512.
6. **Klaassen E. H., Reay R. J., Storment C., Kovacs G. T. A.** Micromachined thermally isolated circuits // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1997. V. 58. P. 43–50.
7. **Paul O., Korvink J., Baltes H.** Determination of the thermal conductivity of CMOS IC polysilicon // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1994. V. 41–42. P. 161–164.
8. **Von Arx M., Paul O., Baltes H.** Determination of the heat capacity of CMOS layers for optimal CMOS sensor design // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 46–47. P. 428–431.
9. **Von Arx M., Paul O., Baltes H.** Test structures to measure the Seebeck coefficient of CMOS IC polysilicon // *IEEE Transaction Semiconductor Manufacturing*. 1997. V. 10. P. 201–208.
10. **Dillner U.** Thermal simulation and realization of micromachined thermal sensor arrays // *Proceedings of 5th NEXUSPAN workshop on thermal aspects in microsystem technology*. Budapest. 1998. P. 133–141.
11. **Elbel T.** Miniaturized thermoelectric radiation sensors // *Sensors and Materials*. 1991. V. 3. P. 97–109.
12. **Elbel T., Lenggenhager R., Baltes H.** Model of thermoelectric radiation sensors made by CMOS and micromachining // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1992. V. 35. P. 101–106.
13. **Völklein F., Baltes H.** Optimization tool for the performance parameters of thermoelectric microsensors // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1993. V. 36. P. 65–71.
14. **Lee J.-B., Kim I.-S., Sim Y.-C., Kim T.-C.** Optimization and fabrication of a dual thermopile sensor based on the BEM // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1998. V. 64. P. 179–184.
15. **Socher E., Degani O., Nemirovsky Y.** Optimal design and noise considerations of CMOS compatible IR thermoelectric sensors // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1998. V. 71. P. 107–115.
16. **Klaassen E. H., Reay R. J., Kovacs G. T. A.** Diode-based thermal r.m.s. converter with on-chip circuitry fabricated using CMOS technology // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1996. V. 52. P. 33–40.
17. **Kim J.-S., Lee H.-C., Lee J.-H., Park S. I., Kwon S.-W.** A Planar Bi–Sb multijunction thermal converter with small AC–DC transfer differences // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2002. V. 51. P. 115–119.
18. **Van Herwaarden A. W., Sarro P. M., Gardner J. W., Bataillard P.** Liquid and gas micro-calorimeters for (bio)chemical measurements // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1994. V. 43. P. 24–30.
19. **Ischzuya T., Suzuki J., Akagawa K., Kazama T.** Optically readable Bi-material infrared detector // *Infrared technology and applications XXVII. Proceedings of SPIE*. 2001. V. 4369. P. 342–349.
20. **Elwenspoek M., Wiegerink R.** Mechanical microsensors. Berlin et al.: Springer, 2001. 295 p.
21. **Parameswaran M., Robinson A. M., Ristic L., Chau K., Allegretto W.** A CMOS thermally isolated gas flow sensor // *Sensors and Materials*. 1990. V. 2. P. 17–26.
22. **Moser D., Baltes H.** A high sensitivity CMOS gas flow sensor on a thin dielectric membrane // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1993. V. 37–38. P. 33–37.
23. **Kersjes R., Mokwa W.** A fast liquid flow sensor with thermal isolation by oxide filled trenches // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 46–47. P. 373–379.
24. **Neda T., Nakamura K., Takumi T.** A polysilicon flow sensor for gas flow meters // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1996. V. 54. P. 626–631.
25. **Völklein F., Schnelle W.** A vacuum microsensor for the low-vacuum range // *Sensors and Materials*. 1991. V. 3. P. 41–48.
26. **Paul O., Baltes H.** Novel fully CMOS-compatible vacuum sensor // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 46–47. P. 143–146.
27. **Klaassen E. H., Kovacs G. T. A.** Integrated thermal-conductivity vacuum sensor // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1997. V. 58. P. 37–42.
28. **Gajda M. A., Ahmed H.** Applications of thermal silicon sensors on membranes // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 49. P. 1–9.
29. **Simon I., Arndt M.** Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2002. V. 97–98. P. 104–108.
30. **Yazdi N., Ayazi F., Najafi K.** Micromachined inertial sensors // *Proceedings of the IEEE*. 1998. V. 86. P. 1640–1659.
31. **Dauderstädt U. A., de Vries P. H. S., Hiratsuka R., Sarro P. M.** Silicon accelerometer based on thermopiles // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 46–47. P. 201–204.
32. **Dauderstädt U. A., Sarro P. M., French P. J.** Temperature dependence and drift of a thermal accelerometer // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1998. V. 66. P. 244–249.
33. **Luo X. B., Yang Y. J., Zheng F., Li Z. X., Guo Z. Y.** An optimized micromachined convective accelerometer with no proof mass // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2001. V. 11. P. 504–508.
34. **Luo X. B., Li Z. X., Guo Z. Y., Yang Y. J.** Thermal optimization on micromachined convective accelerometer // *Heat and Mass Transfer*. 2002. V. 38. P. 705–712.
35. **Maily F., Giani A., Martinez A., Bonnot R., Temple-Boyer P., Boyer A.** Micromachined thermal accelerometer // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2003. V. 103. P. 359–363.
36. **Maily F., Martinez A., Giani A., Pascal-Delannoy F., Boyer A.** Effect of gas pressure on the sensitivity of a micromachined thermal accelerometer // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2003. V. 109. P. 88–94.
37. **Maily F., Martinez A., Giani A., Pascal-Delannoy F., Boyer A.** Design of a micromachined thermal accelerometer: thermal simulation and experimental results // *Microelectronics Journal*. 2003. V. 34. P. 275–280.
38. **Billat S., Glosch H., Kunze M., Hedrich F., Freeh J., Auber J., Sandmaier H., Wimmer W., Lang W.** Micromachined inclinometer with high sensitivity and very good stability // *Sensors and Actuators A. Physical*. 2002. V. 97–98. P. 125–130.
39. **Simon I., Bărsan N., Bauer M., Weimar U.** Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2001. V. 73. P. 1–26.
40. **Semancik S., Cavicchi R. E., Wheeler M. C., Tiffany J. E., Poirier G. E., Walton R. M., Suehle J. S., Panchapakesan B., DeVoe D. L.** Microhotplate platforms for chemical sensor research // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2001. V. 77. P. 579–591.
41. **Dubbe A.** Fundamentals of solid state ionic micro gas sensors // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2003. V. 88. P. 138–148.
42. **Udrea F., Gardner J. W., Setiadi P., Covington J. A., Dogaru T., Lu C. C., Milne W. I.** Design and simulations of SOI CMOS micro-hotplate gas sensors // *Sensors and Actuators B. Chemical*. 2001. V. 78. P. 180–190.
43. **Lammerink T. S. F., Elwenspoek M., Fluitman J. H. J.** Thermal actuation of clamped silicon microbeams // *Sensors and Materials*. 1992. V. 3. P. 217–238.
44. **Berger R., Gerber C., Lang H. P., Gimzewski J. K.** Micro-mechanics: A toolbox for femtoscale science: toward a laboratory on a tip // *Microelectronic Engineering*. 1997. V. 35. P. 373–379.
45. **Zanini M., Visser J. H., Rimai L., Soltis R. E., Kovalchuk A., Hoffman D. W., Logothetis E. M., Bonne U., Brewer L., Bynum O. W., Richard M. A.** Fabrication and properties of a Si-based high-sensitivity microcalorimetric gas sensor // *Sensors and Actuators A. Physical*. 1995. V. 48. P. 187–192.
46. **Lee S. M., Dyer D. C., Gardner J. W.** Design and optimization of a high-temperature silicon microhotplate for nanoporous palladium pellistors // *Microelectronics Journal*. 2003. V. 34. P. 115–126.
47. **Chen G., Borca-Tasciuc D., Yang G. G.** Nanoscale heat transport // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Edited by H. S. Nalwa. American Scientific Publishers. 2004. V. 7. P. 429–459.

УДК 548.536

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

РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ НА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТАХ СТРУКТУРЫ, КОМПЛЕКСАХ-НАНОЧАСТИЦАХ И ТИПИЧНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ Часть II. Роль точечных дефектов, наночастиц и флуктуационный эффект биений

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 ангармонического взаимодействия в приближении самосогласованных фононов поведение системы около T_c , 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 T_c .

1. Типичные особенности критического поведения теплопроводности сегнетоэлектриков около температуры T_c фазового перехода и эффект биений

В настоящем разделе представлены результаты теоретического и экспериментального изучения фононного рассеяния и аномалий теплового сопротивления вблизи температуры T_c фазового перехода. Дана интерпретация эффекта биений и развит количественный подход описания аномалий температурной зависимости теплопроводности $K(T)$ вблизи T_c с учетом наиболее реальных механизмов рассеяния. Согласно экспериментальным данным, теплопроводность сегнетоэлектрических

кристаллов $K(T)$ значительно уменьшается в широкой области температур около T_c . Кроме того, на кривой $K(T)$ вблизи T_c часто наблюдаются:

- а) явно выраженный широкий отрицательный (минимум) пик;
- б) излом или особенность типа (отрицательного, положительного) каспа;
- в) аномалия типа ступеньки — шаг, точка разрыва I рода;
- г) положительный почти симметричный или не симметричный пик;
- д) разрыв или точка разрыва II рода при $T \rightarrow T_c$.

В теории [12, 25—31] аномалии типа а), б), в) и д) обычно связывают с неупругим рассеянием акустических фононов на критических (мягких ТО-фононах: $\omega_0 \rightarrow 0$) или с квазиупругим рассеянием тепловых акустических фононов на центральном пике, наблюдаемому в спектрах критического рассеяния света и нейтронов при $T \rightarrow T_c$. При этом, как правило, рассматривают четыре механизма рассеяния фононов:

- 1) неупругое при $\Gamma_0 \ll \omega$ (где Γ_0 — критическое затухание мягкой моды);
- 2) релаксационное при $\omega \leq \Gamma_0$;
- 3) квазиупругое рассеяние на центральном пике ($\omega \rightarrow 0$);
- 4) взаимодействие критических флуктуаций (колебаний) с дефектами.

Необычная, обнаруженная в [1, 2] аномалия г) типа (положительный пик при $T \rightarrow T_c$), до сих пор не получившая должного объяснения, рассмотрена ниже. Представлены также наиболее актуальные механизмы (неупругого и квазиупругого) критического рассеяния фононов и приведены типичные особенности $K(T)$ при $T \rightarrow T_c$. Результаты численных расчетов сопоставляются с данными соответствующих экспериментов.

Расчет кривой $K(T)$ в простой модели кристалла с дебаевским спектром. Точечные дефекты. Фононная функция Грина в ферроэлектрических кристаллах с водородными связями и в кристаллах с парамагнитными примесями, как обычно, рассчитывается в модели Кобаяши для псевдоспиновых фононных мод. Запаздывающая функция Грина найдена с учетом гидродинамической области ($\omega\tau \ll 1$, τ — среднее время жизни тепловых фононов), когда поведение теплопроводности вблизи точки Кюри или температуры T_c структурного фазового перехода можно рассчитать по формуле Кубо.

Тогда, действительно, в простой модели с дебаевским спектром частот кривую теплопроводности

$K(T)$ кристалла с фазовым переходом можно представить в виде

$$K(T) = \alpha \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^4 e^{\frac{x\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{x\theta}{T}} - 1 \right)^2} \frac{1}{\gamma(x)} dx, \quad (1)$$

где α — коэффициент при интеграле теплопроводности; θ — характеристическая температура кристалла (температура Дебая); $\gamma(x)$ — сумма обратных времен релаксации, обусловленных рассеянием фононов в исходном ("идеальном") кристалле, механизмами рассеяния около структурного фазового перехода, рассеянием на дефектах и их комплексах. Выражение для $\gamma(x)$ определяет возможные механизмы (каналы) рассеяния фононов и его, согласно правилу Маттиссена, можно представить в виде

$$\gamma(x) = \gamma_0(x) + \gamma_c(x) + \gamma_m(x) + \gamma_d(x) + \gamma_k(x). \quad (2)$$

Здесь γ_0 — ширина линии (затухание) фонона в "чистом" кристалле с частотой $\omega = xk_B\theta/\hbar$; $\gamma_c(x)$ — обратное время релаксации, описывающее структурный фазовый переход в кристалле (квазиупругое рассеяние фононов); $\gamma_m(x)$ — обратное время релаксации, характеризующее рассеяние фононов на магнитных примесях; $\gamma_d(x)$ — обратное время релаксации, обусловленное резонансным рассеянием фононов на дефектах; $\gamma_k(x)$ — обратное время релаксации, описывающее рассеяние фононов на коллоидах, комплексах-наночастицах.

Для обратного времени релаксации фононов в "нормальном" (не испытывающем фазового перехода) кристалле было выбрано следующее выражение:

$$\gamma_0(x) = \left[A + B(xy)^4 + DT^2(xy)^2 e^{-\frac{\alpha}{T}} \right] 10^8 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \quad (3)$$

где слагаемые — обратные времена релаксации в исходных "чистых" образцах, обусловленные, соответственно, рассеянием фононов на границах кристалла, на точечных дефектах структуры и за счет ангармонического рассеяния; A, B, D, α — параметры, выбираемые на основе наилучшего согласия теории с экспериментом [12]. В частности, для кристаллов типа KDP были подобраны следующие значения параметров времени релаксации $\gamma_0(x)$: $A = 0,5$; $B = 360\,000$; $D = 0,06$; $\alpha = 4$.

Коллоиды, наночастицы (домены) и флуктуационный эффект биений. Тепловое сопротивление сегнетоэлектрических кристаллов при низких температурах отличается крайне высокой чувствительностью к наличию в решетке (матрице) структурного фазового перехода, к дефектам решетки, их

комплексам (кластерам, коллоидам, доменам) и наноструктурам. Такие нарушения решетки всегда образуются как в процессе роста кристаллов, так и в ходе внешнего преднамеренного (управляемого) воздействия на них (легирования, облучения, внешнего поля). Как следствие, данные по теплопроводности сегнетоэлектриков представляют собой большое как теоретическое, так и практическое значение. Известно, что теплопроводность $K(T)$ сегнетоэлектрических кристаллов сильно уменьшается в довольно широкой области температур (порядка 10 К), а непосредственно около температуры фазового перехода T_c кривая теплопроводности может иметь излом, ступеньку, скачок (шаг) или особенность типа капса. Такое (типичное) поведение $K(T)$ около T_c имеет свое теоретическое объяснение. Однако в последнее время в ходе прецизионных измерений около T_c были обнаружены новые неожиданные особенности (эффекты), представляющие собой ярко выраженные пики (максимумы) или полочки вблизи T_c на фоне широкого прогиба (минимума) или даже провала на кривой $K(T)$. Такие особенности до сих пор не имеют должного объяснения и связаны, на наш взгляд, с эффектами биений различных каналов рассеяния фононов, сильно конкурирующих при $T \rightarrow T_c$.

Для обратного времени релаксации, обусловленного рассеянием фононов на коллоидах или наночастицах (доменах) со средним радиусом r и концентрацией N , можно использовать следующее приближенное выражение [24]:

$$\gamma_k(x) = NMr^2 \begin{cases} 1 + Re^{\frac{-rxy}{3v_0}}, & b < \frac{rxy}{v_0}; \\ \left(1 + Re^{\frac{-b}{3}} \right) \left(\frac{rxy}{v_0} \right)^4, & b \geq \frac{rxy}{v_0}, \end{cases} \quad (4)$$

где r — радиус коллоидов; N — их концентрация; R — параметр, зависящий от упругих свойств коллоида и матрицы, постоянная b связана с R и не является независимым параметром $\gamma_k(x)$: $M = \pi v_0 10^3$; v_0, y, x — приведенная скорость, температура Дебая и частота фонона, $x = \omega/\omega_D$, $\omega_D = k_B\theta/\hbar$ — дебаевская частота кристалла.

После оптимального подбора параметров теории и модельных расчетов по формулам (1), (2) и (4) нами были сопоставлены теоретические и экспериментальные данные для систем Hg_2Cl_2 и типа KDP (KH_2PO_4) и показано, что вблизи T_c в кристаллах типа KDP в целом ведущую роль играет квазиупругое рассеяние фононов $\gamma_c(x)$. Однако рассеяние на комплексах (коллоидах, доменах)-наноструктурах $\gamma_k(x)$, наиболее интенсивно образующихся при

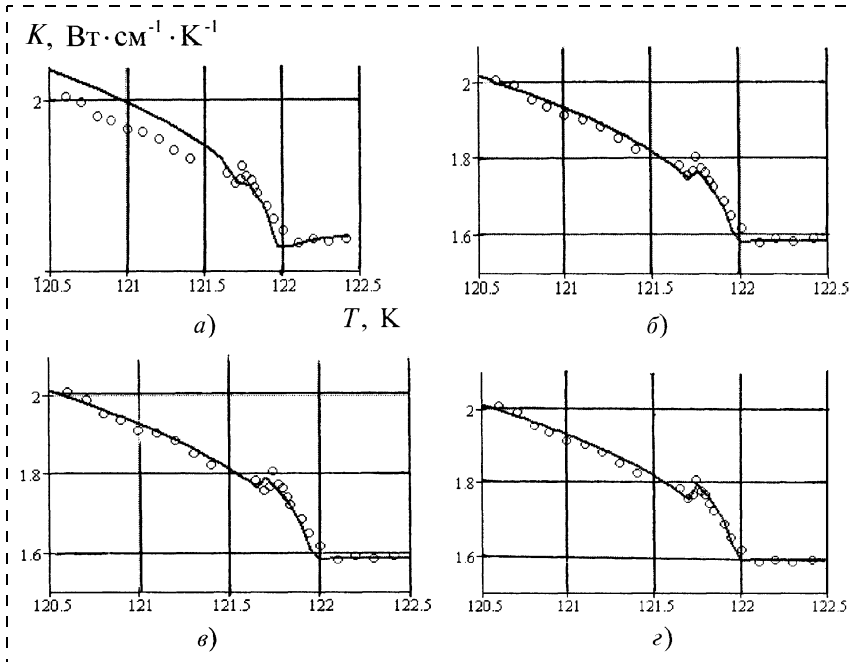


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности сегнетоэлектрических кристаллов типа KDP при различных значениях характеристических параметров:
 а — $T_1 = 121,66$ К; $T_2 = 121,73$ К; $T_3 = 122$ К; $N_1 = 1$; $N_2 = 107$; $\Delta T = 0,07$ К;
 б — $T_1 = 120,4$ К; $T_2 = 121,74$ К; $T_3 = 121,99$ К; $N_1 = 1,3$; $N_2 = 155$; $\Delta T = 1,34$ К;
 в — $T_1 = 120,4$ К; $T_2 = 121,68$ К; $T_3 = 121,99$ К; $N_1 = 1,4$; $N_2 = 155$; $\Delta T = 1,28$ К;
 г — $T_1 = 120,4$ К; $T_2 = 121,74$ К; $T_3 = 121,99$ К; $N_1 = 2,1$; $N_2 = 170$; $\Delta T = 1,34$ К;
 (точками указаны результаты эксперимента, сплошной линией — расчет)

наличии значительных флуктуаций в некотором интервале температур $\Delta T = T_2 - T_1$ около температуры T_c , определяет условия появления и характер флуктуационного эффекта биений различных каналов рассеяния фононов в кристаллах типа KDP. В итоге удалось для ряда систем модельно воспроизвести температурное поведение кривой $K(T)$ для кристаллов типа KDP в широком интервале температур и подтвердить предположение о том, что "флуктуационный эффект биений" различных каналов рассеяния фононов в ряде случаев приводит

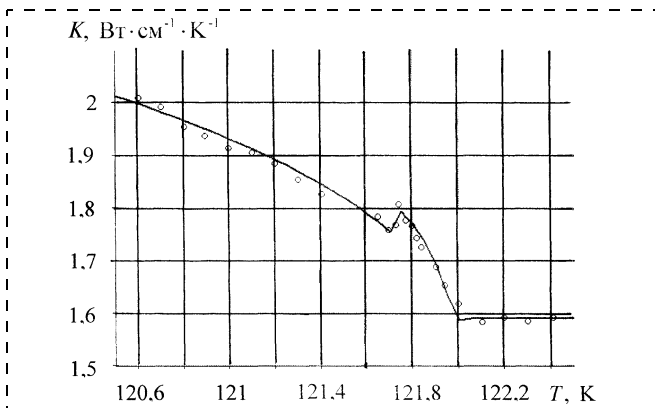


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристалла KDP (точками указаны результаты эксперимента, сплошной линией — расчет)

к особому поведению теплового сопротивления $K(T)$ вблизи T_c в виде излома, полочки или весьма узкого пика $\Delta T \approx 0,1 \div 0,2$ К (максимума) на фоне широкого спада, прогиба или провала около T_c (рис. 1).

Таким образом, путем изменения управляющих параметров системы (T_1 , T_2 ; $\Delta T = T_2 - T_1$ — область температур с наибольшей концентрацией сформированных коллоидов — наночастиц со средним радиусом r_1 , r_2 и концентрациями N_1 , N_2) появляется возможность реализации различного температурного поведения теплового сопротивления и условий проявления эффекта биения на кривой $K(T)$ в виде разнообразных пиков (максимумов), полочек, перегибов или минимумов вблизи температуры структурного фазового перехода T_c (рис. 2, 3). В частности, в случае Hg_2Cl_2 наблюдается довольно широкий $\Delta T \approx 6 \div 10$ К несимметричный максимум, расположенный в области широкого $\Delta T \approx 80 \div 100$ К провала (критической аномалии) с температурой фазового перехода $T_c = 186$ К (рис. 3).

Модель гигантского теплосоппротивления и рассеяние фононов в легированных кристаллах с комплексами-наночастицами при низких температурах

Рассеяние фононов в ZnS и ZnSe на дефектах, их комплексах-наночастицах. Недавно экспериментально было показано, что теплопроводность легированных кристаллов селенида цинка $\text{ZnSe}(\text{Ni})$ с концентрациями никеля более $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ имеет глубокий минимум при температуре $T \approx 15$ К.

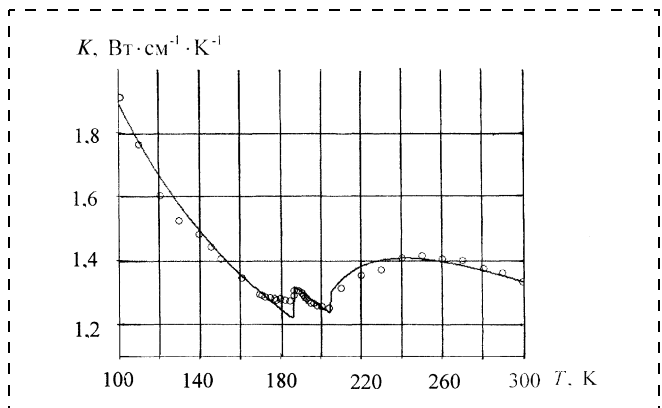


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности кристалла Hg_2Cl_2 (точками указаны результаты эксперимента, сплошной линией — расчет)

Теплопроводность легированных образцов примерно в 200 раз меньше теплопроводности чистого ZnSe. Ранее подобные минимумы на кривой теплопроводности $K(T)$ были обнаружены на образцах $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, глубина которых зависела от концентрации железа, и при $x = 0,01$ значение $K(T)$ в минимуме ($T \approx 20$ К) оказалось также на два порядка меньше значения $K(T)$ чистого ZnS при той же температуре. Так что соответствующие теплосопротивления легированных кристаллов ZnS и ZnSe при $T_{\min} \approx 15\div 20$ К можно назвать гигантским.

Появление подобных минимумов на кривой низкотемпературной теплопроводности кристаллов $K(T)$ обычно связано с резонансным рассеянием фононов на расщепленных электронных уровнях атомов примеси или дефектах (например, Fe в ZnS) или на локальных (псевдолокальных) колебаниях решетки, обусловленных атомами примеси, что, очевидно, имеет место и в случае с примесями никеля в ZnSe. При больших концентрациях дефектов в кристаллах образуются и их агрегаты: комплексы, коллоиды, наночастицы, которые в зависимости от среднего размера агрегата также ведут к резонансному рассеянию тепловых фононов в широком интервале температур от 8 до 20 К.

Результаты проведенных для ZnSe(Ni) расчетов [34] сопоставляются с данными соответствующих экспериментов. Рассчитанные кривые $K(T)$ согласуются с поведением кривых теплопроводности исследуемых кристаллов. Подобранные в ходе вычислений параметры времен релаксации фононов отвечают физически обоснованным представлениям о характере рассеяния тепловых фононов и о последовательных стадиях дефектообразования в кристаллах ZnS и ZnSe по мере их легирования.

Точечные дефекты, коллоиды-наночастицы в диэлектриках (KCl, LiF) и сегнетоэлектриках типа KDP и A^4B^6 . Известно также, что отличительная черта тепловых, кинетических и оптических свойств диэлектриков (типа KCl) и сегнетоэлектриков (KDP, A^4B^6 и др.) состоит в том, что они самым непосредственным образом связаны с атомной структурой (матрицей) исходного материала. Так, даже самое незначительное количество ($\leq 10^{-6}$) примесей, дефектов, их комплексов и наночастиц, внедренных в матрицу диэлектрика, существенно изменяет его тепловые и кинетические свойства. Теплосопротивление и проводимость сегнетоэлектриков-полупроводников обнаруживают аномальное температурное поведение около температуры T_c структурного фазового перехода. Вследствие этого, как хорошо известно, сегнетоэлектрики, кристаллы с дефектами, неупорядоченные (слабоупорядоченные) системы представляют собой не только большой принципиальный интерес, но и приобретают все большее практическое значение.

Широкое применение этих систем в качестве материалов твердотельной микроэлектроники, анализ роли дефектов, кластеров (коллоидов), микро- и наноструктур на их основе обусловлено большим богатством и разнообразием их свойств, а также большей их стойкостью к внешним воздействиям.

Эти системы удобны в качестве модельных объектов, поскольку в силу относительной простоты их кристаллического строения здесь работами многих авторов [12, 24] были заложены основы микроскопической теории колебаний кристаллической слабонеупорядоченной решетки, описывающей модификацию и тонкую структуру соответствующих фононных спектров. Выяснена роль локальных и квазилокальных колебаний, объяснены весьма яркие явления перегибов и прогибов (провалы, изломы, скачки, особенности типа каспа, точки разрыва 1-го или 2-го рода) на кривой температурной зависимости теплопроводности и проводимости целого ряда диэлектриков и сегнетоэлектриков. Однако численные расчеты на микроскопическом уровне с учетом атомной структуры дефектов и тонкой структуры соответствующих фононных и (электронных спектров) до сих пор наталкиваются на серьезные трудности. Это связано с тем, что возмущения решетки здесь очень часто не малы и обычное кинетическое уравнение Больцмана, как правило, оказывается не применимо. Решение этих задач по-прежнему актуально, тем более, что речь идет об описании особенностей и аномалии температурного поведения кинетических свойств, дефектов и их комплексов в таких важных для практического использования системах, как оксиды металлов, ионные (щелочногаллоидные) кристаллы [24], сегнетоэлектрики типа KDP, A^4B^6 [25, 26] и др.

Поэтому для описания микроскопических свойств дефектов, наноструктур в решетке кристаллов-диэлектриков и сегнетоэлектриков-полупроводников в настоящей работе в качестве общего подхода предлагается метод динамических функций Грина (МДФГ), опробованный [12, 24] на кристаллах типа KCl. Рассматривается теплопроводность и модели рассеяния фононов в щелочногаллоидных кристаллах и оксидах, содержащих различные структурные нарушения в виде комплексов дефектов, френкелевских пар, парамагнитных ионов с переменной валентностью F- и F_2^+ -центров. Выявлены конкретные механизмы рассеяния фононов в KCl кристаллах и рассмотрено рассеяние фононов на точечных дефектах и кластерах-наноструктурах разных размеров. Теплопроводность KCl рассматривается с учетом рассеяния фононов на коллоидах (наночастицах) разных размеров. Получены оценки для средних раз-

меров и концентраций коллоидов в KCl. Обсуждаются особенности образования небольших (от 10 до 30 Å) коллоидов (комплексов, наночастиц). Получены оценки средних размеров и концентрации кластеров в KCl. Обсуждаются особенности образования небольших (до 3 нм) комплексов дефектов.

Показано что, в случае точечных дефектов в кристаллах типа KCl форма кривой $K(T)$ может в сильной степени зависеть от изменения массы изотопического дефекта $\epsilon = (M - m)/m$ и от концентрации примесей. В частности, при достаточно больших ϵ возникают псевдолокальные колебания (ПЛК) и имеется критическое значение концентрации дефектов, начиная с которого на кривой $K(T)$ появляется дополнительный максимум.

Узкие ПЛК известны в довольно большом числе систем, но в подавляющем большинстве они обусловлены главным образом уменьшением силовых постоянных. В этом случае имеется несколько каналов упругого рассеяния, в каждом из которых имеется ПЛК, причем основной вклад дают наиболее широкие из них и дополнительный максимум в таких системах не наблюдается. Имеется, однако, одна система KCl: Ti^+ , где ϵ велико, а изменение силовых постоянных незначительно [24]. В этой системе действительно наблюдается второй максимум (в области ~ 60 K).

• Примесные центры, их агрегаты и собственные дефекты в щелочногаллоидных кристаллах уже рекомендовали себя и как модельные объекты для физики дефектов и ориентиров при поиске новых элементов памяти и активных лазерных сред. Важными при этом оказываются вопросы стабилизации и контролируемое накопление в значительном количестве центров окраски с заданными свойствами. Большой интерес в связи с этим, в частности, представляют F_2^+ -центры в кристаллах LiF.

В частности, в LiF при $T \approx 4$ K был обнаружен перегиб на кривой теплопроводности $K(T)$ и предложено его объяснение на основе резонансного рассеяния фононов на стабильных F_2^+ -центрах в LiF [24]. Кроме того, оказалось, что в соответствующих спектрах оптического поглощения кристаллов LiF, облученных в напряженном состоянии, наблюдаются полосы с положением максимума при 645 м. За эту полосу, очевидно, ответственны агрегатные F_2^+ -центры ($1e2V_a$ — две анионные вакансии, захватывающие один электрон). Рассчитана зависимость $K(T)$ и определены концентрации дефектов, частота резонанса и другие параметры модели F_2^+ -центра. Результаты расчетов сопоставляются с данными соответствующих экспериментов. Показано, что использование сопряженного воздействия гамма-облучения и механического напряжения позволяет получить в кри-

сталлах LiF практически стабильные при комнатной температуре F_2^+ -центры.

• В ходе сравнения расчетных результатов кривой $K(T)$ для облученных или легированных свинцом кристаллов KCl с экспериментальными выявлены конкретные механизмы рассеяния фононов и показана важная роль рассеяния фононов на точечных дефектах, кластерах-наноструктурах разного размера [24]. Получены оценки для средних размеров и концентраций кластеров в KCl. Обсуждаются особенности образования кластеров небольших размеров (диаметром до 3 нм). Показано, что по мере увеличения дозы низкотемпературного реакторного облучения (или степени легирования) кристаллов, можно выделить четыре характерные стадии дефектообразования. Последовательно образуются: (а) точечные дефекты, затем, (б) кластеры больших размеров ($7 \div 10$ нм = $70 \div 100$ Å) и точечные дефекты; наконец, (в) небольшие комплексы ($2 \div 3$ нм = $20 \div 30$ Å) и при больших концентрациях точечных дефектов, образуются (г) мелкие (до 2 нм) и крупные ($8 \div 10$ нм и более) кластеры. Отжиг (в случае легирования) приводит к заметному укрупнению кластеров (частично за счет уменьшения числа точечных дефектов). Данные о четырех стадиях дефектообразования, полученные нами по теплопроводности $K(T)$ для облученных или легированных свинцом кристаллов KCl, подтверждаются результатами измерений спектров оптического поглощения соответствующих кристаллов.

Обсуждение. *Перспективы и трудности развития микроскопической динамической теории кинетических свойств сегнетоэлектриков.*

♦ Прецизионные эксперименты, выполненные в 1995 г. на космическом корабле [16], позволили измерить аномалию теплоемкости и определить критический индекс α с самой высокой на то время точностью ($10^{-5} \div 10^{-6}$), что остро поставило задачу существенно повысить точность имеющихся соответствующих теоретических расчетов и оценок в целях решения и интерпретации принципиальных вопросов теории. Одним из подходов здесь является прямое вычисление критических показателей в диаграммной согласованной технике теории возмущений [14—18].

На этом пути удастся с более высокой точностью получить [40] выражение для малого критического индекса η (индекса корреляционной функции). При этом числовые оценки (в случае $d = 3$ и типичного числа компонент параметра порядка $n = 3$) дают довольно удовлетворительные значения для η и γ :

$$\eta = \frac{8}{3\pi^2 n} \approx 0,09006; \quad \gamma \approx 2 \left(1 - \frac{4}{\pi} \right) \approx 1,18943.$$

Кроме того, здесь удастся оценить поправки порядка $1/n^2$ и тогда для η получаем выражение

$$\eta \approx \eta_0 - \eta_1 = (8/(3\pi^2 n)) [1 - (8/3)^2/(\pi^2 n)],$$

что дает значение $\eta \approx 0,0684$. Для вычисления остальных индексов (α , β , δ , ν — индексов теплоемкости, поляризации, внешнего поля и корреляционной длины) снова воспользуемся соотношениями теории подобия, и тогда после такого уточнения набор статистических критических показателей сегнетоэлектрика принимает вид: $\alpha = 0,1257$, $\beta = 0,3424$, $\delta = 4,4736$, $\nu = 0,6158$. Найденные значения в целом согласуются со значениями, полученными другими методами разными авторами [13—17]. Однако, достигаемая на сегодня в теории точность не достаточна, особенно, если учесть, что высокоточные измерения, выполненные в 1995 г., наряду с другими точными опытами последних лет поставили на повестку дня для теории задачу существенно (на два-три порядка) повысить точность теоретических расчетов и вычислений на компьютерах. Это тем более важно с точки зрения принципиальной возможности существования сингулярности (точки разрыва второго рода) при температуре фазового перехода T_c . Однако, как выясняется [16], эти задачи требуют учета десятков тысяч фейнмановских диаграмм, за каждой из которых стоит 21- или 24-мерный интеграл, что затруднительно даже для современных компьютеров. Фактически требуются как разработка альтернативных методов решения, так и принципиально новые подходы в теории. На пути развития вышеизложенной схемы вычислений учет более высоких степеней по обратной размерности параметра порядка $(1/n)$ представляется малоперспективным, однако можно пойти по пути учета в исходных формулах сумм по q ($\Sigma(q) \neq 0$) с последующей асимптотической оценкой полученных для γ и η выражений для различных областей изменения параметров теории.

Отметим также, что вопрос о наличии и условиях появления фазового перехода в конкретной пленочной системе, слое — всегда весьма сложный вопрос. Окончательно он даже теоретически еще не решен. Затруднения здесь связаны, в том числе, со значительной сложностью и необходимой высокой точностью проводимых в этой области прецизионных экспериментов. Существенно, что от системы к системе даже такие базовые понятия, как пленка, поверхность, слой, каждый раз получают новые содержательные обозначения. Неясно, например, сколько нанослоев (монослоев) может и должна содержать пленка, оставаясь пленкой; когда начинается слой. Соответственно ставится вопрос и о корреляции кинетических характеристик и их особенном (критическом) поведении около точки структурного фазового перехода T_c на по-

верхности, в слое, в пленке, в объемных образцах. С учетом сказанного критические показатели, полученные в предложенном подходе, могут играть роль отправных значений β , γ , ν , δ при анализе критического поведения крайне сложных в этом отношении плоских и слоистых систем.

♦ Численный анализ поведения $K(T)$ около T_c проведен нами на компьютере для ряда модельных систем с параметрами, максимально приближенными к их значениям в реальных кристаллах типа KDP, SrTiO₃ [25, 26], Hg₂Cl₂. Результаты расчетов подтверждают выводы теории и согласуются с экспериментом. Однако в ходе расчетов кривой $K(T)$ и $\Delta K_c(\epsilon)$ ряд параметров теории не удастся определить с необходимой точностью. Не до конца выяснена роль аномального поведения скорости звука и теплоемкости кристаллов около T_c . Здесь требуется более совершенная модель и тщательный анализ различных ситуаций на компьютере. Приходится констатировать, что последовательная теория явлений переноса в непроводящих сегнетоэлектриках пока отсутствует. Это несмотря на то, что первые экспериментальные данные здесь появились 25—30 лет назад. Более того, недавно появились данные, полученные с высокой точностью на кристаллах с разным контролируемым составом примесей, дефектов и наночастиц. Возникли вопросы, требующие учета специфики дисперсии мягкой моды, ситуаций, связанных с наличием кроссовера, и особенностей критической динамики около трикритической точки фазового перехода.

Конкретно, согласие расчетов с данными экспериментов достигается путем подбора величин A_1 , A_2 , A_3 , α , Φ (формулы (1)—(3)). Однако тип особенности при $T \rightarrow T_c$ не везде определяется однозначно. Тем не менее, ясно, что для SrTiO₃ и кристаллов типа KDP квазиупругое рассеяние доминирует при $T \rightarrow T_c$. Очевидно также, что определение ведущих механизмов теплового сопротивления, как и идентификация типа особенности около T_c , связаны с трудностями вычисления $K(T)$ даже в простой дебаевской модели кристалла. Здесь, как было указано выше, необходим более точный учет скорости ($v = \partial\omega/\partial k$), спектральной теплоемкости ($C(\omega_v)$) и плотности частот фононов кристалла ($\rho(\omega)$). Ситуацию можно значительно улучшить путем измерения и расчета величин v , C , ρ , τ и $K(T)$ на одном и том же образце кристалла и параллельного, независимого определения всех необходимых параметров теории.

♦ При рассмотрении эффектов рассеяния фононов в легированных кристаллах на точечных дефектах, комплексах-наночастицах было показано, что по мере увеличения дозы низкотемпературного реакторного облучения (или степени легирования) кристаллов можно выделить четыре характерные

стадии дефектообразования. Последовательно образуются:

- точечные дефекты;
- коллоиды больших размеров и точечные дефекты;
- небольшие коллоиды (частично за счет уменьшения числа больших коллоидов);
- мелкие и крупные коллоиды.

Отжиг (в случае легирования) приводит к заметному укрупнению коллоидов-наночастиц (частично за счет уменьшения числа точечных дефектов). Сведения, полученные таким образом, о различных стадиях дефектообразования в легированных и облуженных кристаллах и размерах агрегатов дефектов, наночастиц играют важную роль в ходе разработки технологий выращивания кристаллов с дефектами, наночастицами (комплексами, доменами) и изготовления структур слоев с наперед заданными свойствами.

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 обратившему его внимание на актуальность и сложность проблемы анализа критического 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 displace 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 сегнетоэлектрических 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 Phase 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 Ш. 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 не критических 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 двумерных 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 двумерной 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. Махачкала: 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. **5**. N 4. P. 769—776.
27. Кашеев В. Н. О критических аномалиях теплопроводности сегнетоферромагнетиков // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1985. Т. 6. № 20. С. 110.
28. Кашеев 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. 2001. Т. 73. № 11. С. 708.

33. Михеев В. М. Гигантское теплосоппротивление 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 теплосоппротивления и 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 // Изв. 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 двумерных фоновых 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 бие-ний 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 фоновой 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 фоновой 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 фоновой 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. С. 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. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.

46. Климентович 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 фоновой модели сегнетоэлектрика. Георгиевск: Сев-КавГТУ, 2003. 9 с. (Деп. в ВИНТИ).

УДК 538.9 + 549.02:53

В. В. Атучин, канд. физ.-мат. наук,
Б. И. Кидяров, канд. физ.-мат. наук,
Н. В. Первухина, канд. хим. наук,
Институт неорганической химии СО РАН,
г. Новосибирск

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРЫ С ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕЗ ЦЕНТРА ИНВЕРСИИ.

I. Симметрийные ограничения и статистика

Выявлена эмпирическая взаимосвязь между длинами химических связей и структурой более 700 нецентросимметричных (НЦС) бинарных оксидных кристаллов. Для 21 НЦС точечного класса симметрии построены кристаллохимические кларки бинарных оксидов и их распределение по химическим классам оксидов. Предложена общая схема взаимосвязи структуры и комплекса четырех наиболее практически важных ацентричных свойств, разделяющая НЦС фазы на семь групп и семь сингоний. На карте длин химических связей поле бинарных НЦС оксидов выделено в виде розетки из двух пересекающихся эллипсов с одним общим фокусом.

Введение

Многие оксидные, халькогенидные и пниктидные кристаллы имеют нецентросимметричную структуру (НЦС) (для оксидов ~16 % от всех известных кристаллов) и соответственно высокие нелинейно-оптические (НЛО), электрооптические (ЭО) и пьезоэлектрические (ПЭ) свойства. Кроме того, часть из них обладает оптической активностью (ОА) и сегнетоэлектрическими (СЭ) свойствами. Действительно, в соответствии с принципом Неймана совокупность физических свойств кристаллов предопределяется его точечной и пространственной группой симметрии [1]. В частности, чтобы иметь ЭО, ПЭ и во многих случаях НЛО свойства, кристаллическая среда должна характеризоваться отсутствием центра инверсии [2, 3]. Расширение функциональных возможностей элементов опто- и наноэлектроники требует априорного предсказания новых НЦС кристаллических соединений, заведомо обладающих заданной структурой и совокупностью свойств до их реального синтеза (дизайн новых материалов) [3]. Поскольку такой точный и полный дизайн до сих пор невозможен, целесообразно построение различных феноменологических приближений, учитывающих

как кристаллохимические принципы построения кристаллов, так и взаимосвязь свойств материала с его структурой и химическим составом [3–7]. В частности, после открытия ряда кристаллических соединений с перспективными ацентричными свойствами такой поиск заключался в модификации химического состава соединений в пределах концентрационных областей существования выявленных кристаллических структур [3].

Ранее для многих типов бинарных и тернарных оксидов нами было показано, что совокупность кратчайших длин химических связей $L(E-O)$ и $L(M-O)$ между катионами E и M и ионами кислорода частично предопределяет отсутствие центра инверсии в кристалле [8–9]. Здесь типы катионов E и M определяются следующим соотношением: $123 \text{ пм} < L(E-O) \leq 202 \text{ пм} < L(M-O)$. В данной работе формализованная модель взаимосвязи микроструктурных и физических свойств ацентричных кристаллов рассмотрена применительно к более широкой совокупности НЦС-фаз с учетом и сравнением крупных таксонов бинарных оксидных кристаллов, относящихся к различным классам точечной симметрии.

Симметрия и статистика

Наша коллекция экспериментальных данных по структуре и свойствам в настоящий момент содержит ~718 бинарных и ~1000 тернарных ацентричных оксидных кристаллов (160 боратов, 300 фосфатов, 100 силикатов, 70 молибдатов, 70 вольфраматов, 140 ниобатов, 90 танталатов, 120 титанатов) [9–12]. Рассматривались только результаты по определению структуры кристаллов порошковыми или монокристалльными методами, которые были получены при $R(F) < 0,15$ и опубликованы в научной литературе. Для бинарных оксидов вся совокупность данных разбита на таксоны, относящиеся к каждой из 21 НЦС точечной группы симметрии. Пример сводной таблицы структуры и свойств для полярных тригональных кристаллов приведен ниже. Краткая сводка данных по бинарным оксидам с измеренными или оцененными НЛО свойствами приведена в работе [9]. Химический состав бинарного оксида соответствует обобщенным формулам $M_n M_m O_t$, $M_n E_m O_t$ или $E_n E_m O_t$, в которых катионы E и M имеют указанные выше длины $L(E-O)$ и $L(M-O)$.

Кристаллохимические кларки, характеризующие частоту встречаемости в природе кристаллов того или иного 21 точечного класса симметрии, представлены на рис. 1 для 718 бинарных оксидов из нашего списка и совокупности 952 неорганических НЦС кристаллов, рассмотренных ранее в работах [10, 11]. Так как общее число неорганических кристаллов составляет в настоящее время более

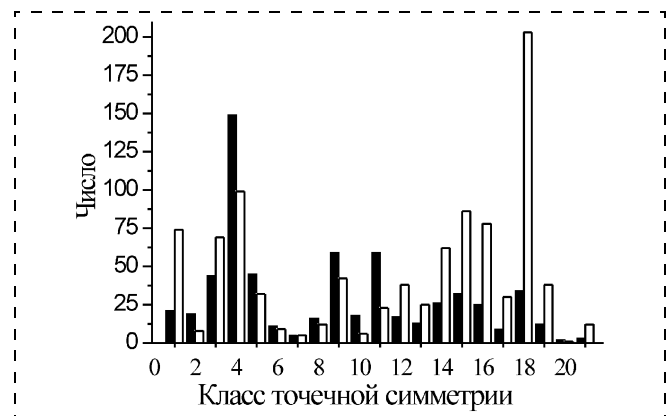


Рис. 1. Кристаллохимические кларки НЦС неорганических кристаллов (белый) [10] и бинарных оксидов (черный) для классов точечной симметрии:

1 – C_{6v} ; 2 – C_{4v} ; 3 – C_{3v} ; 4 – C_{2v} ; 5 – C_s ; 6 – C_6 ; 7 – C_4 ; 8 – C_3 ; 9 – C_2 ; 10 – C_1 ; 11 – T ; 12 – D_6 ; 13 – D_4 ; 14 – D_3 ; 15 – D_2 ; 16 – D_{2d} ; 17 – S_4 ; 18 – T_d ; 19 – D_{3h} ; 20 – C_{3h} ; 21 – O

100 000, из которых ~16 % являются ацентричными, то это сравнение показывает, в первую очередь, что за 40 лет число выявленных НЦС кристаллов возросло более чем на порядок. Видно, что наибольшее число НЦС оксидов принадлежит к классу полярной ромбической сингонии C_{2v} , в то время как для общей совокупности неорганических кристаллов наиболее характерна кубическая симметрия T_d , к которой в основном относятся кристаллы чистых металлов. Кроме того, оксиды отличаются повышенной встречаемостью кристаллов полярного ромбического класса C_2 и неполярного кубического класса T , в то время как все не-

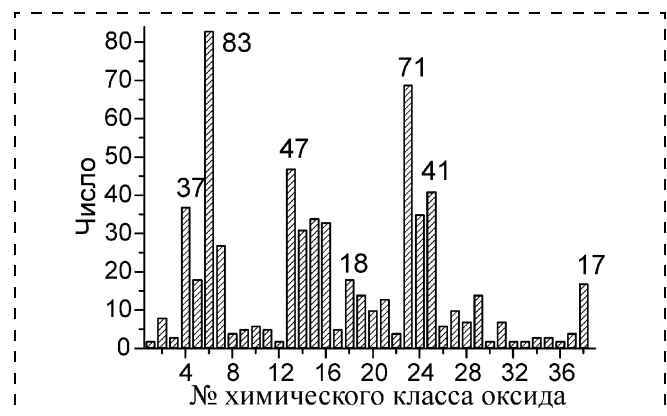


Рис. 2. Распределение бинарных ацентричных оксидов по классам химических соединений:

1 – нитрит; 2 – нитрат; 3 – карбонат; 4 – борат; 5 – сульфат; 6 – фосфат; 7 – силикат; 8 – хромат; 9 – селенат; 10 – арсенат; 11 – теллуриат; 12 – селенит; 13 – ванадат; 14 – германат; 15 – молибдат; 16 – вольфрамат; 17 – ренат; 18 – алюминат; 19 – галлат; 20 – иодат; 21 – феррат; 22 – никелат; 23 – ниобат; 24 – титанат; 25 – танталат; 26 – теллуриат; 27 – манганат; 28 – купрат; 29 – стибнит; 30 – цинкат; 31 – висмутат; 32 – индат; 33 – станнит; 34 – рутениат; 35 – иридиат; 36 – меркурат; 37 – плюмбат; 38 – двойные оксиды РЗЭ

Ацентричные свойства, длина кратчайших оксидных связей L бинарных оксидов со структурой C_{3v} (P_s — спонтанная поляризация; d — максимальный пьезоэлектрический модуль; r — максимальный электрооптический коэффициент; $\chi^{(2)}$ — нелинейно-оптическая восприимчивость)

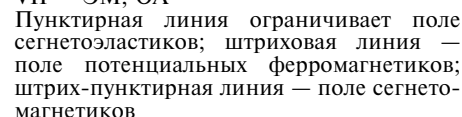
№	Химическая формула	L , пм М—О	L , пм Е—О	P_s , мКК/см ²	d , пК/Н	r , пм/В	$\chi^{(2)}$, пм/В
1	LiNbO ₃	205,0	187,62	50	78	32,2	40,68
2	KIO ₃	303,2	177,5	30	39	~5	24,7
3	LiTaO ₃	204,1	190,8	50	26	44	19,4
4	TlIO ₃	301,6	182				~9,7
5	Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ 300 K	276,4	196,8	28			~5
6	BaTiO ₃	282	190	17,8			~2
7	β -BaB ₂ O ₄	261,3	132,9			2,5	1,78—2,5
8	Pb(Fe _{0,5} Nb _{0,5})O ₃	273	206	6,7			~1,3
9	γ -KNO ₃	287	128	6,3			~1,27
10	Pb(Sc _{0,5} Nb _{0,5})O ₃	262,5	202,5	3,6			~1
11	Ca ₃ V ₂ O ₈	232	169	5,3	1,5	1,1	0,66
12	Li _{0,8735} Nb _{1,0253} O ₃	203,9	190,0				
13	Li _{0,941} Nb _{1,0118} O ₃	205,3	187,87				
14	Li _{0,92} Cu _{0,08} NbO ₃	210	203				
15	Li _{0,86} Cu _{0,14} NbO ₃	209	204				
16	Li _{0,76} Cu _{0,24} NbO ₃	212	203				
17	Li _{0,74} Nb _{0,94} Co _{0,28} O ₃	210,2	179,5				
18	Li _{0,8} Nb _{0,96} Ni _{0,2} O ₃	209,5	188,2				
19	BaNb ₃ O ₆	277,5	192,4				
20	Pb ₂ Nb ₂ O ₇	217	173				
21	Pb _{2,44} Nb ₂ O _{7,44}	221	178				
22	R-Mn ₄ Nb ₂ O ₉ 9GPa 1700 C	214,3	197,3				
23	Pb _{2,31} Nb ₂ O _{7,31}	217	182				
24	Li _{1,2} Cu _{0,8} Ta ₂ O ₆	215	196				
25	AgTaO ₃	246,1	194,1				
26	Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃ 10 K	276,8	200,1				
27	P ₄ O ₁₀	143,1	143,1				
28	(Hg ₃) ₃ (PO ₄) ₄	213,1	150,2				
29	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	231,6	149,8				
30	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂	221,1	151				
31	Ca _{2,89} Mg _{0,11} (PO ₄) ₂	216,3	147,7				
32	Ga ₃ PO ₇	186,3	150,8				
33	Fe ₃ PO ₇	189,2	150,2				
34	BaVO _{2,5}	267	186				
35	Ca ₃ SiO ₅	228	158				
36	Ca _{2,98} Si _{0,98} Al _{0,04} 1200 C	209	162				
37	HgTiO ₃	220	196				
38	MnTiO ₃	211	186,5				
39	PbHf _{0,8} Ti _{0,2} O ₃ 290 K	254	202				
40	LiReO ₃	200	192,7				
41	Li ₂ ReO ₃	201	195				
42	β -Ag ₂ CO ₃ 483 K	209,0	124,67				
43	BiFeO ₃	254	190				
44	Na ₂ [NiO ₂]	229,8	189,1				
45	Ca ₃ Co ₂ O ₆	239	191,6				
46	β -Cs ₂ Cr ₃ O ₁₀	311	153				
47	Bi _{2,4} La _{3,6} O ₉	234,5	234,5				

Примечание. Незаполненные графы — нет экспериментальных данных.

органические кристаллы имеют повышенное число полярных классов C_{6v} , C_{3v} , C_{2v} и неполярных — D_3 , D_2 , D_{2d} , D_{3h} . Вместе с тем, классы D_4 , D_{3h} редки среди бинарных оксидов, а класс C_3 весьма экзотичен среди неорганических кристаллов списка 1967 года. Для всех обсуждаемых таксонов, однако, наиболее малочисленны в природе кристаллы классов C_6 , C_4 , C_{3h} и O , для бинарных оксидов — также кристаллы с симметрией S_4 , а для неорганических веществ — кристаллы симметрии C_{4v} и C_1 .

Физические свойства кристаллов с такими редкими структурами практически не изучены, однако и среди малораспространенных структур встречаются кристаллы с высокими НЛО свойствами (например, α -LiIO₃, C_6).

Распределение числа ацентричных бинарных оксидов по основным классам химических соединений, ранжированных в порядке возрастания минимальной длины оксидной связи $L(E-O)$, представлено на рис. 2. Видно, что это распределение



Дополнительно на рис. 3 приведена схема разделения всех кристаллов на сегнетоэлектрики — сегнетоэластики (СЭ—СЭл, НЦС группы I-b, II, III-a); чистые НЦС сегнетоэластики (группы IV-b, V-a); чистые ЦС — сегнетоэластики (группы VIII—IX), и несегнетоэластики (не-СЭл, парасегнетоэластики НЦС — группы I-a, III-b, IV-a, V-b, VI, VII; парасегнетоэластики ЦС — группы X, XI)

в соответствии с данными [13—14]. Аналогично выделены потенциальные ферромагнетики (ФМ) в состоянии намагниченности (сегнетомагнетики II-b, III, НЦС-ФМ V-b, VI-b, ЦС-ФМ группы IX, X) и неферромагнетики (н-ФМ, НЦС — группы I-a, II-a, IV, V-a, VI-a, ЦС — группы VIII, XI) [1]. Таким образом, ЦС фазы по вертикали также разделены на четыре полосы, включающие кристаллы с различной совокупностью магнитных и сегнетоэластических свойств. Хотя общие основы взаимосвязи структурных и физических свойств кристаллов известны в кристаллофизике достаточно давно [1, 15], построение наглядной схемы данной взаимосвязи, подобной периодической системе элементов, является насущным и необходимым этапом в дальнейшем развитии фундаментальных знаний по физике конденсированных сред.

Взаимосвязь "микроструктура — макроструктура НЦС-фаз"

На рис. 4 представлено на плоскости длин кратчайших оксидных связей (ПДОС) распределение НЦС кристаллов по одному из основных структурных параметров (длине оксидных связей), где кристаллы с измеримой НЛО восприимчивостью $\chi^{(2)} > 0,05$ пм/В (101 оксид) выделены темными точками. Простые оксиды расположены на биссектрисе координатного угла, в то время как каждое бинарное соединение показано двумя точ-

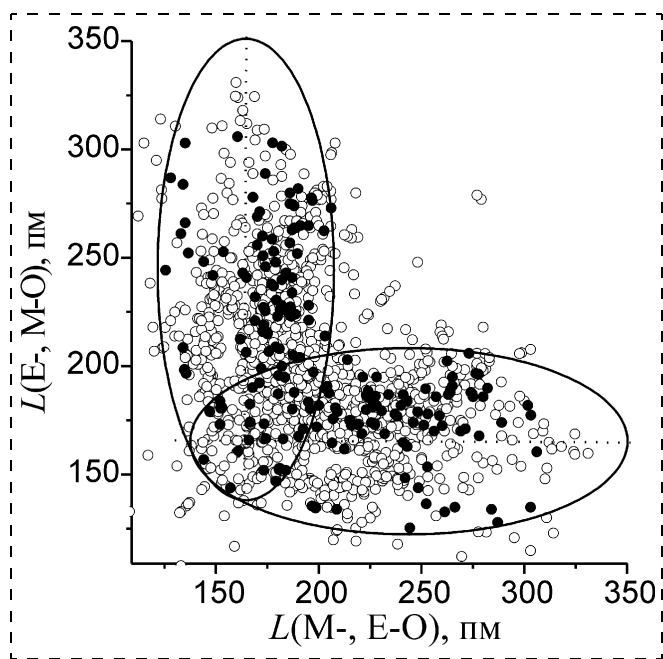


Рис. 4. Эллипсы "ацентричности" бинарных оксидов

Кристаллы: ● — с измеримыми НЛО-свойствами, $\chi^{(2)} > 0,05$ пм/В; ○ — $\chi^{(2)} < 0,05$ пм/В

ками, симметрично расположенными относительно указанной выше биссектрисы. Видно, что все темные точки могут быть охвачены розеткой из двух частично пересекающихся эллипсов с одним общим фокусом. Их общая часть (луковица) содержит преобладающую долю кристаллов типа $E_n^1 E_m^2 O_f$, а непересекающаяся часть — кристаллы типа $M_n E_m O_f$. В то же время вне розетки расположены в основном оксиды $M_n M_m O_f$, и частично $E_n^1 E_m^2 O_f$, $M_n E_m O_f$ типов, являющиеся центросимметричными. Малая доля оксидов этих типов, расположенных вне розетки, имеет НЦС структуру, но не обладает измеримыми "ацентричными" свойствами. На рис. 3 такие кристаллы в основном относятся к классам 1—3, 21—22, 27—28, 31—38 (см. подпись к рис. 2). Наибольшее число изученных кристаллов с измеримыми НЛО-свойствами расположено в правой части вертикального эллипса (верхней половине горизонтального эллипса) на рис. 4. Таким образом, розетка из двух эллипсов четко ограничивает область длин оксидных связей, в которой возможно образование бинарных НЦС оксидов с "ацентричными" свойствами, измеримыми существующими на данный момент методами (сильные "ацентрики"). Вне розетки расположен размытый (фрагментарный) шлейф слабых "ацентриков". Такая розетка является неременным атрибутом определенных классов неорганических веществ (бинарных оксидов, халькогенидов, пниктидов, галогенидов и других, четко разделяя объекты этих классов на три характерных таксона: 1) НЦС сильные "ацентрики"; 2) ЦС фазы внутри розетки; 3) НЦС слабые "ацентрики" и ЦС фазы вне розетки. Специфика физических свойств кристаллов из этих таксонов и параметры эллипсов "ацентричности" для различных классов неорганических веществ подлежат дальнейшему изучению и уточнению.

Ранее нами показано, что параметры эллипсов "ацентричности" предопределяются кристаллохимическими принципами [15]. А именно, координаты левого и правого краев эллипсов по их малой оси соответствуют расстоянию от центра аниона до центра тетраэдрической или октаэдрической полости в плотной анионной подрешетке оксидов, халькогенидов и пниктидов, в которой должен разместиться минимальный (максимальный) структурообразующий катион [15]. При дальнейшем уменьшении тетраэдрического радиуса этого катиона или увеличении его октаэдрического радиуса происходит качественное изменение макроструктуры кристаллов: структурный переход из НЦС розетки во вне ее на поле ЦС фаз. Этот качественный переход соответствует для правой границы эллипса "ацен-

тричности" введенному нами разделению элементов на Е и М типы. Элемент Е является кислотообразующим, элемент М — металлоподобным [16].

Параметры оксидного эллипса "ацентричности": нижний фокус вертикального эллипса, правый фокус горизонтального эллипса (фокус розетки) ~162,5...163 пм; левый (нижний) край розетки — ~124 пм; правый (верхний) край вертикального (горизонтального) эллипса — ~202 пм; верхний край вертикального (горизонтального) эллипса — ~350 пм, центр вертикального (горизонтального) эллипса — 262,5...263; 243...244 пм. Эти параметры близки к нашим предыдущим оценкам [8, 15].

Обсуждение результатов и заключение

В настоящее время наш список "ацентричных" кристаллов с известной структурой, но с неизмеренной $\chi^{(2)}$ включает ~600 бинарных оксидов, для которых необходима либо феноменологическая или теоретическая оценка "ацентричных" свойств, либо синтез кристаллов и проведение физических измерений. Возможность феноменологической оценки свойств требует более детального выявления множественных эмпирических корреляций "состав — структура — свойство", "свойство — свойство" и других. В последующей работе мы рассмотрим в первую очередь корреляцию "кратчайшая длина оксидной связи — нелинейно-оптическая восприимчивость кристаллов". Полезным является также более детальный кристаллохимический анализ построения кристаллических решеток оксидных и других соединений в связи с их распространенностью в природе (кристаллохимические кларки) и установления взаимосвязи типа решеток с физическими свойствами кристаллов [17]. Таким образом, установление наиболее общих закономерностей взаимосвязи структурных, микроструктурных и физических свойств кристаллов, введение критерия кратчайшей химической связи, построение эллипсов "ацентричности" является полезным для классификации и систематизации свойств ацентричных оксидных кристаллов, имеющих различную кристаллическую структуру и длины оксидных связей. Отметим также, что несмотря на существенное развитие междисциплинарных знаний и моделей взаимосвязи структуры и свойств материалов, разработку различных подходов в прогнозировании состава и свойств новых и еще неизученных кристаллических соединений [1—9] до сих пор опыт и интуиция исследователя, физика или химика, играют решающую роль в поиске новых перспективных ацентричных кристаллов [18].

Работа частично поддержана Сибирским отделением РАН, грант № 2003-155.

Список литературы

1. **Шувалов Л. А.** Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981.
2. **Halasyamani P., Shiv, Poeppelmeier K. R.** Non-centrosymmetric oxides // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 2753—2769.
3. **Рез И. С., Поплавко Ю. М.** Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989.
4. **Abrahams S. C.** Systematic prediction of new ferroelectric inorganic materials in point group 6 // Acta Cryst. 1990. Vol. B46. P. 311—316.
5. **Урусов В. С., Дубровинская Н. А., Дубровинский Л. С.** Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. М.: Изд-во МГУ, 1990.
6. **Baur W. H.** Can we predict crystal structures of minerals? // Nova Acta Leopoldina NF. 1999. Bd. 79. N 310. P. 47—57.
7. **Киселева Н. Н.** Компьютерное конструирование неорганических соединений, перспективных для применения в электронике, с использованием баз данных и методов искусственного интеллекта. Автореферат дисс. ... д. х. н. М., 2004. 48 с.
8. **Kidyarov B. I., Pestrykov E. V.** Phenomenological search for new nonlinear optical crystals // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. (USA). 1999. Vol. 63. N 6. P. 859—864.
9. **Atuchin V. V., Kidyarov B. I., Pervukhina N. V.** Phenomenological modeling and design of new acentric oxide crystals for optoelectronics // Computational Material Science. 2004. Vol. 30. N 3—4. P. 197—206.
10. **Nowacki W.** Crystal Data, Amer. Assoc. Crystallorg. Monograph N 6, 1967.
11. **Атучин В. В., Кидяров Б. И., Первухина Н. В.** Структурно-химические кларки и кристаллофизическая систематика ацентричных фаз // Материалы V Международного Симпозиума по истории минералогии и минералогических музеев, минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезу. 14—17 июня 2005 г. Минералогический Музей. СПб.: НИИЗК СПбГУ, 2005. С. 228—229.
12. **Чесноков Б. В.** Симметричное единство кристаллов // Вестник РАН. 2001. Т. 71. № 7. С. 607—610.
13. **Aizu K.** Possible species of "ferroelastic" crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. N 2. P. 387—396.
14. **Шувалов Л. А.** Сегнетоэластики // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1979. Т. 43. № 8. С. 1554—1560.
15. **Kidyarov B. I.** Correlation into crystal chemistry parameters, formation, nonlinear optical and other physical properties of binary acentric crystals of chalcogenides // Люминесценция и сопутствующие явления. Труды VII Всероссийской школы-семинара. Ред. проф. Е. Ф. Мартынович. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2002. С. 105—111.
16. **Годовиков А. А.** Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979.
17. **Коротков А. С., Атучин В. В.** Распространенность структур ацентричных боратов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 2. С. 31—33.
18. **Долгих В. А.** Синтез и строение оксидных и оксигалогенидных производных теллура с нецентросимметричной структурой (с пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими свойствами). Автореферат дисс. ... д. х. н. М., 1994. 57 с.

УДК 621.797

Е. С. Рембеза¹, канд. физ.-мат. наук,
Т. В. Свистова, канд. техн. наук,
С. И. Рембеза, д-р физ.-мат. наук,
А. С. Комарова, **Н. Н. Дырда**,
Воронежский государственный технический
университет;

¹ Воронежский государственный университет

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$

Наноконпозиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ были получены методом реактивного ионно-лучевого распыления в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ составной мишени на основе металлического олова со вставками марганца. Определялся элементный состав пленок с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-840 и морфология поверхности образцов с использованием атомного силового микроскопа Femtoscan-001. Электрофизические свойства пленок контролировали с помощью эффекта Холла методом Ван-дер-Пау. Установлено, что изменение концентрации примеси марганца от 0,4 до 5 % ат. приводит к уменьшению среднего размера зерна поликристаллов в пленках. Оценены возможные механизмы электропроводности пленок наноконпозитов $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$.

Введение

Одним из средств для измерения предельно-допустимых концентраций газов в воздухе являются твердотельные датчики токсичных и взрывоопасных газов. Принципы их действия основаны на модуляции поверхностного электросопротивления оксидного полупроводника при адсорбции или десорбции молекул газов [1]. Так как каждый газ характеризуется определенной энергией связи с поверхностью SnO_x , то различные газы имеют индивидуальные значения температуры максимальной адсорбции. Для SnO_x большинство газов имеют температуру максимальной чувствительности в интервале 300...400 °C [2]. Использование наноконпозита $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ в качестве чувствительного элемента позволяет изменить температуру максимальной газовой чувствительности и улучшить селективность сенсорных слоев.

Целью работы является исследование структуры и электрофизических свойств пленок наноконпозитов $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ для использования их в качестве материала для чувствительных элементов датчиков газов.

Образцы и методика эксперимента

Пленки-наноконпозиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ изготавливали методом реактивного ионно-лучевого распыления составной мишени из олова и полосок марганца в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$. Напылительная установка была изготовлена на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М [3]. В зависимости от выбора состава мишени можно было изготавливать пленки с различным соотношением оксидов Sn и Mn.

Элементный состав пленок $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-840. Толщину пленок измеряли на интерференционном микроскопе МИИ-4, и в зависимости от состава пленок она имела значение 0,6...1,8 мкм. Морфологию поверхности пленок изучали с помощью атомного силового микроскопа Femtoscan-001 в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Электросопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом (установка ЦИУС-4) либо методом Ван-дер-Пау. Концентрацию и подвижность свободных носителей заряда в пленках определяли с помощью эффекта Холла методом Ван-дер-Пау.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате выполненных исследований установлено, что пленки после изготовления имеют преимущественно аморфную структуру. При высокотемпературном отжиге происходит их кристаллизация и стабилизация электрических параметров. Для стабилизации структуры и электрических параметров пленок применяли трехступенчатый изотермический отжиг при температурах 300, 400 и 500 °C в течение 10 ч. После длительного изотермического отжига структура пленок становится мелкокристаллической, что подтверждается прямыми наблюдениями морфологии поверхности с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) (рис. 1—3, см. вторую сторону обложки). По данным рентгеновского микроанализа концентрация примесных атомов марганца в наноконпозите $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ составляла 0,4...5 % ат.

Из анализа данных АСМ установлено, что размер зерна в наноконпозите с максимальным количеством примеси Mn (5 % ат.) (~50 нм) меньше, чем в наноконпозите с минимальным количеством примеси Mn (0,4 % ат.) (~100 нм). Оксид олова и оксид марганца не образуют ни сплавов, ни твердых растворов. Молекулы SnO_x и MnO_y сосуществуют в нанокристаллической пленке в виде конгломератов, как это видно на рис. 1—3 (см. вторую сторону обложки). Присутствие примеси марганца

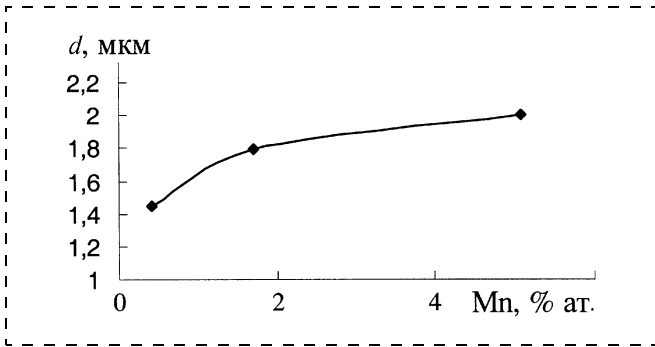


Рис. 4. Зависимость толщины пленок-наноконкомпозитов $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ от процентного содержания примеси марганца

по-видимому затрудняет рост больших конгломератов зерен, как это было обнаружено нами ранее в других наноконкомпозитах $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ и $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ [4].

В результате выполненных исследований установлено, что с ростом процентного содержания марганца в наноконкомпозите толщина пленок увеличивается от 1,5 до 2 мкм (рис. 4), возможно, вследствие более высокого коэффициента распыления марганца по сравнению с оловом.

Результаты измерения подвижности и концентрации свободных носителей заряда в пленках наноконкомпозитов в зависимости от содержания марганца в пленках $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ приведены на рис. 5. При измерении подвижности и концентрации носителей заряда в пленках наноконкомпозитов с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау установлено, что с увеличением процентного содержания марганца от 0,4 до 1,7 % ат. концентрация носителей заряда в пленках уменьшается от $7,61 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $1,24 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а затем в интервале 1,7...5 % ат. содержания Mn она незначительно увеличивается до $1,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Аналогично ведет себя и подвижность носителей заряда, которая при увеличении концентрации марганца изменяется от 160 до $130 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а затем при содержании Mn в интер-

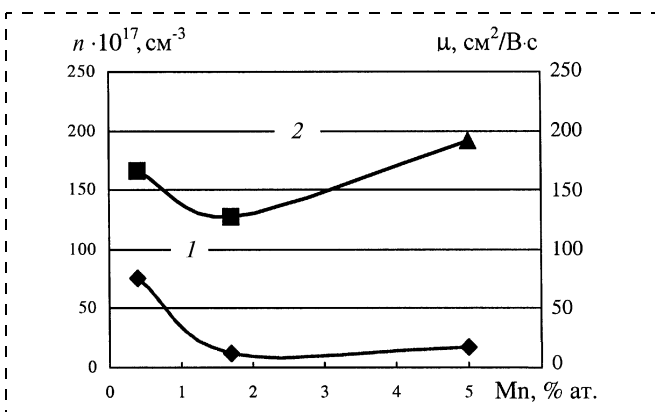


Рис. 5. Зависимость концентрации (1) и подвижности (2) носителей заряда от процентного содержания марганца в пленках $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$

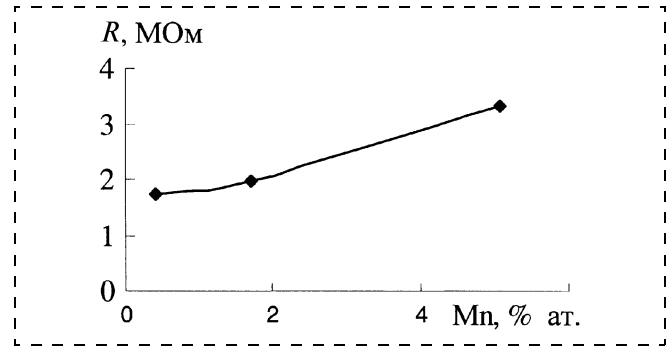


Рис. 6. Зависимость сопротивления пленок $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ от процентного содержания примеси марганца

вале 1,7...5 % ат. увеличивается до $190 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Следовательно, примесь марганца мало влияет на изменение значений концентрации и подвижности носителей заряда в пленке SnO_x .

По полученным экспериментальным данным в зернах поликристаллов можно оценить дебаевскую длину экранирования L_D , значение которой изменяется при взаимодействии с ионами газов [1]. Оценки показывают, что в зависимости от концентрации свободных носителей заряда значение L_D лежит в пределах от 4,34 нм ($n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) до 30 нм ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Сравнение дебаевской длины экранирования со средними размерами зерен позволяет оценить механизм газовой чувствительности пленок-наноконкомпозитов [5]. В рассматриваемых нами образцах при высоких концентрациях свободных носителей заряда реализуется механизм электропроводности "узкого горла", а при низких концентрациях электронов наблюдается модуляция всего объема зерна и реализуется механизм проводимости "сверхмалых зерен" [6].

Отожженные пленки-наноконкомпозиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ имеют поверхностное сопротивление 1,7...3,3 МОм (рис. 6), тогда как пленки на основе чистого диоксида олова, полученные при аналогичных режимах, имеют сопротивление лишь десятки килоом [7]. Большое значение поверхностного сопротивления указывает на перспективность использования наноконкомпозита $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ в качестве газочувствительных слоев твердотельных датчиков газов, поскольку высокое поверхностное сопротивление приводит к более высокой газовой чувствительности пленки [1].

Заключение

Методом реактивного ионно-лучевого напыления изготовлены пленки-наноконкомпозиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ с содержанием примеси марганца 0,4...5 % ат.

Исследованы морфология поверхности пленок и их электрические свойства в зависимости от содержания примеси марганца. Содержание примеси марганца заметно влияет на размер зерна поликри-

сталлов. Увеличение концентрации Mn приводит к уменьшению среднего размера зерна поликристаллов в пленках.

Проведена оценка дебаевской длины экранирования в кристаллах, которая оказалась сравнимой с радиусом зерен поликристаллов, что, наряду с высоким поверхностным сопротивлением образцов, указывает на перспективность применения пленок-нанокомпозитов $\text{SnO}_x\text{:MnO}_y$ в газовой сенсорике.

Авторы благодарят А. В. Ситникова и Ю. Е. Калинин за помощь в изготовлении образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 03-02-96453.

Список литературы

1. Göpel W., Schierbaum K. D. SnO_2 sensor: current status and future prospects // Sensor and Actuators. 1995. Vol. B 26—27. P. 1—12.

2. Румянцева М. Н., Сафонова О. В., Булова М. Н., Рябова Л. И., Гасков А. М. Газочувствительные материалы на основе диоксида олова // Сенсор. 2003. № 2. С. 8—33.

3. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: ВГУ, 2000. 360 с.

4. Рембеза Е. С., Рембеза С. И., Домашевская Э. П., Гречкина М. В., Агапов Б. Л. Влияние атомного состава оксидных нанокомпозитов на основе SnO_2 на их структуру // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 7. С. 25—28.

5. Rembeza S. I., Rembeza E. S., Svistova T. V., Borsiakova O. I. Electroresistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO_2 films in wide temperature range // Phys. Status Solidi (a). 2000. V. 179. P. 147—152.

6. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements // Sensors and Actuators. 1991. V. B 3. P. 147—155.

7. Рембеза С. И., Свистова Т. В., Рембеза Е. С., Подкопаева О. И. Исследование свойств пленок диоксида олова, полученных методами магнетронного напыления // Известия ВУЗов. Электроника. 1999. № 1—2. С. 23—26.

УДК 621.315.592

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, А. В. Долбик,
Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕРМАНИЯ С ПЛЕНКАМИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Изучалось взаимодействие германия с пленкой поликристаллического кремния, полученной при пониженном давлении в процессе разложения моногидридов кремния и германия, выбранных в объемном соотношении (250—500):1. Получены зависимости параметров наноструктурированных пленок поликристаллического кремния в зависимости от концентрации атомов германия в объеме пленки, проанализирована кинетика ее дефектной структуры. Показано, что легирование пленок поликристаллического кремния германием приводит к двум типам эффектов: увеличению совершенства наноструктурированных пленок и подавлению миграции межзеренных границ.

Введение

В последние годы возрос интерес к изучению структуры и физических свойств сплава SiGe, а также пленок кремния, легированных германием [1—5]. Структура подобных систем может существенно отличаться от соответствующих кристаллических структур массивных образцов [3—5]. Для пленок характерна более высокая плотность дефектов и, как

следствие, меньшая плотность вещества. Поэтому взаимодействие германия как легирующей примеси с пленкой поликристаллического кремния может отличаться от его взаимодействия с массивными образцами (кристаллами). Необходимо также учитывать, что относительный объем приповерхностных слоев как внешних, так и обращенных к подложке, для которых характерны сильные искажения решетки,

будет больше, чем в массивных образцах.

В работах [6—9], посвященных подавлению рекристаллизации в поликристаллических пленках кремния, легированных германием, рассмотрены закономерности развития рекристаллизационных процессов и особенности развития дефектной структуры в тонких пленках.

Установлено, что процесс рекристаллизации пленок является многофакторным и включает в себя инкубационный период, стадии высокоскоростной рекристаллизации и стабилизации, постстабилизационный период [1]. Стадия стабилизации, которая может продолжаться достаточно долго (в зависимости от первоначального состояния пленок — от нескольких минут до нескольких часов), определяется температурой окружающей среды. Обычная экспоненциальная зависимость увеличения размера зерен от температуры во времени на второй стадии характерна лишь для зерен, преимущественно ориентированных в плоскости (111). При

усложнении кристаллографической ориентации зерен происходит переход к степенному или логарифмическому законам рекристаллизации. Зерна в пленках поликристаллического кремния характеризуются несколькими преимущественными ориентациями, что отличает их от соответствующих массивных образцов (например, пленка может одновременно содержать зерна, ориентированные в направлении плоскостей (111), (110) и (100)). Размер зерен при этом может достигать нескольких десятков нанометров [1, 2, 6, 7], вследствие чего характер самоорганизации дефектной структуры в этих системах будет иным.

Представляется интересным изучить изменение дефектной структуры в результате рекристаллизации и кинетику заполнения ненасыщенных связей в кремнии германием. Особое внимание следует обратить на изменение структуры пленок поликристаллического кремния в результате введения в их состав германия.

Цель работы — исследование особенностей взаимодействия германия с пленками поликристаллического кремния в процессе их осаждения.

Методика эксперимента

Изучались пленки поликристаллического кремния толщиной 300–600 нм, осажденные на диоксид кремния на кремниевой подложке при пониженном давлении 35 ± 5 Па в процессе разложения моногидридов кремния и германия. Содержание германия в пленках поликристаллического кремния изменялось от $5 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³. Измерения проводились рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-2,0 на монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Фиксировались интегральная интенсивность отражения (I) и интегральная ширина (B) линий (111), (220), (400) после осаждения и

легирования пленок. При анализе интенсивности линий вносились поправки на толщину пленки, т. е. интенсивность приводилась к "толстому" кристаллу. Стабильность первичного пучка во время наблюдений контролировалась измерением образца эталона диоксида кремния (SiO_2). Средняя квадратическая ошибка в определении интегральной интенсивности максимумов не превышала 5 %, а интегральной ширины — 10 %. Изменения интегральной интенсивности могут происходить за счет целого ряда явлений, таких как увеличение или уменьшение экстинкции, изменение искажений решетки, температуры, фазового состава. При анализе экспериментальных данных рассматривалось возможное влияние всех указанных факторов.

Для анализа изменения наноструктуры пленки методом аппроксимаций из значений интегральной ширины линий (111) и (220), раскладывая ширину кривой физического размытия на две составляющие, пропорциональные $\sec \Theta$ и $\text{tg} \Theta$ (где Θ — угол разориентировки), рассчитывали области когерентного рассеяния (ОКР) D и микронапряжений σ . При этом форма дифракционных линий аппроксимировалась функцией Гаусса. Точность определения этих параметров не хуже 15 %. Сопоставление интегральной интенсивности первого и второго порядка отражения позволяет определить или наличие экстинкции (если отношение интегральной интенсивности первого и второго порядка $\gamma = I(111)/I(220)$ меньше единицы) или таких дефектов, как скопления вакансий, дислокационные петли малого радиуса (если $I(111)/I(220)$ больше единицы) [3–5].

Результаты эксперимента

При легировании пленок поликристаллического кремния германием до концентрации

$5 \cdot 10^{16}$ ат·см⁻³ на дифрактограммах присутствовали отражения (111), (220), (400). Интенсивность отражения (111) после легирования германием до $5 \cdot 10^{16}$ ат·см⁻³ уменьшилась на 10 % по отношению к исходному значению для нелегированных пленок поликристаллического кремния в процессе выдержки при температуре 1173 К в течение одного часа.

Интенсивность отражения (111) при концентрации германия в объеме пленки поликристаллического кремния $5 \cdot 10^{16}$ ат·см⁻³ после термообработки пленок в течение одного часа уменьшилась на 10 % по отношению к исходному значению и в процессе последующей выдержки при температуре 1273 К и вплоть до 15 ч менялась слабо, а линии (400) практически не изменялись по сравнению с исходным состоянием. В то же время, например, изменения размеров рефлексов от линий (111) — D_{111} ОКР(111), микродеформации σ (рис. 1, а) и параметра $\gamma = I(111)/I(220)$ (рис. 1, б) после легирования пленок поликристаллического кремния германием до концентрации $5 \cdot 10^{16}$ ат·см⁻³ оказались достаточно заметными. Так, значение D_{111} уменьшилось от 50 нм в исходном состоянии до 35 нм в результате легирования, затем вновь увеличилась до 50 нм в процессе термообработки в течение одного часа и далее до 80 нм через четыре часа термообработки. Это означает, что величина D_{111} осциллировала при увеличении времени термообработки пленок поликристаллического кремния после легирования. Одновременно немонотонно менялось и значение микродеформаций. Примерно через один час термообработки произошло уменьшение микродеформаций до их минимального значения, а затем одновременно с ростом D_{111} — и увеличение микродеформаций. После четырех часов термообработки как D , так и

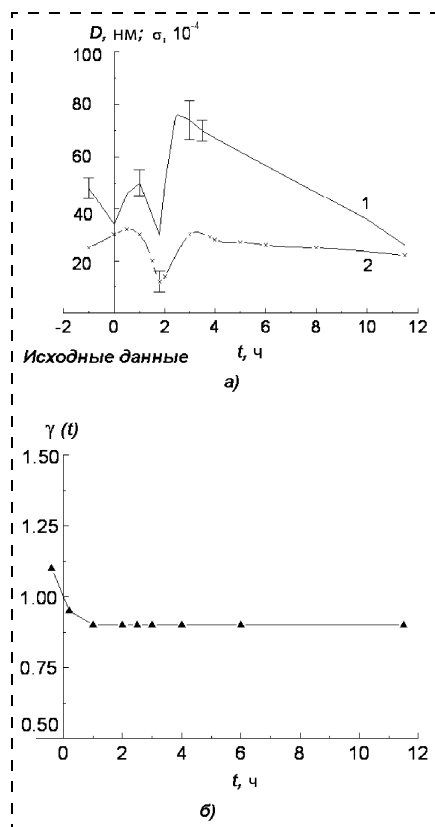


Рис. 1. Зависимость от времени термообработки размеров областей когерентного рассеяния поликристаллических пленок кремния, легированных германием $D(t)$ (1) и микродеформаций $\sigma(t)$ (2) при уровне легирования $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ (а) и параметра $\gamma(t) = I(111)/I(220)$ (б). Температура термообработки 1273 К

σ достигают максимальных значений.

Параметр γ в исходном состоянии был близок к единице, но для легированных германием пленок уменьшился. После одночасовой термообработки его значение стало на 30 % меньше по отношению к нелегированным пленкам, что говорит о появлении вторичной экстинкции. При этом текстура пленок практически не изменялась. При температуре термообработки до 1323 К происходит уменьшение интенсивности линии (111) почти на 20 % по сравнению с исходными нелегированными пленками (рис. 2), а линии (400) — на 15 %. При этом интенсивность линий (220) практически не изменилась. Отношение γ стало меньше

единицы, что указывает на появление экстинкции. В последующие пять часов термообработки наблюдается дальнейшее падение интенсивностей линий (111) и (400) при неизменной интенсивности линий (220). При увеличении температуры термообработки до 1373 К пленок поликристаллического кремния изменения интенсивности линии (111) приостановились, а интенсивность линии (400) слегка выросла. При этом наблюдаются значительные колебания величин D и σ (рис. 3). Через 1,5–2 ч термообработки таких пленок наблюдается максимальное (~65 нм) значение D_{111} . В это же время микродеформации изменяются

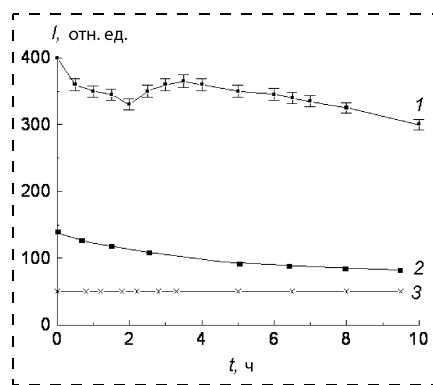


Рис. 2. Зависимость интенсивностей рефлексов (111) (1), (400) (2) и (220) (3) поликристаллических пленок кремния, легированных германием, от времени термообработки. Температура термообработки 1323 К

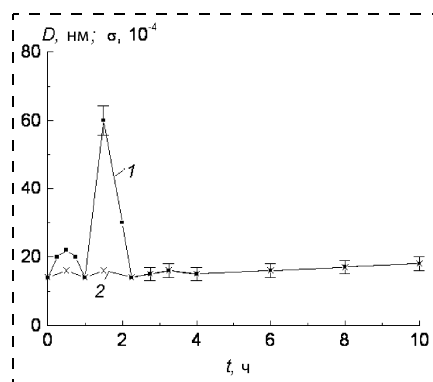


Рис. 3. Зависимость от времени термообработки размеров областей когерентного рассеяния пленок поликристаллического кремния $D(t)$ (1) и микродеформаций $\sigma(t)$ (2) при уровне легирования $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ и температуре термообработки 1373 К

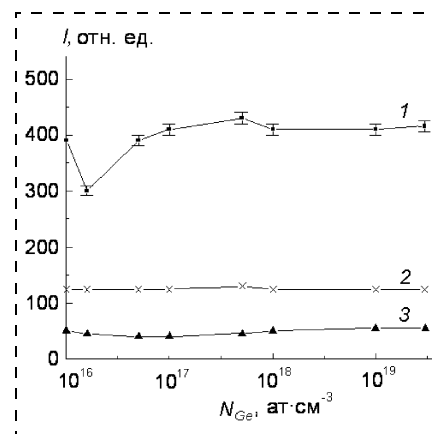


Рис. 4. Зависимость интенсивностей рефлексов (111) (1), (400) (2) и (220) (3) поликристаллических пленок кремния от концентрации германия

незначительно. В последующие два-три часа размеры D и σ уменьшаются и через 4 ч стабилизируются.

Изменение структуры пленок поликристаллического кремния с концентрацией германия в объеме пленки не менее интересно. Введение германия в объем пленки до $10^{19} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ приводит к изменению структуры пленок. Зависимость интегральной интенсивности линий (111), (220) и (400) представлена на рис. 4. Видно, что интегральная интенсивность линий (400) и (220) поликристаллической пленки в процессе легирования остаются неизменными. В то же время интенсивность линий (111) сначала падает при концентрации германия в объеме пленки $2,5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$, а затем достигает максимального значения при концентрации германия $7,5 \cdot 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. При этом ширина линий меняется незначительно. Зависимость параметра γ для пленок от степени легирования их германием показана на рис. 5. Видно, что параметр γ сначала падает до минимального значения при уровне легирования $2,5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$, а затем растет до максимального значения при уровне легирования $7,0 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. Дальнейшее легирование пленок до концен-

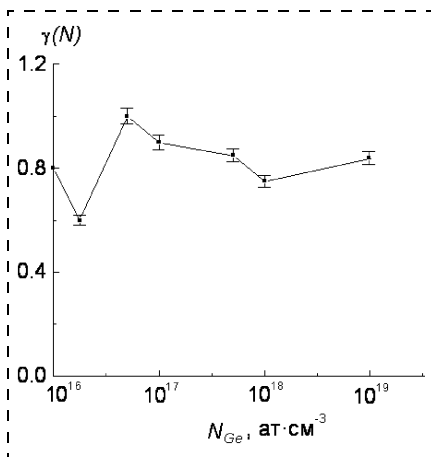


Рис. 5. Зависимость параметра γ от концентрации германия в объеме пленки поликристаллического кремния

трации германия $10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ опять приводит к падению, а выше $10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ — к увеличению, но незначительному. Падение параметра γ указывает на увеличение эффекта вторичной экстинкции. Этим, по-видимому, объясняется уменьшение интегральной интенсивности $I(111)$ поликристаллической пленки. С повышением концентрации германия в объеме пленки наблюдаются немонокотонные одновременные изменения величин D и σ . Они достигают минимальных значений при концентрации германия $5 \cdot 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ и максимальных $5 \cdot 10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. При этом вторичная экстинкция уменьшается вплоть до $\gamma \sim 1$ при концентрации германия $5 \cdot 10^{18}$, а затем стремится к значениям, наблюдающимся для случая, когда концентрация германия составляет $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. Оценка концентрации атомов германия по границе зерен показывает, что она растет вплоть до $5 \cdot 10^{19} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$, а затем остается неизменной.

Как уже отмечалось ранее, структура поликристаллических пленок может отличаться от структуры объемного материала. При изучении взаимодействия германия с пленками поликристаллического кремния необходимо обратить внимание на влияние дис-

локационной и вакансионной структуры пленок, межзеренных границ и поверхностных слоев. Взаимодействие атомов германия с вакансиями и дислокациями вызывает их миграцию, что ведет к перестройке дислокаций в энергетически наиболее выгодные конфигурации [3]. Дислокации выстраиваются в форме стенок малоугольных межблочных границ. Такое расположение дислокаций соответствует существованию субзерен, слегка взаимно разориентированных [5]. Угол разориентировки Θ непосредственно связан с плотностью дислокаций в межблочных границах $\Theta = b/d$, где b — вектор Бюргерса, d — расстояние между дислокациями. Уменьшение плотности дислокаций (увеличение D) приводит к уменьшению угла разориентировки блоков, что проявляется в появлении эффекта вторичной экстинкции на дифрактограммах.

Анализ экспериментальных данных позволяет изучить кинетику дефектной структуры пленок поликристаллического кремния, легированных германием. При анализе дефектной структуры поликристаллических пленок кремния, легированных германием, исходили из того, что размер D ОКР соответствует расстоянию между субзеренными границами, а микродеформации σ связаны с плотностью хаотично расположенных дислокаций, их скоплений в объеме субзерен. Анализ поведения параметра γ позволяет судить о наличии экстинкции или появлении дефектов типа вакансий и дислокационных петель малого радиуса (дефекты первого рода).

В процессе легирования пленок поликристаллического кремния германием до концентрации $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ наблюдается уменьшение размеров D ОКР, значение σ остается практически неизменным. Это указывает на уменьшение расстояния между

границами субзерен при неизменной плотности хаотично распределенных дислокаций. Одновременное уменьшение параметра γ от $\sim 1,1$ в исходной пленке не легированного поликристаллического кремния до 1 означает, что при внедрении германия в объем поликристаллического кремния происходит уменьшение числа дефектов первого рода, т. е. увеличение степени совершенства кристаллов (зерен). В течение первого часа термообработки при температуре 1273 К наблюдается рост размеров ОКР, что указывает на увеличение расстояния между стенками дислокаций, связанное с уходом стенок в границы зерен. При этом плотность дислокаций внутри блоков остается неизменной. Естественно, что в этом случае параметр γ уменьшается за счет появления экстинкции. В дальнейшем наблюдается одновременное немонотонное изменение плотности дислокаций в блоках, определяемой σ , и расстояния между субзеренными границами D : хаотично расположенные дислокации выстраиваются в дислокационные стенки, уменьшая размер субзерен (минимум D и σ через три часа термообработки), которые затем рассыпаются. Поэтому после пяти-шести часов термообработки плотность хаотично распределенных дислокаций становится близкой к исходному значению, а расстояния между субзеренными границами — минимальными.

С повышением концентрации германия до $5 \cdot 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ изменение параметров субструктуры во время термообработки пленок поликристаллического кремния схоже с изменением аналогичных параметров при концентрации германия $5 \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. При анализе кинетики изменения дефектной структуры пленок поликристаллического кремния следует обратить внимание на слабые изменения $\sigma(t)$. Это свиде-

тельствует о малых изменениях распределения дислокаций внутри субзерен и о миграции субграниц зерен (немонотонные изменения $D(t)$ и $\gamma(t)$). В течение первого часа одновременно с немонотонным ростом размеров субзерен изменяется угол разориентировки блоков, достигая своего минимального значения. В последующем наблюдается рост значений этого угла вплоть до исчезновения эффекта экстинкции при концентрации атомов германия в объеме поликристаллической пленки кремния порядка $5 \cdot 10^{18}$ ат·см⁻³ при уменьшении размеров субзерен.

Далее при уровне легирования до $5 \cdot 10^{19}$ ат·см⁻³ германия в объеме поликристаллической пленки экстинкция вновь появляется при увеличении размеров субзерен до 50 нм. В дальнейшем наблюдается тенденция к уменьшению размеров субзерен и увеличению угла их разориентировки. Таким образом, наблюдается миграция границ субзерен с одновременным изменением угла разориентировки между ними (плотности дислокаций в границах зерен).

Необходимо подчеркнуть, что стабилизация структуры пленок достигается уже при уровне легирования $5 \cdot 10^{18}$ ат·см⁻³. Это можно объяснить тем эффектом, что большая плотность структурных дефектов в поликристаллической пленке кремния по границам зерен при взаимодействии с германием, как изовалентной примесью, образуют относительно устойчивые комплексы дефект — кремний — германий.

Выводы

Итак, легирование поликристаллических пленок кремния германием приводит к двум типам эффектов: во-первых, это увеличение степени совершенства ОКР, во-вторых, это миграция субграниц. Первый из этих эф-

фектов связан с тем, что поглощенные дефектами атомы германия в соответствии с принципом Ле-Шателье распределяются в окрестности дефектов таким образом, чтобы деформировать искажения, внесенные в систему дефектами. Второй из указанных эффектов означает, что атомы германия взаимодействуют не только с матрицей, но и с границами зерен (блоков). Это согласуется с данными других авторов [3—5] для наноструктурированных пленок кремний — германий, согласно которым взаимодействие атомов германия с кремнием происходит как на поверхности растущей пленки, так и в глубине блока.

Если граница зерна (блока) насыщена дислокациями, то взаимодействие атомов германия с ними может привести к изменению типа дефектной структуры, которое и наблюдалось в наших экспериментах, показывающих, что после легирования пленок поликристаллического кремния германием уже до концентрации $5 \cdot 10^{16}$ ат·см⁻³ изменилась дифракционная картина для пленок поликристаллического кремния, соответствующая изменению субмикроструктуры пленки поликристаллического кремния.

Немонотонный характер изменения некоторых параметров субструктуры может быть связан с тем, что насыщенная германием и дефектами система представляет собой неравновесную систему, установление равновесия (или переход к неравновесным стационарным состояниям) в которой происходит через ряд неравновесных (возможно, метастабильных) состояний. В термодинамический потенциал такой системы вносят определенный вклад и растворенные в матрице атомы германия, и подсистема дефектов (дислокаций, вакансий, вакансионных комплексов и др.), и атомы германия, растворенные в этой подсистеме. Поэтому оче-

видно, что этот термодинамический потенциал не может не содержать большого числа метастабильных потенциальных ям, попадание в которые и переходы между которыми и определяют сложный характер релаксации всей системы.

В целом следует сказать, что нетривиальный (немонотонный) характер структурной эволюции является одной из важнейших черт этой эволюции как в массивных образцах Si—Ge, так и в легированных германием поликристаллических пленках кремния. Обнаруживаемые различия относятся к деталям экспериментально наблюдаемой картины и технологически временным ее характеристикам, что, безусловно важно при использовании соответствующих материалов в практике.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГПФИ, грант № 01-3053 и грант № 01-3010.

Список литературы

1. Александров Л. Н., Петросян В. И. Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. Новосибирск: Наука. 1974. 247 с.
2. Колешко В. М., Ковалевский А. А. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. Минск: Наука и техника. 1978. 344 с.
3. Харбеке Г. Поликристаллические полупроводники. М.: Мир. 1989. 344 с.
4. Loup V. et al. Fine control of low-temperature CVD epitaxial growth // Solid State Technol. 2002. N 7. P. 91—100.
5. Пчеляков О. П., Болховитнов Ю. Б., Двуреченский А. В. и др. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281—1299.
6. Kovalevskii A. A. Suppression of Recrystallization Processes in Polycrystalline Silicon Films by Thin Layers of Amorphous Silicon // Russian Microelectronics. 1998. Vol. 27. N 1. P. 16—21.
7. Kovalevskii A. A. Structure and Morphology of Si Films Grown on Porous by Reduction of Dichlorosilane // Inorganic Materials. 1999. Vol. 35. N 2. P. 153—156.

УДК 537.226.4

С. А. Кукушкин¹, д-р физ.-мат. наук,
А. В. Осипов¹, д-р физ.-мат. наук,
М. А. Захаров², канд. физ.-мат. наук,
¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург
² Новгородский государственный университет,
Великий Новгород

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МНОГООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

На основании многомерной теории фазовых переходов первого рода исследуется кинетика переключения многоосных сегнетоэлектриков кристаллов со 180°-ными и 90°-ными доменами при различных механизмах доменного роста. Теоретически изучены основные стадии процесса переключения в предположении трехмерного роста переполаризованных областей цилиндрической формы. Выведены уравнения, позволяющие рассчитывать ток переключения и его изменение во времени. Проведено качественное сопоставление основных характеристик переключения с соответствующими экспериментальными данными титаната бария.

Введение

Данная статья является продолжением серии работ [1–3], посвященных развитию кинетической теории переключения сегнетоэлектриков и родственных им материалов. В этих работах показано, что напряженность электрического поля при переключении сегнетоэлектриков играет роль, аналогичную роли пересыщения или переохлаждения при обычных фазовых переходах первого рода в растворах или расплавах. Указанная аналогия позволяет применять классическую теорию зарождения—роста для построения теории переключения сегнетоэлектриков.

Настоящая статья посвящена кинетическому описанию переключения в многоосных сегнетоэлектриках. Важнейшая особенность таких кристаллов состоит в том, что возникающий параметр порядка является многокомпонентным [4]. Как следствие, в зависимости от направления внешнего поля в процессе переполаризации сегнетоэлектрика могут образовываться как 180°-ные, так и 90°-ные домены. В работе рассмотрены случаи образования доменов обоих типов.

Другой особенностью излагаемой теории является рассмотрение наиболее общего случая трехмерного доменного роста. Следует отметить, что в предыдущих работах [1–3] неявно предполагался двумерный характер роста доменов, поскольку учитывался исключительно радиальный рост. В данном случае наличие у доменов двух степеней свободы не позволяет использовать "традиционную" одномерную кинетическую теорию и требует привлечения двумерного кинетического уравнения Фоккера—Планка. Для решения соответствующих уравнений используются методы многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода, предложенные В. А. Шнейдманом [5] и развитые в работах [6, 7].

1. Кинетика начальной стадии переключения

Для описания кинетики переключения многоосных сегнетоэлектриков, наряду с поляризацией $\mathbf{P} = \{P_x, P_y, P_z\}$ удобно ввести соответствующую удельную величину $\mathbf{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$, приходящуюся на одну элементарную ячейку кристалла, т. е. дипольный момент $\mathbf{p} = \mathbf{P}\omega$, где ω — объем ячейки.

Для дальнейшего анализа введем явное предположение, касающееся формы зарождающихся сегнетоэлектрических доменов. Отметим, что форма доменов, как, впрочем, и их ориентация, не могут быть произвольными, поскольку в диэлектрике на границе раздела зародыш—среда должно выполняться условие непрерывности тангенциальной составляющей вектора напряженности электрического поля [8]. В связи с этим форма зародышей может быть выбрана, например, цилиндрической с боковой поверхностью, ориентированной параллельно полю. Так, в работах [1–3] исследовался рост цилиндрических доменов с постоянной высотой и переменным радиусом основания. Тем самым вводилось неявное предположение о существовании у домена только одной степени свободы, влияющей на кинетику переключения сегнетоэлектрика. Ниже мы исследуем самый общий случай кинетики начальной стадии переключения, когда имеются две степени свободы у зародышей переполаризации.

Рассмотрим зарождение цилиндрического домена с высотой H и радиусом основания R . Будем полагать, что элементарными структурными составляющими доменов являются элементарные ячейки кристалла с поляризацией $\mathbf{p}$. При образовании зародыша переполаризации свободная энергия сегнетоэлектрического кристалла изменяется на величину ΔF , которая согласно классической теории за-

рождения—роста может быть определена следующим образом:

$$\Delta F = -\frac{V}{\omega}(f_1 - f_2) + \sigma S = -\frac{\pi R^2 H}{\omega} \Delta f + \sigma(2\pi R^2 + 2\pi RH), \quad (1)$$

где f_1 и f_2 суть свободные энергии, приходящиеся на одну элементарную ячейку среды и зародыша соответственно, причем $\Delta f = f_1 - f_2$; V и S — объем и площадь поверхности цилиндрического домена; σ — натяжение доменной стенки.

Величина Δf может трактоваться как "эффективная движущая сила", приводящая к росту энергетически выгодных доменов с поляризацией, направленной по внешнему полю. Для нахождения Δf запишем термодинамический потенциал сегнетоэлектрика в виде $\Phi = \tilde{\Phi}_0 - \mathbf{E}\mathbf{P}$, где $\tilde{\Phi}_0$ — часть потенциала, не зависящая от внешнего электрического поля $\mathbf{E}$. Тогда свободные энергии элементарных ячеек с поляризацией по полю, против поля и перпендикулярно полю соответственно равны $\Phi = \tilde{\Phi}_0 - Ep$, $\Phi = \tilde{\Phi}_0 + Ep$ и $\Phi = \tilde{\Phi}_0$, где p — дипольный момент. Отсюда видно, что в случае переключения сегнетоэлектрического кристалла с образованием 180° -ных доменов энергия системы понижается на величину $\Delta f = 2Ep$, а при образовании 90° -ных доменов выигрыш в энергии равен $\Delta f = Ep$.

Сопоставим двум степеням свободы цилиндрического зародыша (R и H) новые переменные n и α , где n — число элементарных ячеек, содержащихся в зародыше объема V ; $\alpha = H/R$ — характеристическое отношение линейных размеров домена. Тогда свободная энергия зародыша, записанная в новых переменных, примет вид

$$\Delta F(n, \alpha) = -n\Delta f + 2\pi\sigma\left(\frac{\omega}{\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{1+\alpha}{2/3}\right)n^{2/3}. \quad (2)$$

Критический размер домена определяется седловой точкой (n_c, α_c) на энергетической поверхности $\Delta F = \Delta F(n, \alpha)$, причем

$$n_c = 16\pi\frac{\sigma^3\omega^2}{(\Delta f)^3}, \quad \alpha_c = 2, \quad V_c = 16\pi\left(\frac{\sigma\omega}{\Delta f}\right)^3, \\ R_{\min} = \Delta F(n_c, \alpha_c) = 8\pi\frac{\sigma^3\omega^2}{(\Delta f)^2}, \quad (3)$$

здесь V_c и $R_{\min}$ — объем и работа образования зародыша критического размера.

Полученные выше выражения для размеров критического домена и минимальной работы образования определяются как функции внешнего поля, что позволяет непосредственно вычислять эти параметры. Отметим также, что данные зави-

симости применимы для оценок как при исследовании 180° -ных доменов (при $\Delta f = 2Ep$), так и 90° -ных доменов (при $\Delta f = Ep$).

Для описания кинетики переключения сегнетоэлектрического кристалла с учетом предполагаемого трехмерного роста зародышей новой фазы введем двумерную неравновесную функцию распределения переполаризованных доменов $f(n, \alpha)$ по числу элементарных ячеек в них и формам, нормированную на число доменов $N(t)$ в единице объема кристалла.

Эволюция двумерной неравновесной функции распределения определяется решением соответствующего двумерного уравнения Фоккера—Планка

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} D_n \left[\frac{\partial f}{\partial n} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F}{\partial n} f \right] + \frac{\partial}{\partial \alpha} D_\alpha \left[\frac{\partial f}{\partial \alpha} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha} f \right], \quad (4)$$

где D_n и D_α — коэффициенты диффузии в пространстве размеров и форм; k_B — постоянная Больцмана; T — температура системы.

Решение кинетического уравнения (4) может быть найдено на основании многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода [5—7]. Центральная идея этой теории состоит в линеаризации многомерного кинетического уравнения в окрестности седловой точки (т. е. использование традиционного в кинетике фазовых переходов первого рода приближения Фоккера—Планка) с последующим применением линейного преобразования, которое позволяет перейти к новым разделяющимся переменным состояния зародыша [6]. При этом точность линеаризованного в окрестности седловой точки уравнения Фоккера—Планка соответствует постоянным (т. е. не зависящим от переменных описания зародыша) коэффициентам диффузии в пространстве размеров и форм, значения которых вычисляются в седловой точке.

Найдем стационарное решение кинетического уравнения (4), описывающее начальную стадию переключения исследуемого сегнетоэлектрического кристалла. Вначале, следуя [6, 7], рассмотрим работу образования зародыша, определяемую выражением (2), в окрестности седловой точки. В указанной окрестности в квадратичном приближении

$$\Delta F \approx R_{\min} - A(n - n_c)^2 + B(\alpha - \alpha_c)^2,$$

где $A = (\Delta f)^4 / (96\pi\sigma^3\omega^2)$ и $B = 2\pi\sigma^3\omega^2 / [3(\Delta f)^2]$. Данное представление позволяет искать решение уравнения (4) в виде

$$f(n, \alpha, t) = C \exp\left(-\frac{B(\alpha - \alpha_c)^2}{k_B T}\right) \varphi(n, t), \quad (5)$$

где нормировочная константа C выбирается так, чтобы

$$C \int_0^\infty \exp\left(-\frac{B(\alpha - \alpha_c)^2}{k_B T}\right) d\alpha = 1.$$

При таком выборе константы C функция распределения $\varphi(n, t)$ оказывается нормированной на число доменов в единице объема кристалла.

В результате подстановки (5) кинетическое уравнение (4) сводится к обычному одномерному уравнению Зельдовича относительно функции $\varphi(n, t)$, т. е.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_n \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial n} - \frac{2A(n - n_c)}{k_B T} \varphi \right]. \quad (6)$$

Зная работу образования домена критических размеров (3) и выражение для коэффициента диффузии D_n в пространстве размеров, можно определить основную кинетическую характеристику начальной стадии переключения сегнетоэлектрика — стационарный поток зародышей переполаризации. Согласно [1], стационарный поток определяется выражением

$$I = N_v D_n \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{1}{2k_B T} \frac{\partial^2 \Delta F(n, \alpha)}{\partial n^2}} \Big|_{n=n_c} \times \exp\left[-\frac{R_{\min}}{k_B T}\right], \quad (7)$$

где N_v — число элементарных ячеек в единице объема кристалла.

Для определения стационарного потока I необходимо знать коэффициент диффузии D_n в пространстве размеров. Явный вид этого коэффициента существенным образом зависит от конкретного механизма роста переполаризованных областей в кристалле. В работах [1, 2] рассматривались два механизма доменного роста — нормальный и послойный. Пользуясь техникой, развитой в работах [1, 2], нетрудно получить выражения для коэффициента диффузии с учетом трехмерного роста переполаризованных областей для обоих указанных механизмов роста. Так, в случае нормального механизма найдем $D_n^{(1)} = 6\pi\beta_0(2\sigma\omega/\Delta f)^2$, где β_0 — кинетический коэффициент. Для послойного механизма роста получим $D_n^{(2)} = 6\pi\beta_{st0}(\Delta f/\sigma_{st}\omega) \times (2\sigma\omega/\Delta f)^3$, где β_{st0} и σ_{st} — кинетический коэффициент и поверхностное натяжение, относящиеся к ступени.

Тогда стационарные потоки зародышей переполаризации примут вид

$$I_0^{(1)} = \beta_0 N_v \omega \sqrt{\frac{6\sigma}{k_B T}} \exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3 \omega^2}{k_B T(\Delta f)^2}\right];$$

$$I_0^{(2)} = 2\beta_{st0} N_v \omega \frac{\sigma}{\sigma_{st}} \sqrt{\frac{6\sigma}{k_B T}} \exp\left[-\frac{8\pi\sigma^3 \omega^2}{k_B T(\Delta f)^2}\right], \quad (8)$$

здесь и далее индексы "1" и "2" относятся к нормальному и послойному механизмам доменного роста соответственно. При $\Delta f = 2Er$ формулы (8) описывают стационарные потоки 180°-ных зародышей переполаризации как функции приложенного поля, при $\Delta f = Er$ соотношения (8) отвечают потокам 90°-ных доменов. Наконец, время установления и существования стационарного потока может быть оценено по формулам, приведенным в работе [1].

2. Стадия массовой переполаризации и ток переключения

На стадии массовой переполаризации эволюционное уравнение (6) может быть упрощено, поскольку основную роль на этой стадии играет гидродинамическая часть потока [2]. Поэтому, пренебрегая флуктуационным членом, перепишем основное кинетическое уравнение (6) в виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n} [V_n \varphi] = 0, \quad V_n = 3 \frac{\xi(t)}{t_0} n^{2/3}, \quad (9)$$

где V_n — скорость роста в пространстве размеров; $\xi(t)$ — относительная переполаризация [1]; t_0 — временной параметр, зависящий от конкретного механизма доменного роста. В частности, при образовании 180°-ных доменов (полярная ось совпадает с декартовой осью OZ)

$$t_0^{(1)} = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon_0 \chi_{zz} k_B T}{2\pi\beta_0 P_{10} p};$$

$$t_0^{(2)} = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon_0 \chi_{zz} k_B T \sigma_{st}}{4\pi\beta_{st0} P_{10} p \sigma}, \quad (10)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; χ_{zz} — zz -компонента тензора диэлектрической восприимчивости; P_{10} — равновесная спонтанная поляризация.

Вместе с тем, при образовании 90°-ных доменов

$$t_0^{(1)} = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon_0 \chi_{yy} k_B T}{2\pi\beta_0 P_{10} p};$$

$$t_0^{(2)} = \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^{2/3} \frac{\varepsilon_0 \chi_{yy} k_B T \sigma_{st}}{4\pi\beta_{st0} P_{10} p \sigma}. \quad (11)$$

Временная зависимость плотности тока переключения в многоосном сегнетоэлектрике кристалла определяется соотношением $J = -2P_{10}(dQ/dt)$, где Q — доля объема кристалла, которая еще не успела переключиться.

На начальной стадии переключения система еще не чувствует появления зародышей новой фазы и ее термодинамические параметры практически не меняются. При этом доля объема кристалла, вовлеченная в фазовый переход, весьма мала, а скорость ее изменения равна нулю. Поэтому на начальной стадии переключения ток поляризации отсутствует. Указанный ток возникает только на втором этапе фазового превращения, т. е. на стадии массовой переполаризации. Для вычисления тока поляризации обратимся к кинетическому уравнению (9).

Введем степень заполнения объема кристалла доменами переполаризации $Z = 1 - Q$. Тогда, согласно [2], уравнение баланса, выражающее закон сохранения полного дипольного момента кристалла, можно записать в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\xi_0}{\tau} - \frac{\xi}{\tau} - \frac{(\xi_0 - \xi)}{1 - Z} \frac{dZ}{dt}, \quad (12)$$

где ξ_0 — относительная переполаризация в начальный момент времени; τ — временной параметр, зависящий от механизма доменного роста и типа доменов. В частности, для 180° -ных доменов $\tau^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{zz} k_B T / (2\beta_0 p^2)$ и $\tau^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{zz} k_B T \sigma_{st} / (4\beta_{st0} p^2 \sigma)$, а для 90° -ных доменов $\tau^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{yy} k_B T / (2\beta_0 p^2)$ и $\tau^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{yy} k_B T \sigma_{st} / (4\beta_{st0} p^2 \sigma)$.

Решение кинетического уравнения (9) совместно с уравнением баланса (12) позволяет найти все основные характеристики процесса переключения. С этой целью запишем выражение для Z в переменных ρ и t , где $\rho = n^{1/3}$ и $\phi(n, t)dn = g(\rho, t)d\rho$, здесь $g(\rho, t)$ — функция распределения по безразмерным радиусам ρ . При этом кинетическое уравнение (9) примет вид

$$\frac{dg}{dt} + \frac{\xi(t)}{t_0} \frac{dg}{d\rho} = 0. \quad (13)$$

Дифференцируя Z по времени и используя соотношения (9) и (13), а также граничное условие $g(\rho, t)|_{\rho \rightarrow \infty} = 0$, получим

$$\left(\frac{1}{\xi} \left(\frac{Z}{\xi} \right)' \right)' = \frac{6\omega\xi}{t_0^3} N; \quad \left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{1}{\xi} \left(\frac{Z}{\xi} \right)' \right)' \right]' = \frac{6\omega}{t_0^3} I(\xi);$$

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{1}{\xi} \left(\frac{J}{\xi} \right)' \right)' \right]' = \frac{12\omega P_{10}}{t_0^3} I(\xi), \quad (14)$$

где N — число доменов; $I(\xi)$ — поток зародышей.

Уравнения (12) и (14) образуют полную систему, позволяющую вычислить зависимость тока поляризации от времени и внешнего поля.

Из соотношений (12) и (14) получим

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{1}{\xi} \left(\frac{\left(\frac{\xi_0 - \xi}{\tau} - \xi' \right) (1 - Z)}{(\xi_0 - \xi)\xi} \right)' \right)' \right]' = \frac{6\omega}{t_0^3} I(\xi). \quad (15)$$

Уравнение (15) определяет зависимость относительной переполаризации от времени. При этом начальными условиями являются нулевые условия для тока поляризации и его производных по времени, а также переполаризации.

Следуя [2], потоки зародышей в пространстве размеров (8) можно представить как функции относительной переполаризации ξ :

$$I^{(1,2)}(\xi) = I_0^{(1,2)} \exp\left(-\frac{\alpha}{\xi}\right), \quad (16)$$

где $I_0^{(1)} = \beta_0 N_v \omega \sqrt{6\sigma/(k_B T)}$,

$$I_0^{(2)} = 2\beta_{st0} N_v \omega (\sigma/\sigma_{st}) \sqrt{6\sigma/k_B T}.$$

Параметр α зависит от типа зародышей. Так, в частности, для 180° -ных доменов $\alpha = [2\pi\sigma^3/(k_B T)] \times [\varepsilon_0 \chi_{xx} \omega / (pP_{10})]^2$, а для 90° -ных доменов $\alpha = [8\pi\sigma^3/(k_B T)] [\varepsilon_0 \chi_{yy} \omega / (pP_{10})]^2$.

Система уравнений (12)–(16) с учетом соответствующих начальных и граничных условий является замкнутой. Ее решение позволяет найти все основные кинетические характеристики процесса переключения исследуемого многоосного сегнетоэлектрического кристалла, а именно, плотность тока переключения, относительную переполаризацию, поток зародышей и т. д.

3. Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

В заключение сделаем некоторые оценки полученных теоретических зависимостей. В качестве иллюстрации воспользуемся экспериментальными данными титаната бария. Так, согласно [4, 9, 10], $T_c \approx 393$ К; при $T = 373$ К равновесная спонтанная поляризация $P_{10} \approx 1,2 \cdot 10^{-1}$ Кл · м⁻²; диэлектрические восприимчивости вдоль и перпендикулярно поляризованной оси $\chi_{xx} \approx 60$ и $\chi_{yy} \approx 300$; молекулярная масса $M \approx 0,233$ кг · моль⁻¹; плотность $\rho \approx 6,02 \cdot 10^3$ кг · м⁻³. Объем элементарной ячейки кристалла можно оценить как $\omega \approx M/(\rho N_A) = 0,64 \cdot 10^{-28}$ м³ (N_A — постоянная Авогадро), тогда $N_v \approx \omega^{-1} = 1,6 \cdot 10^{28}$ м⁻³.

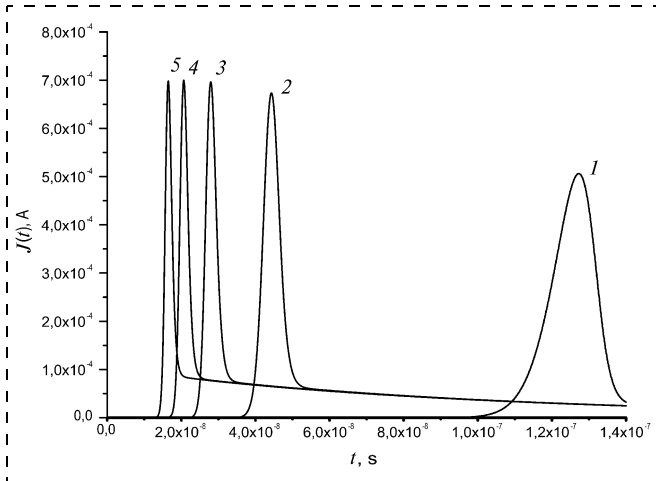


Рис. 1. Зависимость плотности тока переполаризации $J(t)$ от времени и напряженности поля E ($\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$):
1 — $2 \cdot 10^6$; 2 — $4 \cdot 10^6$; 3 — $6 \cdot 10^6$; 4 — $8 \cdot 10^6$; 5 — $1 \cdot 10^7$. Площадь образца $S \sim 10^{-9} \text{ м}^2$

Кинетический коэффициент зависит от энергии активации процесса смещения атома в сегнетоэлектрике и, согласно [2], может быть оценен как $\beta_0 \approx 10^{31} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Следует отметить, что экспериментальные оценки поверхностного натяжения, как впрочем и теоретические, существенно различаются. Так, согласно [11–15], можно предположить, что поверхностное натяжение доменной стенки в случае титаната бария лежит в интервале от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Такой разброс данных по поверхностному натяжению влечет качественный характер дальнейших оценок.

Будем считать, что поверхностное натяжение доменной стенки $\sigma \approx 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, что является промежуточной оценкой между расчетами Миллера и Вэйнрайха и оценками Жирнова. Поскольку при послойном механизме доменного роста необходимо также знать и натяжение ступени, дальнейшее рассмотрение ограничим нормальным механизмом роста доменов. Тогда при образовании 180° -ных доменов $t_0 \approx 10^{-12} \text{ с}$, $\tau \approx 10^{-7} \text{ с}$, $\alpha \approx 5,7 \cdot 10^{-4}$. На рис. 1 приведены графики временной зависимости плотности тока переполаризации $J(t)$ как функции внешнего поля, полученные на основании решения системы (12)–(16). Соответствующие времена переключения t_s как функции внешнего поля приведены на рис. 2. Прежде всего отметим, что кривые тока переполаризации имеют так называемую "аффинную" форму и качественно хорошо отражают ход тока переполаризации в реальных сегнетоэлектриках [9, 16]. Кроме того, как видно на рис. 2, времена переключения в указанном интервале электрических полей

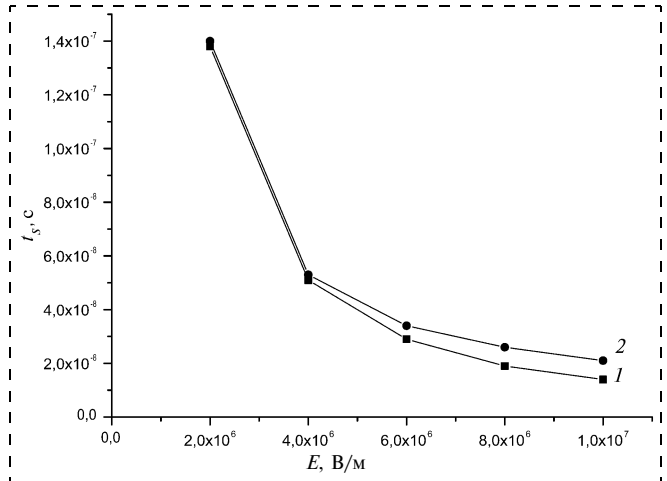


Рис. 2. Зависимость времени переключения t_s от напряженности поля:
1 — по Стадлеру [17]; 2 — теоретическая

согласуются с экспериментальными результатами Стадлера [17].

Подводя итог, заметим, что основная трудность применения данной теории связана с проблемой определения констант I_0 , t_0 , τ и α , поскольку их расчет предполагает знание ряда не вполне определенных величин (поверхностное натяжение, кинетические коэффициенты и т. д.). В этой связи представляется разумным постановка обратной задачи, когда путем сравнения теоретических зависимостей тока переключения с экспериментальными можно оценить константы сегнетоэлектриков, не поддающиеся прямому экспериментальному измерению. Подчеркнем также, что предложенная модель применима исключительно к слабометастабильным системам, в противном случае необходимо использовать приближения типа Гинзбурга—Ландау [3].

Список литературы

1. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Термодинамика и кинетика начальных стадий переключения в сегнетоэлектриках // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 80–87.
2. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Кинетика переключения в сегнетоэлектриках // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 88–95.
3. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Кинетика переключения в сегнетоэлектриках в области сильной метастабильности // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 2. С. 312–315.
4. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995.
5. Шнейдман В. А. К кинетике фазовых переходов первого рода. Нестационарная многопараметрическая нуклеация // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. Вып. 2(8). С. 520–531.
6. Куни Ф. М., Мелихов А. А. Многомерная кинетическая теория фазовых переходов первого рода // ТМФ. 1989. Т. 81. Вып. 2. С. 247–267.

7. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Кинетика зарождения тонких пленок из многокомпонентного пара // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 5. С. 1258—1270.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
9. Иона Ф., Шираке Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
10. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М.: Мир, 1979.
11. Hayashi M. Kinetics of Domain Wall Motion in Ferroelectric Switching. I. General Formulation // J. Phys. Soc. Japan. 1972. Vol. 33. N 3. P. 616—628.
12. Burtsev E. V., Chervonobrodov S. P. Some Problems of 180°-Switching in Ferroelectrics // Ferroelectrics. 1982. Vol. 45. P. 97—106.

13. Molotskii M., Kris R., Rosenmann G. Fluctuon Effects in Ferroelectric Polarization Switching // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. N 9. P. 5318—5327.
14. Tagantsev A. K., Stolichnov I., Colla E. L. et al. Polarization Fatigue in Ferroelectric Films: Basic Experimental Findings, Phenomenological Scenarios, and Microscopic Features // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. N 3. P. 1387—1402.
15. Nettleton R. E. Lattice-Dynamical Theory of Switching Barium Titanate Single Crystals // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. N 7. P. 2775—2786.
16. Duiker H. M., Beale P. D. Grain-Size Effects in Ferroelectric Switching // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 1. P. 490—495.
17. Stadler H. L. Thickness Dependence of BaTiO₃ Switching Time // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. N 12. P. 3487—3490.

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.

Е

Efficiency — эффективность, КПД. Характеристика эффективности системы, микросистемы (устройства, микроустройства) в отношении преобразования энергии. Определяется отношением полезно использованной энергии (превращенной в работу при циклическом процессе) к суммарному количеству энергии, переданному системе.

Ejection — эжекция, испускание. Принцип действия, на котором работают струйные микроаппараты — эжекторы. В них для отсасывания газов и жидкостей используется кинетическая энергия другого газа или жидкости. Применяется эжектор в струйных микронасосах. Струйный микронасос — это микроустройство для нагнетания (инжектор) или отсасывания (эжектор) жидких или газообразных веществ, а также транспортирования гидро-

смесей (гидроэлеватор). Действие струйного микронасоса основано на увлечении нагнетаемого (откачиваемого) вещества струей жидкости или газа. Соответственно различают жидкоструйные и газоструйные микронасосы.

Elasticity — упругость. Это свойство тел восстанавливать свою форму и объем (твердые тела) или только объем (жидкость и газы) после прекращения действия внешних сил. Количественные характеристики упругих свойств материалов — модули упругости. Упругость обусловлена взаимодействием между атомами и молекулами и их тепловым движением. Модули упругости (другое название — упругие постоянные) — это коэффициенты в зависимостях деформации от приложенных механических напряжений (и наоборот). В простейшем случае малых деформаций эта зависимость является линейной, а модули упругости — это коэффициенты пропорциональности в данной зависимости. Число различных модулей упругости для анизотропных кристаллов достигает 21 единиц и зависит от симметрии кристалла. Упругие свойства изотропного вещества можно описать двумя постоянными, связанными с модулем Юнга, коэффициентом Пуассона, модулем сдвига и с модулем объемного сжатия. Модули упругости данного материала зависят от его химического состава, предварительной обработки, температуры и др.

Elastomer — эластомер. Полимер, обладающий при обычных температурах высокоэластичными свойствами, т. е. способный к огромным (до многих сотен процентов) обратимым деформациям растяжения. Типичные эластомеры — каучуки и резины.

Electrochemical etch stop technique — электрохимический способ остановки травления. При электрохимическом травлении к кремниевой подложке

(аноду) и к электроду (катоде), находящимся в травильном растворе, прикладывается постоянное напряжение. Механизм травления состоит из следующих этапов: 1) введение в полупроводник дырок для увеличения его окислительных свойств, т. е. получение Si^+ ; 2) присоединение к положительно заряженному Si^+ отрицательно заряженных гидроксильных групп OH^- ; 3) химическая реакция между гидратом кремния и комплексообразующим реагентом в растворе; 4) растворение продуктов химической реакции в травильном растворе. При электрохимическом травлении процесс окисления способствует положительное напряжение, приложенное к кремниевой подложке, которое приводит к накоплению дырок на границе раздела кремний—раствор. При этих условиях процесс окисления происходит довольно быстро, а полученный оксид легко растворяется в травителе. Дырки в виде ионов H^+ переносятся на катод, где высвобождаются в качестве пузырьков водорода. В дополнение к этому на поверхности кремния может возникнуть избыток пар электрон—дырка, что также приводит к повышению скорости травления. Эту технологию широко используют для изготовления микродатчиков и микроактюаторов.

Electrochemical passivation technique — технология электрохимической пассивации. Это есть электрохимическая технология подтравливания поверхности какого-либо материала и одновременного его окисления, т. е. покрытия поверхности пассивирующей (защитной) окисной пленкой. Пример: анодирование алюминия и др. Применяется в технологии микроборков.

Electro-Discharge Machining (EDM) — микрообработка электрическим разрядом. Технология удаления материала посредством воздействия искровым разрядом. Используется для обработки твердых материалов. Сюда же можно отнести микро-сварку металлов.

Electroforming — электроформовка. Это процесс копирования форм с высокой точностью электроосаждением, используя полимеры или металл в качестве шаблона. Выполняется методом электролиза. Последний представляет собой совокупность процессов электрохимического окисления—восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока. В гальванотехнике различают гальванопластику и гальваностегию. Гальванопластика — это получение точных металлических копий методом электролитического осаждения металла на металлическом или неметаллическом оригинале. Гальваностегия — нанесение металлических покрытий на поверхность металлических и других изделий методом электролитического осаждения. Электро-

формовка используется в LIGA-технологии создания МЭМС и НЭМС.

Electromagnetic actuator — электромагнитный актюатор. Это микроисполнительное устройство, в котором в качестве движущего усилия используется электромагнитная сила. Магнит и катушечная обмотка — главные составляющие элементы такого микроактюатора. В основном используются электромагнитные микроактюаторы с планарной структурой (двумерные), например, микроактюатор с осевым зазором, но встречаются и трехмерные устройства с радиальным зазором. Основным недостатком таких устройств — это необходимость использования магнитных материалов, которые бывает иногда относительно сложно обрабатывать на микроуровне.

Electromagnetic waves — электромагнитные волны (колебания). Распространяются в пространстве с конечной скоростью. Электромагнитные волны, кроме некоторых случаев, — поперечные волны: в каждой точке поля электромагнитной волны векторы E и H напряженностей электрического и магнитного полей колеблются, оставаясь в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения электромагнитной волны. Кроме того, в каждой точке векторы E и H колеблются в одной фазе и всегда взаимно перпендикулярны. В зависимости от частоты (или длины волны в вакууме), а также от источника излучения и способов возбуждения различают следующие виды электромагнитной волны: низкочастотные колебания, радиоволны, инфракрасное излучение, видимое излучение, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, гамма-лучи.

Electromigration — электромиграция. Миграция атомов в металлическом межсоединении вследствие воздействия импульса, передаваемого проводящими электронами. Атомы металла мигрируют в направлении движения электрического тока и могут приводить к разрыву в электрической цепи межсоединений. Электромиграция зависит в общем случае от температуры плавления металла. Чем выше температура плавления, тем выше сопротивление процессу электромиграции. Чем выше температура и плотность тока в устройстве, тем больше электромиграция. Электромиграция может возникать из-за диффузии в объеме материала, по границам зерен или на поверхности. Алюминиевая электромиграция в основном происходит по границам зерен кристалла. Это происходит вследствие более высокого коэффициента диффузии по границам зерен в сравнении с объемным коэффициентом диффузии и известным эффектом пассивации поверхности этого материала пленкой оксида алюминия. Пленка Al_2O_3 формируется на поверхности алюминия при воздействии на него кисло-

родом. В меди, напротив, большую роль играет поверхностная электромиграция атомов.

Electron — электрон. Стабильная элементарная частица с единичным отрицательным элементарным электрическим зарядом $1,602177 \cdot 10^{-19}$ Кл, массой покоя $9,109558 \cdot 10^{-31}$ кг. Электроны входят в состав всех атомов и молекул и играют важнейшую роль в строении и свойствах вещества.

E-beam lithography (electron beam lithography) — электронно-лучевая литография. Метод изготовления субмикрометровых и наноразмерных топологических элементов посредством экспонирования электрически чувствительных поверхностей электронным лучом. Метод схож с фотолитографией, но использует электроны вместо фотонов. Поскольку длина волны электрона гораздо меньше, чем у фотона, дифракция не ограничивает разрешение. Электронно-лучевая литография имеет более высокую стоимость, чем фотолитография, однако получаемое разрешение выше и при этом не требуется фотошаблона. Такую литографию используют для создания фотолитографических масок.

Electronic Design Automation (EDA) — САПР электронных устройств. Понятие, используемое для описания деятельности и оборудования. Понятие включает в себя средства программного проектирования, применяемые для разработки чипов. EDA обеспечивает создание приборов, аппаратов, машин и разработку прикладных программ, описывающих процессы проектирования. Для этого EDA использует: компьютеризацию инженерного труда, которая осуществляет макетирование, создание конструкций, разработку технологии; компьютеризированное проектирование, поддерживающее схемотехническое проектирование, анализ и проверку работоспособности создаваемого устройства; компьютеризированное производство. На базе EDA ведется также разработка печатных плат и интегральных схем для проектируемых устройств. Традиционно САПР электронных устройств разрабатывают компании Cadence (США) и Mentor Graphics (США).

Electronic nose (e-nose) — электронный нос. Это микроустройство, которое распознает характерные компоненты запаха и проводит анализ его химического состава в целях распознавания этого состава. Электронный нос состоит из устройства химического детектирования (обнаружения), например матрицы микросенсоров, и устройства распознавания (вещества, запаха), например нейронной сети. Запах состоит из молекул некоторых веществ, каждая из которых имеет определенный размер и форму. Каждая такая молекула имеет в человеческом носу соответствующий ее размеру и форме рецептор. Когда определенный рецептор воспринимает воздействующую на него молекулу, он от-

правляет сигнал в мозг. Мозг идентифицирует запах, связанный с этой конкретной молекулой. Электронный нос основан на биологической модели работы человеческого носа: сенсоры заменяют рецепторы и пересылают сигнал в программно-обработчик цифрового процессора. Последний выполняет в данном случае функции человеческого мозга. Электронный нос используют для качественного контроля в пищевой, косметической промышленности, в медицине для диагностики болезней, в экологии для определения загрязняющих веществ и утечек газа, а также в правоохранительной деятельности для нахождения мельчайших частиц наркотических и взрывчатых веществ.

Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) — электронно-зондовый микроанализ. Метод, который использует электронные или рентгеновские лучи для наблюдения за твердой поверхностью и для количественного анализа составляющих элементов. Относится к методам химического микроанализа при изготовлении СБИС, МЭМС и НЭМС. Химическими веществами, присутствие которых необходимо контролировать при таких исследованиях, являются легирующие примеси в кремнии (мышьяк, фосфор, бор, сурьма), а также кислород, углерод, следы резиста, различные компоненты металлизации и металлические примеси. Спектр контролируемых химических элементов очень широк: от легких до тяжелых, таких как V, Pt, Mo, Au, W. Традиционно различают два основных метода химического микроанализа: растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Растровый электронный микроскоп позволяет получать информацию о химическом составе вещества при условии использования приставки для рентгеновской спектроскопии. Растровый микроскоп, специально приспособленный для количественного химического анализа, называют электронным зондом и применяют в рентгеновском микроанализе. Растровый микроскоп можно использовать для возбуждения вторичного рентгеновского излучения при облучении поверхности образца электронным лучом. Электронная бомбардировка позволяет получить как непрерывный рентгеновский спектр, так и характеристические линии, свойственные конкретным материалам исследуемых мишеней-образцов. Для проведения рентгеновского микроанализа применяются как энергодисперсионные детекторы, так и детекторы, анализирующие распределение регистрируемого излучения по длине волны. Анализ распределения по длинам волн осуществляется кристаллом-анализатором, на который направляется вторичное рентгеновское излучение. Анализатор поворачивают относительно падающего рентгеновского пучка до достижения максимальной интенсивности брэгговского

отражения. Результирующий сигнал детектируется газовым пропорциональным счетчиком квантов.

Electroplate — нанесение гальванического покрытия (гальванизация). Это есть осаждение металлического покрытия с помощью электрического тока и раствора электролита. Гальваническое покрытие — металлическая пленка толщиной от долей микрометров до десятых долей миллиметра. Наносится на поверхность металлических и других изделий. Примеры: покрытие пленкой хрома Cr поверхности железа или покрытие пленкой меди Cu поверхности пористого кремния. Применяется в защитных, декоративных и других целях, например, для получения металлических контактов. Гальваническое покрытие выполняется методом электролитического осаждения (гальваностегия). См. *Electroforming*. В литературе встречается и другое понятие гальванизации, а именно: в МЭМС-медицине — это метод электротерапии, лечение постоянным током небольшой силы и напряжения, применяемое при заболеваниях периферической нервной системы.

Electrostatic actuator — электростатический актюатор. Это микроисполнительное устройство, которое использует электростатическую силу для получения механического усилия. Последнее приводит микроустройство в действие. Исходя из конструкции различают следующие электростатические актюаторы: двигатель качения, гребневый микро-двигатель, пленочный электростатический актюатор. Преимущества: относительно простая конструкция, увеличение выходной силы по отношению к весу с одновременным уменьшением в размерах самого микроустройства (выгодность пропорционального уменьшения размеров). Недостатки: необходимость подвода к устройствам достаточно высокого напряжения, большие потери на трение в узлах, что приводит к износу и высокой вероятности поломки изделия.

ElectroStatic Discharge (ESD) — электростатический разряд. Максимальное напряжение, при котором устройство будет продолжать соответствовать техническим требованиям после этого воздействия. Статическое электричество — совокупность явлений, связанных с возникновением, сохранением и релаксацией свободного электрического заряда на поверхности и в объеме диэлектрических и полупроводниковых веществ или на изолированных проводниках. В технологических процессах на самих материалах и на микроизделиях образуется электрический потенциал, измеряемый тысячами вольт. Приобретение телами избыточного заряда связано в большинстве случаев с явлением контактной электризации. При соприкосновении тел, различающихся по температуре, концентрации заряженных частиц, энергетическому состоянию

атомов, шероховатости поверхности и другим параметрам, происходит перераспределение между ними электрических зарядов. При этом у поверхности раздела тел на одном из них концентрируются положительные заряды, а на другом — отрицательные. Образуется двойной электрический слой, аналогичный конденсатору. Электризация твердых тел усиливается в процессе трения, так как при этом расширяются зоны соприкосновения тел и выделяется теплота. Последняя изменяет энергетическое состояние атомов взаимодействующих поверхностей. В процессе электризации твердых тел заметную роль играют электролитические явления в пленках влаги, содержащихся на поверхности изделий. Электризация возможна также за счет адсорбции ионов из воздуха на поверхности с энергетически ненасыщенными связями. Появление зарядов наблюдается при пьезоэлектрических и пироэлектрических эффектах, сопровождающихся перераспределением электронной плотности в массе вещества. Перекачка диэлектрических жидкостей по микротрубопроводам также сопровождается значительной электризацией. Электризация жидкости связана с механическим разделением двойного электрического слоя на границе жидкой и твердой фаз. Интенсивность образования зарядов возрастает с увеличением скорости движения жидкости, ее удельного сопротивления и площади контакта с твердой поверхностью. Например, значительная электризация наблюдается при фильтрации за счет большой площади контакта жидкости с элементами фильтра. Образование электрических зарядов в струе газа при его истечении из микросопел обусловлено наличием в нем примесей или продуктов конденсации. Все изложенное указывает на важность учета описанного явления в МЭМС- и НЭМС-изделиях и технологиях.

Electrostatic Force Microscope (EFM) — электростатический силовой микроскоп. Тип сканирующего зондового микроскопа. Это микроскоп, который сканирует зондом и измеряет электростатическую силу, действующую между зондом и образцом, а затем рисует изображение, основанное на результатах измерения.

Ellipsometer — эллипсометр. Оптическое измерительное устройство, которое использует поляризованный лазерный луч для измерения толщины и коэффициента преломления оптически прозрачной пленки. Прибор широко используется в технологии микрообработки для измерения физических параметров пленок SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 и других тонких диэлектрических слоев.

Emitter — эмиттер. Область полупроводникового изделия, назначение которой — инжекция носителей заряда в базовую область.

Emulsion mask — эмульсионная маска (фотошаблон). Прозрачная стеклянная пластина со сформированными на ней участками, блокирующими прохождение световых лучей. Непрозрачные участки выполняют из солей серебра в коллоидных или желатиновых суспензиях. Эмульсионные маски (фотошаблоны) имеют относительно низкую стоимость и широко используются в установках контактной литографии. Однако вследствие того, что эмульсионные маски не годятся для субмикрометровой фотолитографии, они потеряли свое значение при широком распространении проекционных установок совмещения и экспонирования.

Enthalpy — энтальпия. Энтальпия, также тепловая функция и теплосодержание — одна из основных энергетических характеристик термодинамической системы. Энтальпия (H) представляет собой сумму внутренней энергии тела (U) и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объемом V ввести в окружающую среду, имеющую давление p и находящуюся с телом в равновесном состоянии. $H = U + pV$.

Enzymes — фермент. Молекулы, найденные в природе или созданные человеком. Ускоряют химические реакции. Биологические катализаторы. Присутствуют во всех живых клетках. Осуществляют превращения веществ в организме, регулируют его обмен веществ. По химической природе — это белки. Каждый вид ферментов катализирует превращение определенных веществ (субстратов), иногда лишь единственного вещества и в единственном направлении. Поэтому многочисленные биологические реакции в организме осуществляет огромное число ферментов. Применяются в нанобиотехнологиях.

Epipoly — эпполь. Эпитаксиально осажденный поликремний. Имеются в виду пленки поликристаллического кремния n - или p -типа проводимости, полученные химическим осаждением из газовой фазы в эпитаксиальных растворах. Процессы напоминают эпитаксию Si, но происходят при более низких температурах (850–900 °C против 1050–1150 °C при эпитаксии). Например, $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_{\text{поли}} + \text{H}_2$.

Epitaxy — эпитаксия. Технология выращивания монокристаллических тонких пленок в соответствии с кристаллической структурой подложки. Для кремния различают хлоридную (SiCl_4), гидридную (SiH_4), дихлорсилановую (SiH_2Cl_2), смешанную ($\text{SiCl}_4 + \text{SiH}_4$) эпитаксии. Для A_3B_5 -соединений различают жидкостную, гидридную, МОС-гидридную (МОС-металлоорганическое соединение) и молекулярно-лучевую эпитаксии. Фактически чипы микроизделий формируются не в теле полупроводниковой подложки, а в тонкой пленке эпитак-

сиального полупроводникового слоя, сформированного на этой подложке.

Equilibrium process — равновесный процесс. См. *Equilibrium state*.

Equilibrium state — состояние равновесия. Различают: равновесие (микро)механической системы, равновесие термодинамическое, равновесие химическое, органы равновесия и равновесный процесс. Равновесие (микро)механической системы — состояние системы, находящейся под действием сил, при котором все точки покоятся по отношению к рассматриваемой какой-либо системе отсчета. Равновесие имеет место, когда все действующие на тело силы взаимно уравновешены. Равновесие системы (тела) может быть устойчивым, неустойчивым и безразличным. Термодинамическое равновесие системы (микросистемы) характеризуется равенством температуры, давления, других тому подобных параметров всех ее частей, а также максимумом энтропии системы в целом. Любая изолированная система с течением времени достигает состояния термодинамического равновесия. Равновесие химическое — состояние реагирующей системы, при котором в ней протекают только обратимые реакции. Параметры такой системы при химическом равновесии не зависят от времени. Константа химического равновесия — величина, выражающая взаимную зависимость между концентрациями веществ в системе при достижении химического равновесия. Числовые значения константы химического равновесия позволяют рассчитывать выход продуктов химического процесса. Органы равновесия (в микромеханических системах, в биосистемах) воспринимают изменения положения тела в пространстве, а также действие на организм ускорений. Равновесный процесс — бесконечно медленный процесс, в котором термодинамическая система проходит через ряд бесконечно близких друг к другу равновесных состояний. Это обратимый процесс.

Etchback planarization — планаризация травлением с обратной стороны. Это технология, которая включает в себя удаление объемного выступающего материала в ходе процесса планаризации. Поверхность SiO_2 на непланарной стороне подложки может быть получена планарной посредством травления оксида с обратной стороны кремниевой пластины. Это достигается с помощью формирования толстого слоя фоторезиста на SiO_2 и травлением одновременно как фоторезиста, так и SiO_2 до тех пор, пока не будет достигнута требуемая толщина SiO_2 .

Etch hole — ямка травления. См. *Etch pit*.

Etching — травление. Контролируемое удаление материала в целях получения полупроводниковых пластин заданной толщины с совершенной по-

верхностью или для создания нужного микрорельефа на поверхности этих пластин. При использовании жидкого травления материал растворяется при погружении его в химический раствор. При сухом травлении материал распыляется или "растворяется" с помощью реактивных ионов или травителя в газовой фазе.

Etch pit — ямка травления. Микроскопическая впадина, которая может быть сформирована на поверхности кристалла, если неоднородность в нормальной структуре решетки пересекает эту поверхность. Ямки травления будут формироваться, если атомарные примеси в кристалле сконцентрируются в эти неоднородности вследствие термической обработки и если такой экземпляр кристалла в дальнейшем травится.

Etch profile — профиль травления. Изображение, которое показывает форму боковой стенки протравливаемой структуры. Процесс травления с нулевым смещением обеспечивает формирование вертикального профиля элемента. В этом случае травление в горизонтальном направлении не происходит. При равенстве вертикальной и горизонтальной скоростей травления к концу процесса формируется профиль края, имеющий контур четверти окружности. На практике реальные профили краев элементов соответствуют ситуации, промежуточной между выше описанными. Образование граней, возникновение канавок и повторное осаждение — эти три явления, возникающие при сухом плазменном травлении, могут существенно влиять на профиль вытравливаемого элемента и серьезно изменять (искажать) его.

Etch rate — скорость травления.

Etch stop — остановка травления. Метод остановки травления в строго определенной области, например на поверхности раздела кремний—диэлектрик или на границе p — n -перехода в полупроводнике. Используются различные методы установления момента окончания травления пленки: непосредственное визуальное наблюдение подвергаемой травлению пленки; регистрация оптического отражения от подвергаемого травлению слоя; регистрация изменения концентрации травящих компонентов методом эмиссионной спектроскопии; анализ продуктов реакции травления с помощью эмиссионной спектроскопии или масс-спектроскопии и др.

Etch-stop technique — метод остановки травления. Это технология изготовления микроизделий посредством травления. Использует методы остановки процесса травления в строго определенной области полупроводникового изделия путем создания барьерного слоя. Различают: электрохимический метод остановки травления, остановка травления за счет p — n -перехода и остановка с помо-

щью легирующих примесей (например, сильное легирование бором).

Ethylene Diamine Pyrocatechol (EDM) — этилендиаминовый пирокатехин. Травитель кремния. Как травитель, подобен смеси гидроксида калия КОН и тетраметилового гидроксида аммония (англ. — ТМАН, TetraMethyl Ammonium Hydroxide), но более высоко токсичный.

Ethylene glycol — этиленгликоль. Химическая формула $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Бесцветная вязкая жидкость со сладким вкусом, токсична. Плотность $1,113 \text{ г/см}^3$. Используется в микроэлектронной технологии для снижения активности процесса травления, а также для понижения температуры замерзания воды.

Eutetic bonding — соединение эвтектическим сплавом. Тип технологии адгезионного соединения подложек, включающий осаждение промежуточных металлических (золото) и стеклянных пленок до начала соединения. Пластина нагревается до эвтектической точки, которая является самой низкой температурой плавления в двухкомпонентной фазовой диаграмме, когда очень мало или еще вообще нет твердого раствора между компонентами. Сплав затем формируется за счет твердожидкой взаимной диффузии на границе контакта фаз и сопровождается затвердеванием после охлаждения. Пример: присоединение кремниевого кристалла к корпусу из тугоплавкой керамики или к выводной рамке Ni—Fe обычно выполняется из припоя состава Au или Au—Si. При этом образуется структура эвтектического состава Au + Si (температура ликвидуса 800°C , температура солидуса 370°C). Последняя постепенно обогащается кремнием. Поскольку в составе сложной структуры увеличивается содержание кремния, он затвердевает с образованием соединения кристалла. Фактически происходит контактное плавление с взаимодействием сплава припоя Au + Si с кремнием. При этом образуется тонкая пленка жидкой фазы эвтектического состава, которая при обогащении кремнием переходит в твердожидкое состояние, прочно закрепляющее кристалл в корпусе.

Eutetic point — эвтектическая точка. Она соответствует составу из жидкой фазы, находящейся в инвариантном равновесии с двумя или более твердыми фазами. Температура кристаллизации эвтектики тоже называется эвтектической точкой.

Evaporation — испарение, напыление. Метод осаждения металла на пластины посредством нагревания металла до тех пор, пока он не начнет испаряться и осаждаться на пластинах. Различают: испарение с использованием резистивного нагрева; электронно-лучевое испарение; испарение с использованием индукционного нагрева; магне-

тронное распыление; химическое осаждение из паровых смесей.

Excimer laser — эксимерный лазер. Разновидность ультрафиолетового химического лазера, широко применяемая в полупроводниковом производстве и в глазной хирургии. Термин эксимер (англ. *excited dimer*) обозначает возбужденный димер и тип материала, используемого в качестве рабочего тела лазера. Первый эксимерный лазер был представлен в 1971 г. Н. Басовым, В. А. Даниличевым и Ю. М. Поповым в Физическом институте им. П. Н. Лебедева (г. Москва). Лазер использовал димер ксенона (Xe_2), возбуждаемый пучком электронов для получения вынужденного излучения с длиной волны 172 нм. Лазерное излучение эксимерной молекулы происходит вследствие того, что она имеет "притягивающее" (ассоциативное) возбужденное состояние и "отталкивающее" (неассоциативное) основное состояние. Это объясняется тем, что благородные газы, такие как ксенон или криптон, высокоинертны и обычно не образуют химических соединений. Конечно, в возбужденном состоянии (вызванном электрическим разрядом) они могут образовывать временные молекулы друг с другом (димеры) или с галогенами, такими как фтор или хлор. Такое соединение, находящееся в возбужденном состоянии, может отдать свою энергию в виде спонтанного или вынужденного излучения, в результате чего молекула переходит в основное состояние, а затем очень быстро (в течение пикосекунд) распадается на составляющие атомы. Такой процесс образует инверсию населенностей между двумя энергетическими уровнями. Длина волны эксимерного лазера зависит от состава используемого газа и обычно лежит в ультрафиолетовой области. Эксимер F_2 имеет длину вол-

ны 157 нм, ArF — 193 нм, KrF — 248 нм, XeBr — 282 нм, XeCl — 308 нм, XeF — 351 нм. Эксимерные лазеры обычно работают в импульсном режиме с частотой 100 Гц и длиной импульса около 10 нс, иногда эти значения могут достигать 200 Гц и 30 нс. Обычно в полупроводниковом производстве эксимерный лазер используется в качестве мощного источника ультрафиолетового излучения для фотолитографии с очень высоким разрешением.

Eximer laser micromachining — микрообработка эксимерным лазером. Метод удаления материала с помощью эксимерного лазера. Эксимерный лазер — это газовый, импульсный, высокого давления лазер, излучающий в ультрафиолетовой области спектра в диапазоне 157—351 нм. В качестве активной среды используется инертный газ (аргон, криптон или ксенон), галоген (хлор или фтор), буферный газ — гелий или неон.

Exposure — экспонирование. Облучение чувствительного химического вещества светом или другой электромагнитной энергией. Пример из оптической литографии (фотолитографии): после сушки резист (фоторезист) экспонируют ультрафиолетовым облучением (светом) через фотошаблон и проявляют в растворителе. При этом неэкспонированный материал резиста (фоторезиста) растворяется. Расчеты экспонирования фоторезиста требуют знания оптических констант подложки фотошаблона и любого расположенного на ней слоя, а также толщины всех соответствующих слоев.

Extrinsic — примесный. Понятие, характеристика, используемые для легированных, а не для чистых полупроводниковых материалов. Например: примесная проводимость.

НОВЫЕ КНИГИ

Обухов И. А.

Моделирование переноса заряда в мезоскопических структурах. — Севастополь: "Вебер", 2005. — 226 с.

В монографии обобщен опыт автора и его коллег в области моделирования характеристик квантовых электронных приборов. Книга состоит из двух частей. Первая часть — теоретическая, в ней дается последовательное изложение модели переноса заряда в присутствии случайного взаимодействия. Вторая часть — прикладная, посвящена моделированию электрических характеристик некоторых квантовых приборов: резонансно-туннельных диодов и приборов на основе квантовых проводов.

Книга предназначена для специалистов в области нанотехнологии и нанoeлектроники.

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>).

Особенности электронных свойств углеродных нанотрубок

Номер проекта: 99-03-32382
Год представления отчета: 2002

В рамках проекта были проведены экспериментальные и теоретические исследования диамагнитной восприимчивости (ДМВ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в углеродных многослойных нанотрубках (МСНТ), полученных электродуговым способом. Впервые найдены главные значения ДМВ для отдельных нанотрубок. Показано, что большая средняя ДМВ для МСНТ (максимальная после сверхпроводников) связана с нормальной к углеродным слоям составляющей ДМВ. Проведенный анализ сигнала ЭПР в МСНТ показал, что он связан с токовыми носителями (парамагнетизм Паули) и, в меньшей степени, с локализованными парамагнитными центрами. Установлено, что значения ДМВ и параметров сигнала ЭПР чистых нанотрубок и нанотрубок, легированных бором, описываются в рамках зонной модели квазидвумерного графита (КДГ). Показана обоснованность зонной модели КДГ для описания электронных свойств МСНТ с 20 и более слоями методами квантовой механики. На основании анализа большого числа экспериментальных данных по сигналу ЭПР и ДМВ нанотрубок, полученных при различных условиях, была установлена взаимосвязь между ДМВ и g -фактором токовых носителей для МСНТ. В случае МСНТ сдвиг g -фактора прямо пропорционален вкладу в ДМВ токовых носителей нанотрубок и обратно пропорционален парамагнитной восприимчивости токовых носителей. Показана связь концентрации слоевых дефектов в МСНТ с их электронными свойствами и возможность количественной оценки типа и концентрации этих дефектов. Исследование гальваномагнитных свойств и термо-ЭДС МСНТ позволило установить, что основными носителями в МСНТ являются дырки. Впервые показана применимость зонной модели КДГ для описания температурной зависимости электропроводности МСНТ и коэффициента Холла.

Впервые были проведены исследования сигнала ЭПР изотропных наночастиц, полученных электродуговым способом. Показано, что они характеризуются большей концентрацией линейных дефектов, чем МСНТ. Кроме нанотрубок, полученных методом дугового разряда, при выполнении данного проекта впервые исследована природа сигнала ЭПР и диамагнитной восприимчивости нанотрубок, полученных путем разложения полиэтилена. Исследовано влияние дополнительной термической обработки (до 2800 °С) на магнитные свойства и структуру МСНТ. Впервые показано, что при получении нанотрубок методом дугового разряда увеличение давления гелия и уменьшение тока дуги, с одной стороны, приводит к росту доли нанотрубок в катодных осадках и уменьшению структурной неоднородности осадков, а с другой стороны, способствует росту концентрации внутрислойных дефектов в нанотрубках. Установлено, что для получения однородной по структуре центральной части катодного осадка с совершенными нанотрубками необходимо оптимальное расстояние между графитовыми электродами.

ГУП Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита

Диагностика структуры микро- и мезопористых кристаллических и аморфных оксидов кремния и алюминия с использованием кинетической десорбционной масс-спектрометрии

Номер проекта: 99-03-32115
Год представления отчета: 2001

Разработан новый десорбционно-кинетический метод диагностики морфологии микро- и мезопористой структуры адсорбентов и катализаторов с масс-спектрометрической регистрацией потоков десорбирующегося в высокий вакуум диффузанта. Различие в диффузионном торможении транспорта газа в порах разной морфологии приводит к существенному различию вида изотермических кинетических кривых десорбции, из которых опреде-

ляются соответствующие коэффициенты диффузии. Создано два алгоритма расчета диффузионно-транспортных характеристик газов в полидисперсных мономодальных ультрапористых средах: для объемной и поверхностной пористости.

Проведено сравнительное исследование диффузионного поведения кислорода, азота, аргона (т. е. молекул, обладающих разными размерами, формой и квадрупольным моментом) в пористых системах с различным типом структуры — в цеолитах, пористых стеклах и аморфных кремнеземах.

Впервые определены коэффициенты диффузии кислорода при 77,5 К в цеолитах NaA, NaX, ZCM-5 и JDF-20 и кремнеземах глобулярной структуры. Обнаружена прямая пропорциональная зависимость начального коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода от среднего диаметра пор в диапазоне изменения диаметра пор от 0,8 до 3,0 нм позволила создать модель соответствия диффузионно-транспортных характеристик и параметров мономодальной ультрапористой среды.

Благодаря высокой чувствительности масс-спектрометрического анализа впервые диагностирована поверхностная микропористость кварцевого стекла, кварца и корунда, генерируемая механическими и термическими воздействиями, и открывается возможность изучать поверхностные микропоры чрезвычайно малого объема ($1\text{e}-10\text{ см}^3/\text{г}$).

Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Дизайн поверхности полимеров: использование явлений поверхностной сегрегации для улучшения биосовместимости

Номер проекта: 99-03-33420
Год представления отчета: 2001

С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) были изучены возможности создания в полимерах поверхностного слоя, обогащенного поли(этилен гликолем) (ПЭГ) и поли[бис(трифторэтоксифосфазеном)] (ПФ)-полимерами с ценными медико-биологическими свойствами. Исследованы закономерности формирования поверхности в полимерных смесях типа П + П/ПЭГ, где П — модифицируемый полимер, а П/ПЭГ — диблоксополимер П и ПЭГ.

На примере поли(этилен терефталата) (ПЭТ) разработана методика поверхностной модификации путем нанесения ПФ из раствора. Методика обеспечивает поверхностное содержание ПФ от 70 до 100 % в зависимости от ММ ПФ и режимов нанесения.

С учетом того, что многие изделия медицинского назначения работают в условиях значительных

деформаций поверхностных слоев (например, катетеры при изгибе), было исследовано влияние циклов "растяжение—сжатие" на состав поверхности модельного поверхностно-модифицированного полимера.

В сотрудничестве с Гейдельбергским университетом начато исследование медико-биологических свойств (адсорбция белка, антимикробная активность и др.) полимеров, модифицированных ПЭГ и ПФ.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

Мембранный электрокатализ на водородопроницаемых металлических электродах, модифицированных наноструктурами

Номер проекта: 99-03-32341
Год представления отчета: 2001

Разработана оригинальная методика темплейтного типа для синтеза наноструктурированных палладиевых материалов с аномально высокими удельными поверхностями (до $40\text{ м}^2/\text{г}$) и сорбционной емкостью (атомные отношения Н:Рd до 1,3 при эффективном давлении водорода 0,1 атм), в которых присутствие полимеров не оказывает ингибирующего действия на процессы адсорбции и гидридообразования.

В рамках квазихимического приближения развиты модели явлений соадсорбции, позволяющие непосредственно перейти к моделированию двухкомпонентных реакционных слоев. Классифицированы эффекты адатомов металлов в нестационарном процессе насыщения палладия водородом, играющие ключевую роль в направленном модифицировании палладиевых мембран.

На основании сравнительного исследования электровосстановления различных органических и неорганических соединений в конфигурации мембранного реактора выбран в качестве модельного процесс восстановления нитрат-аниона.

Показана возможность существенной интенсификации этого процесса путем управления потенциалом не контактирующей с рабочим раствором стороны мембраны, в том числе найдены условия снятия сильного торможения процесса в области высоких заполнений поверхности адатомами водорода. Реализована иммобилизация коллоидной платины, полученной в цитратной среде, на поверхности металлических катализаторов, получен таким образом однородный материал с высокой адсорбционной и электрокаталитической активностью, обладающий также СО-толерантностью.

Проведены детальные СТМ-исследования иммобилизованных коллоидов, развита модель иска-

жения СТМ-изображений, учитывающая интегральный характер туннельного тока на неидеальный зонд. Предложены поправочные процедуры и методика определения радиуса кривизны зонда по наборам искаженных изображений.

Показана возможность описания равновесных составов гидридов в широкой области их концентраций в терминах изотермы Фрумкина, что открывает перспективы самосогласованных расчетов транспортных характеристик.

Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

Особенности концентрационных зависимостей структуры и локального магнитного порядка в наночастицах бинарной системы Fe—Cr

Номер проекта: 99-03-32157
Год представления отчета: 2001

В рамках решения фундаментальной проблемы, связанной с исследованием изменений физико-химических свойств в процессе перехода от массивного тела к наночастицам, проведено изучение структуры и локального магнитного порядка сплавов $\text{Fe}(1-x)\text{Cr}(x)$ ($x = 0,0236 \div 0,8303$) и приготовленных из них методом "газового испарения" аэрозольных наночастиц размером около 27 нм. Исходными материалами служили заготовки, полученные бестигельным сплавлением химически чистых элементов Fe и Cr в высокочастотной печи генератора ВЧГ4-10/0,44 со специально разработанным индуктором, позволяющим нагревать элементы в подвешенном состоянии в атмосфере инертного газа. Показано, что массивные сплавы сохраняют ОЦК-структуру при всех составах, тогда как у наночастиц в интервале $c = 24,4 \div 83,03$ ат. % наблюдается смесь ОЦК-фазы и тетрагональной сигма-фазы. Максимальное количество сигма-фазы приходится на состав сплава с $c = 47,68$ ат. %. В массивных сплавах тенденция к такому разложе-

нию на две фазы проявляется в изломе концентрационной зависимости параметра ОЦК-решетки и более резком спаде величины сверхтонкого поля вблизи $c = 50$ ат. %.

Быстрая диффузия и достижение теплового равновесия в наночастицах в процессе приготовления позволяют объяснить наблюдаемые структурные различия. При наименьшем содержании хрома ($c = 2,36$ ат. %) параметр ОЦК-решетки частиц оказывается существенно больше, чем у массивного сплава, хотя значения сверхтонкого поля на ядрах железа Ni у них не различаются. В сплавах с концентрацией хрома $c = 7,69$ ат. % и $c = 8,86$ ат. % наблюдается расщепление секстета мессбауэровских спектров на две составляющие. Показано, что обычное объяснение расщепления секстета спектров в разбавленных твердых растворах хрома в железе за счет заполнения атомами двух ближайших координационных сфер оказывается в данном случае непригодным. Высказано предположение, что расщепление секстета обусловлено замороженным ферромагнетизмом высокотемпературной сигма-фазы в некоторых областях ОЦК-решетки в результате закалки сплавов. При последующем увеличении содержания хрома в сплавах спектры усложняются по форме и стягиваются к центру, превращаясь в конце концов в парамагнитный синглет. Полный переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние у массивного сплава наблюдается при $c > 68$ ат. %, а у наночастиц происходит уже при $c > 35$ ат. %. В спектрах аэрозольных частиц наряду с линиями, характерными для массивных образцов, наблюдался также дублет, относящийся к аморфным оксидам железа. Для наблюдения переходов как самого сплава, так и оксидов железа в ферромагнитное состояние необходимо проведение низкотемпературных мессбауэровских измерений.

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук*

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Наночастицы в мониторинге состояния головного мозга

Благодаря новым наноматериалам и наночастицам ученые смогут раскрыть природу памяти человеческого мозга. Так, новая техника мониторинга состояния головного мозга разработана учеными из Университета Бордо. Они смогли промаркиро-

вать биомолекулы, находящиеся в синапсах мыши, золотыми наночастицами (рис. 1), что позволило отображать их перемещение.

"Если затем подсветить лазером наночастицы, то большая часть энергии будет выделена ими в виде тепла окружающим тканям", — говорит один из исследователей Лорент Когнет. — "Этот эффект называется фототермическим, и именно с его по-

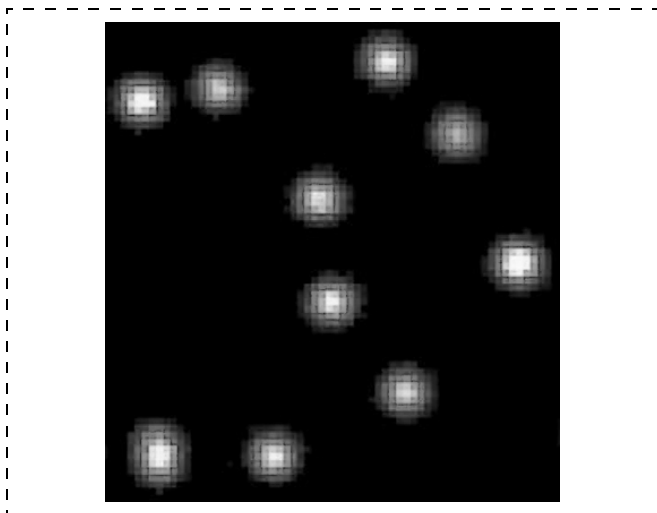


Рис. 1. Золотые наночастицы размером 5 нм в ткани

мощью можно точно определить месторасположение наночастиц".

Ученые разработали новый метод диагностики и мониторинга клеток головного мозга, поскольку используемая ныне флуоресцентная микроскопия имеет ограниченные возможности. Дело в том, что флуоресцентная микроскопия не позволяет наблюдать за исследуемым объектом долгое время, это связано с особенностями наблюдения за флуоресцентными маркерами.

"А использование наночастиц золота в качестве флуоресцентных агентов дает возможность исследовать не флуоресцирующие биологические объекты", — добавляет один из исследователей, Брахим Лунис. — "Конечно, разрешение такого метода мониторинга ограничено оптическими возможностями микроскопов (дифракционным пределом), но благодаря тому, что наночастицы выделяют тепло при облучении их лазером, мы можем наблюдать их, даже если размер наночастиц всего 2,5 нанометра".

Благодаря сканирующей установке нового типа ученые из Бордо могут использовать два лазера для сканирования. Первый, Nd:Yag лазер с длиной волны 532 нм, модулируется по времени (от 100 кГц до 15 МГц) и используется для нагрева наночастиц. Второй, лазер HeNe с длиной волны 633 нм, в паре с фотодиодом используется для слежения за наночастицами при их перемещении.

Как говорят ученые, эта технология позволит лучше разобраться с перемещением макромолекул нервных клеток и синаптических переходов. Вполне возможно, что с помощью отслеживания макромолекул можно будет лучше понять работу памяти человека.

Источник: Nanotechweb.org: Nanoparticles pinpoint brain activity (<http://www.nanotechweb.org/articles/news/5/1/10/1>)

Новые центры развития нанотехнологий в США

Ассоциация индустрии полупроводников (Semiconductor Industry Association), включающая такие компании, как Intel, Micron, AMD, IBM, Texas Instruments, недавно создала новую инициативу в области нанотехнологий (Nanoelectronics Research Initiative). Под эгидой ассоциации и в рамках инициативы было создано два исследовательских центра в США.

Первый центр, расположенный в Калифорнии, назван Western Institute of Nanoelectronics (Западный Институт Нанозлектроники), будет работать на базе Калифорнийского Университета в Лос-Анжелесе (UCLA, University of California at Los Angeles), сообщают EETimes.

Для второго центра собираются построить собственное здание на территории Нью-Йорка, вложив в строительство и оборудование около \$435 млн, причем \$80 млн поступит из государственных фондов. Общая площадь здания составит 250 000 кв. футов, из которых 100 000 отведено для специально приспособленных помещений, и будут обеспечены воздухом высокой очистки и прочими средствами поддержания условий для нанотехнического производства.

В центре исследований будет находиться разработка новых наноматериалов, технологий производства, дизайн микрочипов, высокоинтегрированные архитектурные схемы для ЭВМ. Кроме того, в центрах будут осуществляться текущие коммерческие разработки для вышеуказанных компаний.

Как можно заметить, США и другие развитые страны активно вкладывают деньги и умы в свое высокотехнологичное будущее, возможно, такой подход является одним из залогов процветания ведущих держав мира.

Источник: EETimes: New Nanotechnology Centers Opened (<http://www.eetimes.com/>)

Синтетическая аминокислота отслеживает наноматериалы в живом организме

Современные задачи тканевой инженерии требуют тщательного контроля за поведением искусственных материалов, вводимых в организм для стимулирования роста тканей (рис. 2, см. третью сторону обложки). Группа американских исследователей разработала наноматериал, который обладает повышенной контрастностью на магнитно-резонансных изображениях.

В тканевой инженерии часто используются вспомогательные искусственные материалы, которые служат основой для восстановления повреж-

денных или выращивания утраченных тканей. В американском Северо-Западном университете (Northwestern University) разработали сложный самособирающийся наноматериал, который можно использовать в качестве такой основы, а также для доставки лекарств в нужные области организма.

После выполнения своей функции материал постепенно разрушается и выводится из организма. Однако проследить, насколько эффективно идет этот процесс, трудно, поскольку по физическим свойствам материал мало отличается от других веществ, содержащихся в организме. Чтобы решить эту проблему, была задействована другая разработка Северо-Западного университета.

В университете уже давно работают над созданием комплекта синтетических аминокислот, способных объединяться в сложные структуры. Такие аминокислоты могут, например, служить маркерами при проверке точности доставки лекарственных препаратов в организм. Специально для описанной выше задачи тканевой инженерии была разработана новая синтетическая аминокислота, способная эффективно присоединять к себе ионы редкоземельного металла гадолиния.

Вещества, содержащие ионы гадолиния, используются для повышения контрастности изображений, полученных методом магнитно-резонансной томографии. Однако гадолиний токсичен, поэтому исследователи испробовали множество различных наноструктур, стараясь добиться максимальной контрастности при минимальном содержании гадолиния. Полученный в итоге материал обеспечивает в 3 раза большую контрастность по сравнению с контрольными образцами и позволяет в живом организме отслеживать деградацию и миграцию распадающейся искусственной тканевой основы.

Результаты работы опубликованы в журнале *Bioconjugate Chemistry*. Об этом сообщает *Physorg*.

Источник: Элементы: Синтетическая аминокислота отслеживает наноматериалы в живом организме (<http://elementy.ru/news/165075>)

Полимерные наночастицы против рака

В последние годы в лечении рака все большее место занимает фотодинамическая терапия, в основе которой лежит использование светочувствительных материалов, известных как сенсibilизаторы. Эти вещества способны выделять "реактивный кислород", уничтожающий раковые клетки.

Данный вид лечения становится особенно популярным при лечении рака легких. Однако существующие на сегодняшний день сенсibilизаторы разлагаются под воздействием солнечного света, что ограничивает их практическое применение. Кроме того, они токсичны и оказывают побочный эффект на организм человека.

Перед учеными встала задача уменьшить побочный эффект и увеличить противораковую активность сенсibilизаторов. Исследование возглавил директор Гарвардского центра нанотехнологий в онкологии профессор Вайслидер. Он предложил использовать специальные полимерные наночастицы (рис. 3, см. третью сторону обложки), которые доставляют сенсibilизаторы к раковым клеткам, после чего сенсibilизаторы высвобождаются и производят противораковый эффект.

Доктор Вайслидер и его коллеги для создания таких наночастиц использовали биоразлагаемый полимер, известный как полиакрилгликолевая кислота. Эти наночастицы были использованы для инкапсулирования фоточувствительного сенсibilизатора. Молекулы сенсibilизатора агрегируются внутри наночастицы, что позволяет минимизировать влияние на них солнечного света. Это также исключает побочный эффект токсичности сенсibilизаторов во время циркуляции в кровотоке.

Когда наночастицы встречаются с раковыми клетками, они распадаются и высвобождают молекулы сенсibilизатора. Его молекулы дезагрегируются и более активно уничтожают раковые клетки. При условии хранения в темноте при комнатной температуре такие наночастицы, начиненные сенсibilизатором, остаются стабильными от 6 до 12 месяцев.

Исследователи впрыскивали наночастицы мышам, у которой была раковая опухоль, и затем в течение 24 ч подвергали ее светотерапии. Этот эксперимент подтвердил, что сенсibilизатор из наночастиц переходит в раковые клетки и при воздействии света уничтожает их.

В работе принимали участие ученые университетов Коннектикута и Центральной Флориды.

Источник: Национальный институт рака, США: *Plant Molecule Escorts Nanoparticles into Tumor Cells* (<http://nano.cancer.gov/>)

Нанопирамидка из цепей ДНК

Простой метод синтеза ДНК-нанопирамидок (рис. 4, см. третью сторону обложки) был открыт в Великобритании командой физиков из Оксфорда и Свободного университета Амстердама. ДНК-тетраэдры могут пригодиться в наномедицине для доставки лекарств, в наноэлектронике в качестве логических элементов и, конечно, в наномеханике. При этом новизна исследования заключается в том, что технология производства нанопирамидок позволяет получать их триллионами штук за сравнительно малое время.

Ранее ученым уже удавалось представлять различные ДНК-наносистемы. В частности, Нэдриан Симен, один из ведущих ученых в области конструирования ДНК-наносистем, представлял ДНК-

наночастицы, шагающего "двуногого" ДНК-робота и даже ДНК-поезд, который передвигался по специальным рельсам. Однако все эти уникальные структуры были единичны и не могли претендовать на звание "массового продукта". Тем более, что Нэдриан использовал довольно сложные схемы синтеза представленных наноструктур.

Британо-голландская группа смешала триллионы фрагментов ДНК (в виде одиночных спиралей), у которых были нужным образом подобраны последовательности нуклеотидов, с соевым раствором. Эту смесь нагрели почти до кипения и быстро охладили. В результате фрагменты ДНК соединились в полные двойные спирали, а эти спирали, в свою очередь, сформировали трехмерные пирамиды с четырьмя гранями. Поперечник пирамиды составил 10 нм. Подобные методы производства в нанотехнологии называют самосборкой, и их широко используют в синтезе полимеров и наночастиц.

Каждая грань пирамидки соединяет комплементарные участки трех цепочек молекул ДНК, вот почему ДНК-наносистема в целом образует жесткую конструкцию.

"Тетраэдр — удачная геометрическая форма для наносистем, поскольку характеризуется довольно большой жесткостью, — говорит один из ученых, доктор Тарберфилд. — Мы испытали на прочность нанопирамидку, надавливая на нее зондом атомно-силового микроскопа. Оказалось, что она выдерживает давление до 100 пиконьютон. Но и это не все: многие белки, как оказалось, хорошо помещаются в нанопирамидку, что позволяет ее использовать в качестве контейнера для доставки лекарств".

Поскольку такие структуры очень прочны, они идеальны для построения более крупных элементов наномашин — так полагают исследователи. При этом определенные участки ДНК могут служить для связи таких пирамид друг с другом благодаря комплементарности нуклеотидов ДНК, формируя сложные пространственные системы.

Главное же, новый процесс позволяет синтезировать такие пирамиды триллионами штук за считанные минуты. Теперь ученые ищут практическое применение нанопирамидкам в области нанoeлектроники и наномашин.

Источник: Nanotechweb.org: DNA pyramids make their debut (<http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/12/7/1>)

Ультратонкая батарея, которая подзаряжается мочой

Разработки топливных батарей, похоже, надумили группу ученых-физиков, проживающих в Сингапуре, разработать новый тип топливной ба-

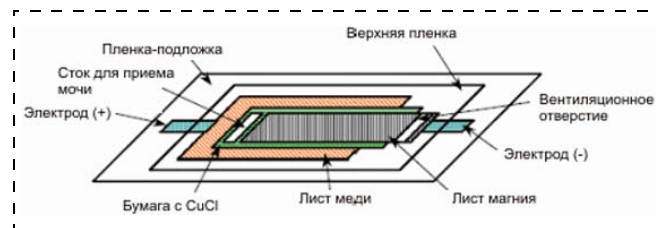


Рис. 5. Структура батарейки

тареи, в которой роль топлива выполняет не метанол, а человеческая моча.

Затейником курьезной альтернативы стал доктор Ки Банг Ли. Совместно с группой ученых из Сингапурского института биоинженерии и нанотехнологии он разработал бумажную батарею, которая подзаряжается человеческой мочой (рис. 5).

"Наша батарея, активирующаяся мочой, может быть включена в качестве источника энергии в состав импланта или биочипа, находящегося постоянно в теле человека", — говорит Ли. Это поможет проводить постоянный мониторинг состояния больных людей не в больнице с использованием сложного оборудования, а дома. "Эти биочипы также будут пользоваться большим спросом на рынке медицинских устройств", — добавил Ли.

В результате экспериментов, ученым из 0,2 мл мочи удалось получить напряжение 1,5 В. Толщина такой батареи всего 1 мм. Ки Банг Ли видит применение новых батарей пока только в медицине, однако развитие технологии может привести к тому, что во время похода в туалет человек также будет подзаряжать свои портативные устройства.

Источник: Cellular News: A Cellphone Powered by Urine (<http://www.cellular-news.com/story/15564.php>)

2015: нанотехнологическая экспансия в микроэлектронику

Участники нескольких организаций, объединяющих рынок полупроводниковой промышленности, поделились прогнозами по внедрению нанотехнологии в производство микросхем.

Набор документов International Technology Roadmap for Semiconductors, описывающий планы развития технологий выпуска микросхем, составлен членами европейской, японской, корейской, тайванской и американской ассоциаций полупроводниковой промышленности.

Авторы документа считают, что массовое использование нанотехнологий при выпуске чипов может начаться к 2015 г. Именно к этому времени, предположительно, будет достигнут порог миниатюризации соединений и переключающих элементов, являющихся основными составляющими современных процессоров, микросхем памяти и т. д.

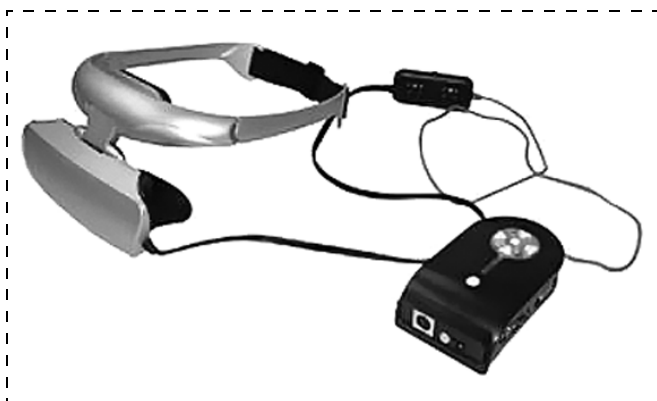


Рис. 7. Кибердисплей Kopin — логичное продолжение линейки продукции Tebglass

По размерам современные транзисторы могут быть всего в несколько раз больше молекулы. Однако даже эти компоненты намного больше, чем новое поколение наноэлементов, в которых вместо кремния будут использоваться органические соединения и углеродные нанотрубки. Нанотехнологии позволят не только уменьшить размеры микросхем, но и увеличить число транзисторов в них, что значительно повысит производительность (рис. 6, см. третью сторону обложки).

Многие компании уже сейчас начинают готовиться к переходу на технологические процессы наномасштабов. Intel, например, уже переводит свои предприятия на 65-нанометровый, а в последствии внедрит и 10-нанометровый технологический процесс. Одной из целей в течение следующих десяти лет компания поставила разработку микросхем, способных вместить более 1 триллиона переключающих элементов.

Источник: International Technology Roadmap for Semiconductors (<http://public.itrs.net/>)

Стереоскопический головной дисплей Kopin CyberMan GVD510-3D — продолжение линейки Teleglass

Компания Kopin, известный американский производитель микродисплеев для мобильной бы-

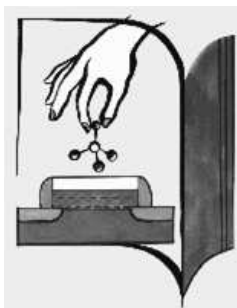
товой и военной электроники, сообщила о том, что ее давний китайский партнер, компания Shenzhen Oriscap Electronic, выпустила новый ультралегкий стереоскопический головной дисплей Kopin CyberMan GVD510-3D (рис. 7), способный воспроизводить перед глазами пользователя высококачественное трехмерное изображение на виртуальном 40-дюймовом экране, который как бы расположен на двухметровом расстоянии от глаз смотрящего.

Новинка, нацеленная на заядлых геймеров, построена с использованием цветных 0,44-дюймовых микродисплеев Kopin CyberDisplay, созданных с применением нанотехнологии и характеризующихся VGA-разрешением 640×480 пикселей, низким энергопотреблением и способностью отображать 16,7 млн цветов. При этом Kopin CyberMan GVD510-3D имеет совместимость с платформой Windows, а также может использоваться с игровыми консолями Microsoft Xbox (включая Xbox 360) и Sony PlayStation 2.

Ранее компания выпустила линейку продуктов на основе Kopin CyberDisplay: очки виртуальной реальности, очки с микродисплеем и дисплеи для видеокамер и цифровых фотоаппаратов. "Проектор Scalar Teleglass — прорыв на рынке портативных видеоустройств, — говорит Масао Ямамото, президент компании Scalar's. — Мы смогли выпустить это устройство только благодаря уникальному дисплею Kopin CyberDisplay. Он имеет малые размеры и экономичен в отношении потребляемой энергии. Также CyberDisplay характеризуется высокой плотностью пикселей на квадратный дюйм, что позволило создать устройство с большим графическим разрешением. А то, что дисплей имеет низкую стоимость, позволит сделать видеоочки доступными среднему потребителю".

Источник: Businesswire: Kopin CyberMan GVD510-3D high definition display (http://home.businesswire.com/portal/site/home/index.jsp?epi-content=GENERIC&newsId=200-51219005266&ndmHsc=v2*A1133067600000*B1135729544-000*DgroupByDate*J2*N1000030&newsLang=en@beanID=1139087270&viewID=news_view)

Составил **Ю. Свидиненко**



Symposium and School on Nano and Giga Challenges in Electronics and Photonics:

from Atoms to Materials to Devices
to System Architecture

Phoenix, Arizona, March 12-16, 2007

<http://asdn.net/ngc2007/>



Co-chairmen: Herbert Goronkin, Stephen Goodnick, Anatoli Korkin

Invited Speakers: D. Basov, T. Ebbesen, K. Matsumoto, B. Chichkov, M. Vazquez, K. Lian, G. Fagas, S. Williams, H. Iwai, A. Dediu, L. Chernozatonskii, A. Efros, M. Reed, S. Mao, A. Nitzan, T. Fujisawa, D. Strukov, H. Baranger, D. Porath, M. Werner, T. Otsuji, H. Guo, N. Bloembergen, J. Baumberg, O. Sankey, J. Gale, M. Buttiker, K.-B. Kim, M.T. Niemer, F. Rosei

Program Committee: G. Bersuker, A. Bratkovski, M.L. Ciurea, A. Doboli, T. Frauenheim, O. Fesenko, K. Yamashita, W. Porod, G. Maracas, K. Likharev, Yu. Raikher, P. Mueller, O. Elyukhina, T. Thornton, T. Naito, Bo Varga, J. Druker, P. Krstic, A. Zayats, N.J. Tao, V. Ryzhii, J. Sydow, R. Liu

Advisory Board: P. Avouris, E. Calleja, S. Cristoloveanu, D. Fitzmaurice, D. Dascalu, D. Ferry, P. Mangat, R. Chau, H. Yokoyama, R. Schott, J. Sone, V. Zhirnov, Y. Hirayama, N. Peyghambarian, A. Glass, M. Halik, T. Hattori, A. Wild, S. Luryi, J. Raj, J. Xu

Organizing Committee: L. Fonseca, K. Olafsdottir, M. Oseeva, T. Kar, J. Labanowski, D. Henderson, M. Stoker, J. Feilke, H. Finkelstein, S. Tsarjova

Informational technology based on microelectronics is reaching a new revolutionary stage: Miniaturization of electronic devices is approaching atomic dimensions, interconnect bottlenecks are limiting circuit speeds, new materials are being introduced into microelectronics manufacture at an unprecedented rate, and alternative technologies to mainstream CMOS are being considered. GIGAntic challenges for the continuing growth of information technologies beyond the fundamental physical limits in scaling electronic devices to smaller and smaller sizes has sparked an unprecedented level of interdisciplinary and international cooperation between industrial and academic researchers, companies, and countries, including former political and military rivals as well as current commercial competitors. The series of the conferences on Nano and Giga Challenges (NGC) in electronics and photonics has been launched to bridge today's micro-, tomorrow's nano- and future molecular electronics from the fundamental science prospective to development of novel technologies.

The third Nano & Giga forum (NGC2007) will be held in Phoenix, Arizona March 12-16, 2007, following the first in Moscow, Russia (NGCM2002) and the second in Krakow, Poland (NGCM2004). The conference will be hosted by Arizona State University in cooperation with Nano & Giga Solutions and local, national and international organizations, Universities, research centers, companies and governmental agencies. NGC2007 invites academic and industrial researchers to present tutorial, expository and original research papers dedicated to the science and advanced technology related to the merger of micro- and nanoelectronics and photonics. The industry showcase will enable leading edge commercial and pre-commercial products from start-up, early-stage, and corporate projects to present their business cases, to exhibit, and to sponsor this conference.

For further information and registration visit our web site at: <http://asdn.net/ngc2007/>

16-я Международная Крымская конференция «СВЧ-ТЕХНИКА И ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
11–15 сентября 2006 г., Севастополь, Украина

КрыМиКо 2006 CriMiCo

September, 11–15, 2006, Sevastopol, Ukraine
16th International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology»

**16-я Международная Крымская конференция
"СВЧ-ТЕХНИКА И ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ" (КрыМиКо'2006)
состоится
11–15 сентября 2006 г.**

Доклады на конференцию будут приниматься по следующим направлениям:

- Твердотельные приборы и устройства СВЧ.
- Моделирование и автоматизированное проектирование твердотельных приборов и устройств.
- Электровакуумные и микровакуумные приборы СВЧ.
- Системы СВЧ связи, вещания и навигации.
- Антенны и антенные элементы.
- Оптические технологии в антенной технике.
- Пассивные компоненты.
- Материалы и технология СВЧ-приборов.
- Нанoeлектроника и нанотехнология.
- СВЧ-электроника сверхбольших мощностей и эффекты.
- СВЧ-измерения.
- Прикладные аспекты СВЧ-техники.
- СВЧ-техника в медицине и экологии.
- Радиоастрономия, дистанционное зондирование и распространение радиоволн.
- История СВЧ-техники и телекоммуникаций (доклады о юбилеях университетов, НИИ, КБ, журналов, исторических событий, выдающихся ученых).

В рамках конференции планируется проведение семинаров:

W1 — Сети беспроводного доступа (программа формируется Севастопольским филиалом Украинского государственного центра радиочастот и предприятием "Севастополь-информ", сопредседатели —

канд. физ.-мат. наук Каневский В. А., канд. техн. наук Ермолов П. П., e-mail: vermolov@sinfo.net.ua;

W2 — Подготовка радиоинженеров и специалистов телекоммуникационного профиля (программа формируется Севастопольским национальным техническим университетом, председатель — проф. Слободянюк А. А., e-mail: ped@sevgtu.sevastopol.ua).

Рабочие языки конференции и семинаров — русский и английский

- Материалы докладов (только по перечисленным выше направлениям) представляются в готовом для публикации виде. Доклад должен являться логически законченным сообщением, содержащим новые идеи и/или технические результаты, полученные при лабораторной или промышленной апробации.
- Крайний срок получения материалов Оргкомитетом — 11 мая 2006 г.
- Объем материалов доклада, включая краткий перевод, иллюстрации и список литературы — две полные страницы А4 (210 × 297 мм). Увеличение объема до трех или четырех страниц — только по согласованию с членом Программного комитета, формирующим программу соответствующей секции или семинара.
- Материалы представляются на русском языке с обязательным кратким переводом на английский (подписи должны быть на русском и английском языках). Объем краткого перевода: 1 колонка.

Для получения более детальной информации:

Тел./факс: +380-50-3931288
e-mail: crimico-2006@sinfo.net.ua; crimico-2006@mail.ru
<http://ieee.orbita.ru/aps/crim06r.htm>
<http://www.crimico.org> (после 1 февраля 2006 г.)
obukhov@interface-mfg.ru



www.MVK.ru

(495) 995-05-95



МЕЖДУНАРОДНАЯ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ
ВЫСТАВКА ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ,
МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

В РАМКАХ ВЫСТАВКИ БУДЕТ РАБОТАТЬ
ЕДИНСТВЕННЫЙ В МИРЕ МУЗЕЙ
ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ

ВАКУУМТехЭкспо 2006

www.vacuumtexpro.ru

16-19 МАЯ

ТЕМАТИКА ВЫСТАВКИ

Вакуумная техника и технологии
в металлургии

Криовакуумная техника

Вакуумная техника
и технологии в нанотехнологиях
и наноматериалах

Средства получения вакуума

Комплектующие вакуумной
техники

Средства измерения вакуума

Сублимационное оборудование

Аналитическое оборудование,
работающее в вакуумной среде

Течеискатели и измерение малых
потоков газов

Передовые инженерные
разработки и прикладные
исследования в области
инженерии и модификации
поверхности

Информационные системы
и программные продукты для
моделирования, анализа и
проектирования вакуумного
оборудования

Вакуумные технологии
и оборудование в сложном
физическом эксперименте

Вакуумная техника
и технологии в медицине

Вакуумная техника
и технологии в химии,
нефтехимии и химическом
машиностроении

Вакуумная техника
и технологии
в электротехнике

В рамках выставки состоится салон «Криогенная техника»

Почтовый адрес:

107113, Москва, Сокольнический Вал, 1, павильон 4

Дирекция выставки:

Тел./факс: (495) 105-34-42, 995-05-95, e-mail: msa@mvk.ru

Москва, КВЦ «Сокольники»

Организаторы:

ВЫСТАВОЧНЫЙ ХОЛДИНГ MVK



РОССИЙСКОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
ВАКУУМНОЕ
ОБЩЕСТВО

При содействии:



РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА
ПО НАУКЕ И ИННОВАЦИЯМ
МОСКОВСКОГО КОМИТЕТА
ПО НАУКЕ И ТЕХНОЛОГИЯМ

ФГУП «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ им. С.А. ВЕКШИНСКОГО»
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА им. Н.З. БАУМАНА (МГТУ)
МОСКОВСКОГО ИНСТИТУТА ЭЛЕКТРОНИКИ И МАТЕМАТИКИ (МИЭМ)
МОСКОВСКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
(ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА) - МЭИ (ТУ)

Информационные спонсоры:

«ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ»
«ИНЖЕНЕРНЫЙ ЖУРНАЛ»
«УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ»
«НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА»



Consulting Ltd



THE CHEMICAL JOURNAL

www.rcc.ru

ОБОРУДОВАНИЕ

РЫНОК

ОБОРУДОВАНИЯ

CONTENTS

Kozlov A. G. *Thermal Microsensors: Classification. Basic Types.* . . 2

The classification of thermal microsensors is considered. The role of thermal processes in operating thermal microsensors is used as the basis for the presented classification. Based on the role of these processes all thermal microsensors are divided into the following groups: direct conversion microsensors; microsensors using a intermediate thermal conversion; microsensors with controlled heat flows; microsensors using temperature actuation and control; combined microsensors. For each group of thermal microsensors the generalized functional scheme is created with using the distributed system approach. These functional schemes allow one to mark out the basic functional elements of thermal microsensors and the couplings between the elements and to determine the features of each group of thermal microsensors.

Altukhov V. I., Rostova A. T., Kazarov B. A. *The Phonon Scattering on the Point Structural Defects, Complexes-Nanoparticles and Typical Peculiarities of the Thermal Conductivity Resistance of Real Ferroelectric Crystals. Part II. The Roul of the Point Defects, Nanoparticles and Fluctuation Effect of the Vibrations (Beanies)* 14

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 Θ . 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.

Atuchin V. V., Kidyarov B. I., Pervukhina N. V. *Systematics and Relationship between Physical Properties and Micro- and Macrostructure of Noncentrosymmetric Oxide Crystals. I. Symmetry Relations and Statistics* 21

An empirical relation has been revealed between chemical bond lengths and crystal structure for > 700 noncentrosymmetric (NCS) binary oxides. The crystal clarkes of binary oxides and the distribution over chemical types have been obtained for 21 NCS point symmetry classes. Universal scheme has been proposed for relations between the structure and combination of four most valuable acentric properties

distributing the NCS phases over 7 groups and 7 crystal systems. On the plane of chemical bond lengths the field of binary NCS oxides is specified as a rossete of two crossing ellipses with one common focus.

Rembeza E. S., Svistova T. V., Rembeza S. I., Komarova A. S., Dyrda N. N. *Structure and Electrical-Physical Properties of Nanocomposite $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$* 27

Nanocomposites $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ were prepared by reactive ion-beam sputtering of metal tin target with manganese insertions in the ambient of $\text{Ar} + \text{O}_2$. Element composition of the films was determined with the help of X-ray microanalyzer JXA-840, morphology of film's surface was studied by atomic force microscope Femtoscan-001. Electrical-physical properties of the films were controlled with the help of Hall effect according to Van-der-Pauw method. It was found that the change of impurity concentration from 0,4 up to 5 % at. leads to the decrease of average grain size of polycrystals in the film. Possible mechanisms of electrical conductivity in film nanocomposites $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ were evaluated.

Kovalevskii A. A., Dolbik A. V. *The Peculiarities of Germanium Interaction with Polycrystalline Silicon Films* 29

The germanium interaction with polycrystalline silicon films produced in low pressure chemical vapor deposition was investigated. It were obtained the submicrostructure parameters (the Bragg scattering region site D and microstresses σ) time and doping dependences after diffusivity Ge for polycrystalline silicon films. The kinetics of defect structure was examined. It was shown that polycrystalline silicon films diffusivity Ge leads to the increase crystalline perfection level, subgrain boundary migration and turn of grains.

Kukushkin S. A., Osipov A. V., Zakharov M. A. *Kinetic Theory of Polarization Switching of Multiaxial Ferroelectric Crystals* 34

On the basis of multidimensional theory of the first-order phase transitions kinetics of switching of multiaxial ferroelectrics with 180° and 90° domains at different mechanisms of domain growth is studied theoretically. The main stages of switching under conditions of three-dimensional growth of cylindrical domains are considered. Equations for switching current are derived. The quantitative comparison of the main characteristics of switching with experimental data of barium titanate is provided.

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 Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 27.01.2006. Подписано в печать 09.03.2006. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,12. Заказ 397. Цена договорная

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