# **№** 1 **♦** 2007

# 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	СОДЕРЖАНИЕ	
Мальцев П. П.	ОБШИЕ ВОПРОСЫ	
Зам. гл. редактора Лучинин В. В.	Алексенко А. Г. Новый облик электроники — беспроводные сенсорные системы	2
Редакционный совет:	нанотехнологии. Часть 2	-
	НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ	
Аристов В. В. Асеев А. Л. Гапонов С. В.	Бормашов В. С., Лешуков М. Ю., Шешин Е. П., Бланк В. Д., Буга С. Г., Батов Д. В., Аль- шевский Ю. Л. Новый метод изготовления автокатодов из углерод-азотных нановолокон Канунникова О. М., Ломаева С. Ф. Строение тонких силикатных пленок: РФЭС и АСМ	10
Каляев И. А.	анализ	14
Климов Д. М. Ковальчук М. В.	ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
Лифшиц В. Г. Мокеров В. Г.	Грязин Д. Г., Шадрин Ю. В. Нормирование параметров микромеханических гироскопов Аверин И. А., Печерская Р. М. Контролируемое изменение эксплуатационных характеристик чувствительных элементов и их временной стабильности	
Никитов С. А.		۷(
Сигов А. С.	МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ	
Чаплыгин Ю. А.	<b>Петров В. В.</b> Исследование особенностей взаимодействия молекул газов с поверхностью оксильных газовичествику материалов	24
Шевченко В. Я. Редакционная коллегия:	оксидных газочувствительных материалов	
Абрамов И. И. Антонов Б. И.	оксифторидов $A_2BWO_3F_3$ ( $A, B = K, Cs, NH_4$ )	28
Астахов М. В. Быков В. А.	и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. III. Электронные параметры химических связей В—О в кристаллах боратов	32
Волчихин В. И.	МОДЕЛИРОВАНИЕ	
Гоев А. И. Горнев Е. С. Градецкий В. Г.	Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. III. Численное моделирование в рамках полуклассического подхода	36
Гурович Б. А. Журавлев П. В.	Рогаткин Ю. Б. Автоматическая коррекция в аналого-цифровых преобразователях с поразрядным уравновешиванием	47
Захаревич В. Г.	МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА	
Кальнов В. А.	Желонкин А. И. Методы обработки поверхностей и объемов молекулярно-электронных	
Карякин А. А. Квардаков В. В. Кузин А. Ю.	структур	53
Мокров Е. А. Норенков И. П.	дифильных аминометилированных каликс[4]резорцинаренов	57
Панич А. Е.	ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ	
Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф.	Точицкий Я. И. Фотолитографическое и контрольное оборудование в МСТ-технологии МЭМС- и МОЭМС-устройств	6
Петрунин В. Ф. Путилов А. В.	СПРАВОЧНЫЕ СТРАНИЦЫ	
Пятышев Е. Н.	Яшин К. Д., Лацапнёв Е. В. Англо-русский терминологический справочник по микро-	
Сауров А. Н.	и наносистемной технике	6.
Сухопаров А. И. Телец В. А.	НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	76
Тодуа П. А.	Contents	79
Отв. секретарь		
Лысенко А. В.	Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России	
Редакция:	Аннотации статей журнала на русском и английском языках и требования к оформлении	0
Безменова М. Ю.	статей доступны на сайте журнала: http://www.microsystems.ru. E-mail: nmst@zknet.ru	
Григорин-Рябова Е. В.		
Чугунова А. В.	ПОДПИСКА:	

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2007.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии" • по каталогу Роспечати (индекс 79493);

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: 269-55-10)

# Общие вопросы

УДК 621.38

**А. Г. Алексенко**, д-р техн. наук, проф., ООО "Ангстрем-ЦНТ"

# НОВЫЙ ОБЛИК ЭЛЕКТРОНИКИ — БЕСПРОВОДНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ

Развитие электроники поддерживается активным внедрением нанотехнологии в кремниевую индустрию. Доступность колоссальных степеней интеграции (сотен миллионов компонентов в чипе) открыла возможность замены проводных коммуникаций радиочастотными связями в пределах таких объектов, как автомобили, самолеты, ракеты.

Возможности бесконтактного доступа к объектам разной природы и дешевизна чипов определили темпы развития техники радиотехнической идентификации. Такие системы, являющиеся изделиями двойного применения, востребованы всеми отраслями экономики, транспорта, оборонной индустрии.

Направление развития системотехники подобного рода аппаратуры: от встроенных в мобильный аппарат навигационных систем (GPS) и комплектов датчиков — к мобильным беспроводным системам и далее — к так называемой "Умной пыли".

Обсуждаются базовые вопросы конвергенции и стратегии развития нано- и микроэлектроники и систем на этой основе.

## Конвергенция микро- и наноэлектроники

Динамика развития электроники первого десятилетия XXI века по-прежнему определяется из-

вестным законом Мура [1]. Темпы этого развития поддерживаются внедрением результатов нанотехнологии в кремниевую индустрию. Во втором десятилетии этого века сохранение таких темпов [2] с неизбежностью потребует промышленного освоения молекулярной наноэлектроники (в том числе нанобиотехнологии), ее конвергенции (рис. 1) с нано-, био- и микроэлектромеханическими системами (NEMS, MEMS) и техникой сверхсложных интегральных чипов (по традиции именуемых СБИС).

# Новая ситуация

Современный годовой оборот мирового рынка электроники составляет 1 трлн. долл. В мире сейчас построено свыше 1000 заводов этой отрасли. Объем рынка (200 млн долл.) изделий, традиционно считавшихся электронными компонентами, тонет в гигантском объеме производимых этими заводами СБИС, все в большей степени становящимися "системами на кристалле".

Для экономики современных СБИС характерны [3] стоимостные показатели, пропорциональные только площади готового чипа любой сложности, именно для  $1 \text{ cm}^2 : 4$  долл.; для  $1 \text{ мм}^2 : 0.04$  долл.

Что все это означает?

# Беспроводное оборудование

Доступность колоссальных степеней интеграции (сотен миллионов компонентов в чипе) открыла возможность замены проводных коммуникаций радиочастотными связями в пределах таких изделий, как автомобили, самолеты, ракеты.

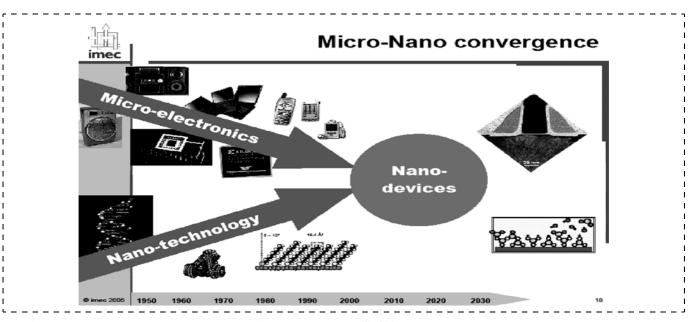


Рис. 1. Конвергенция микро- и наноэлектроники (по материалам ІМЕС, 2005 г.)

Возможности бесконтактного доступа к объектам разной природы и дешевизна чипов определили взрывные темпы развития техники радиотехнической идентификации (РФИД). Такие системы востребованы всеми видами транспортных средств, логистикой предприятий, торговлей, сельским хозяйством (дистанционный контроль флоры и фауны), пограничными, таможенными и охранными службами (рис. 2).

Многие РФИД-системы являются изделиями двойного применения и могут быть использованы для мониторинга охраняемых территорий, передвижения персонала, антитеррористической деятельности (сенсорные поля).

Возможности мобильности, интеллектуализации и глобального доступа через космические радиолинии определяют развитие системотехники подобного рода аппаратуры: от встроенных в мобильный аппарат навигационных систем (GPS) и комплектов датчиков (рис. 3) — к мобильным беспроводным [4] системам (рис. 4), и далее — к так называемой "Умной пыли" (рис. 5).

# Умные пылинки

Это крошечные компьютеры, соединенные в единую беспроводную сеть и имеющие возможность собирать, обрабатывать, запоминать и передавать информацию. Они должны обладать внушительным запасом энергии для автономной работы и стоить так мало, чтобы их было дешевле выбросить, чем подзарядить.

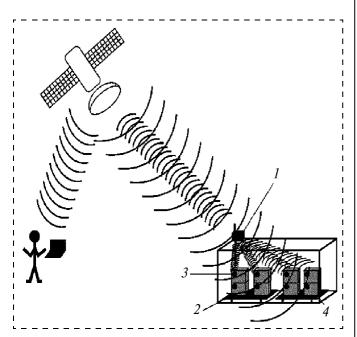


Рис. 2. Одна из реализаций системы радиочастотной идентификации (RFID, РФИД):

I— головной транспондер (спутниковый передатчик, GPS-приемник, RFID-приемопередатчик стандарта "Bluetooth"); 2— радиометка палеты (однокристальные GPS-приемник и RFID-приемопередатчик, L=50 м; MEMS-блок пространственной коррекции); 3— радиометка упаковки (однокристальные GPS-приемник и RFID-устройство, L=10 м); 4— радиометка товарной единицы (передающее RFID-устройство, L=10 м)



Рис. 3. Мобильный телефон как системообразующая основа индивидуального беспроводного устройства

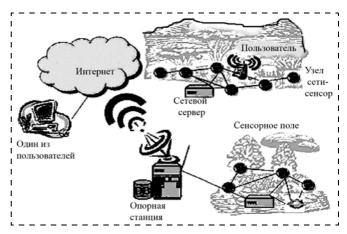


Рис. 4. Взаимодействие сенсорных полей и Интернет-системы

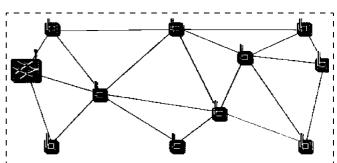


Рис. 5. "Умная пыль" — беспроводная сенсорная сеть

Умные пылинки должны не только различать окружающий мир, но и самостоятельно действовать в зависимости от его состояния. Это требование может быть воплощено с помощью проактивной системной концепции.

# Проактивная концепция

В отличие от обычно используемого интерактивного метода взаимодействия человека-оператора с машинным интеллектом проактивный метод сводит это взаимодействие к минимуму, автоматизируя процесс принятия решений внутри вычислительной программно-аппаратной структуры. При

этом радикально изменяется роль человека. Сенсорные микрокомпьютеры становятся более самостоятельными, приобретая качества "здравого смысла", зачастую "угадывающего" запросы среды, технической системы или человека задолго до их поступления.

Таким образом, уходит в прошлое гомоцентрическая модель с человеком в качестве центрального звена системы. Человек смещается на периферию, концентрируясь на управлении процессом, становясь своеобразным посредником между реальным миром и коллективами компьютеров.

# Почему это важно

Проект "Умная пыль" (*Smart Dust*, см., например, работу [5]) предусматривает комплекс разработок самоорганизующихся сетей из наделенных приемопередатчиками, определенным интеллектом и автономным питанием "пылинок" (*Motes*,



Рис. 6. Умная пылинка

рис. 6) размером менее 1 мм<sup>3</sup>. Такие "умные" пылинки разбрасываются над зоной боевых действий и отслеживают все перемещения и действия противника. И хотя существуют гражданские применения "умной пыли" (таможенный контроль, экология, наномедицина и т. д.), следует оценить работы в этом

направлении как "критические" (cricial), т. е. потенциально меняющие ряд аспектов стратегии обеспечения национальной безопасности.

# Новая роль электроники изменяет подход к ее созданию

Глобализация рынков систем электроники, их разработок и производств, развитие кооперативных научных и промышленных связей создали новую реальность, изменившую подход к реализации электронных систем [6, 7]. Характер этих изменений сводится к следующему.

- 1. Утверждается новый стиль дизайна электронных систем. Такой дизайн должен исходить из замены проводов в аппаратуре на беспроводные соединения. Максимальное число системных функций интегрируется внутри чипа. Проектирование идет по схеме "изощренный дизайн дорогие фотошаблоны дешевая массовая продукция".
- 2. Системы "разработка производство" приобретают новый облик. Требуется интеграция дисплеев, источников питания и чипов в одной конструкции. Желательным становится использование топливных элементов, размещенных в пористой структуре пассивной части кремниевого чипа, размещение СБИС на общей с дисплеем сапфиро-

вой поверхности, устранение монтажных операций и регулировок. Усложнение чипов при этом особого значения не имеет.

- 3. Требуется освоение новых систем проектирования, новых библиотек таких систем. Эти системы и эти библиотеки находятся в прямой связи с технологией, уже существующей на передовых заводах-изготовителях.
- 4. Вводятся новые правила аутсорсинга [6]. СБИС-заводы готовы кооперироваться с разработчиками дизайнерами электронных систем, используя свои производства как "кремниевые мастерские", обеспечивающие быстрое и недорогое экспериментальное и штатное изготовление продукции.

## Заключение

- 1. Конвергенция технологий открывает нам двери в будущее беспроводных сенсорных сетей, где сотни миллиардов микроскопических датчиков, встроенных буквально во все предметы от брелоков для ключей до детских кроваток, смогут реагировать на окружающую среду и контактировать друг с другом беспроводным образом, решая массу полезных задач.
- 2. Системная концепция беспроводных проактивных сенсорных систем означает новую роль электроники и приведет к созданию высокоэффективных изделий двойного применения, весьма важных для обеспечения национальной безопасности и экономической независимости.
- 3. Очевидно, что комплектация многих жизненно важных систем, таких, как, например, диспетчерские авиационные службы, кардиостимуляторы, оборонные комплексы не может импортироваться из других стран. Отсюда необходимость [7] опережающего развития отечественной нано- и микроэлектроники как локомотива инновационной индустрии, как ключа к построению "экономики знаний" основы создаваемой постиндустриальной структуры гражданского общества России.

# Список литературы

- 1. **Thompson S. E., Parthaserathy S. E.** Moore's law: the future of Si microelectronics // Material-stoday. June 2006. Vol. 9. № 6. P. 20—25.
- 2. **ITRS** Special Report: 2005 Edition. Latest technology Roadmap guides development of new devices and materials // Solid State Technology. Jan. 2006. P. 31—38.
- 3. Алексенко А. Г. Микро- и наноэлектроника беспроводных сенсорных систем // Материалы конференции VII Международного форума "Высокие технологии XXI века". Москва, 2006. С. 108—110.
- 4. **Бохно И.** Все беспроводней и беспроводней // Компьютерра. 23 сентября 2004. 16. С. 25—27.
- 5. **У беспроводных** сетей появился новый конкурент. <a href="http://www.tumin.net/cgi-bin/index.pl?showid=786&mess=15">http://www.tumin.net/cgi-bin/index.pl?showid=786&mess=15</a>.
- 6. Алексенко А. Г. Наноэлектроника и революционные преобразования в промышленности // Аэрокосмический курьер. 2005. № 4 (40). С. 46—48.
- 7. **Алексенко А. Г.** Нанотехнология как основа новой Научно-технической революции // Наука и технологии в промышленности. 2004. № 3—4. С. 56—61.

**Л. Ю. Бочаров**, канд. техн. наук, ИПИ РАЕН, **А. А. Иванов**, канд. техн. наук, Минобороны, **П. П. Мальцев**, д-р техн. наук, проф., МИРЭА

# О ЗАРУБЕЖНЫХ ПРОГРАММАХ ПО ВОЕННОЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ. Часть 2\*

Рассматриваются мировые объемы государственных инвестиций в исследования и разработки в области нанотехнологий. Представляются структура планов и динамика финансирования НИОКР в области нанотехнологий, выполняемых в интересах Министерства обороны США. Приводятся примеры, иллюстрирующие достижения, полученные в ходе реализации военных программ в области нанотехнологий.

По мнению зарубежных военных экспертов, нанотехнологии имеют блестящее военное будущее и могут изменить характер современных боевых действий в большей степени, чем в свое время изменило изобретение пороха. Это коснется, прежде всего, перспективных образцов вооружения и военной техники, средств связи, экипировки военнослужащих, средств радиационной, биологической и химической (РХБ) разведки, а также военной медицины.

Современные научно-технические исследования в военной области фокусируются на следующих основных направлениях [1]:

- разработка перспективных конструкционных и композиционных материалов для элементов и систем вооружения и военной техники (ВВТ) (создание материалов, обладающих различными уникальными свойствами);
- использование нанокомпонентов в энергетических конденсированных системах (ЭКС) для образцов ВВТ (разработка нанодисперсных компонентов для ракетного топлива, взрывчатых веществ, порохов);
- исследования по созданию элементной базы наноэлектроники военного назначения (кардинальное уменьшение размеров и массы электронных приборов и деталей) и квантовых компьютеров);
- создание образцов ВВТ, решающих задачи поведения радиационной, химической и

- биологической разведки (расширение номенклатуры детектируемых отравляющих веществ, повышение оперативности поведения разведки, снижение массогабаритных характеристик образцов);
- использование нанотехнологий в отдельных элементах и подсистемах экипировки военнослужащих (расширение функциональных возможностей и кардинальное снижение массогабаритных характеристик экипировки военнослужащих);
- бионанотехнологии (совмещение свойств живой клетки и искусственного устройства).

Конкретные исследования в области создания военных нанотехнологий ведутся в США с 1996 г., когда нанонаука была провозглашена одним из главных стратегических направлений обеспечения обороны и безопасности страны.

Под реализацию будущих проектов сформирован закрытый **Институт армейских нанотехнологий** (**Institute for Soldier Nanotechnologies**), объединяющий ведущих специалистов в данной области от военных организаций до университетских исследовательских центров.

В настоящее время на кораблях ВМС США в конструкции валов винтов, перископов, а также других узлов и механизмов, работающих в тяжелых коррозионных условиях, для повышения их механических характеристик (износо- и ударостойкости) уже применяют покрытия из керамических наноматериалов [2]. Кроме того, нанотехнологии исполь-

зуются в военно-морских силах США для изготовления защитных костюмов, которые отличаются особой прочностью, надежностью и долговечностью.

С 2005 г. проводятся испытания экспериментального принципиально нового ударного корабля Sea Shadow, обладающего повышенными характеристиками скрытности от технических средств обнаружения и систем наведения высокоточного оружия. В конструкции данного корабля нашли реализацию все последние достижения в области наноматериалов и нанотехнологий.

По заказам Министерства обороны США активно проводятся исследования по поиску основных возможных областей применения нанотехнологий в перспективных образцах ВВТ ВВС США. В рамках программы создания истребителя JSF проводятся исследования по применению в различных подсистемах самолета датчиков на основе достижений в области нанотехнологий.

По оценкам американских ученых, в отдаленной перспективе развитие нанотехнологий позволит изменить облик основных конструктивных элементов (планера, крыла, лопастей воздушного винта) боевого самолета будущего, придав им ряд дополнительных функций. Предполагается, что в зависимости от режима полета летательного аппарата за счет использования распределенной сети нанодатчиков будет обеспечена возможность изменения геометрических характеристик его крыла (кривизны профиля, ширины хорды), что позволит значительно расширить области боевого применения самолетов и вертолетов нового поколения.

В 1998 г. эксперты и аналитики DARPA (Defence Advanced Research Project Agency) совместно с AFOSR (Air Force Office of Scientific Research) пришли к выводу о целесообразности создания новых космических средств на основе достижений микроэлектроники. Для реализации этой программы была разработана программа TechSat-21.

<sup>\*</sup> Часть 1 см. в № 12, 2006 г.

Среди других наиболее известных проектов в области наноразмерных космических аппаратов, реализуемых в США, можно отметить следующие.

"Constellation Pathfinder" — создание самого простого наноспутника, предназначенного для отработки технологических задач. Масса спутника составит всего 1 кг, но он будет иметь все функции полноразмерного аппарата. Предполагается запустить в околоземное пространство на эллиптическую орбиту в несколько радиусов Земли около сотни микроспутников.

"Solar Blade Heliogyro Nanosatellite" — реализация идей солнечного паруса. В ходе проекта предполагается создать солнечный парус для наноспутника массой 5 кг. При этом важной задачей эксперимента является реализация оперативного управления спутника и слежение за его орбитальным положением. В связи с этим спутник будет иметь весь набор оборудования для определения параметров орбиты. Расчетная мощность солнечных батарей должна составить 28 Вт.

Кроме того, необходимо отметить, что при создании Национальной противоракетной обороны (НПРО) в качестве одного из ее компонентов предполагается использовать орбитальную группировку из 15—20 тыс. спутников массой 8—10 кг, называемых наноперехватчиками.

Активно ведутся НИОКР по созданию новых аэрозолеобразующих составов для маскировки вооружения и военной техники с использованием нанотехнологий. Крупнейшим американским научно-исследовательским учреждением в данной области является Эджвудский химико-биологический центр сухопутных войск (Абердин, шт. Мэриленд). Проводимые центром исследования предусматривают, в частности, разработку технологий получения аэрозолей из токопроводяших нановолокон и наночастиц заданных размеров. Согласно оценкам американских специалистов, площадь поперечного сечения непросматриваемого облака, получаемого из 1 см $^3$  наноматериала, может достигать порядка  $1000 \text{ м}^2$  для нановолокон и  $100 \text{ м}^2$  для нанопластин.

В Технологическом институте г. Нью-Джерси вместе с Американским центром по разработке вооружений работают над созданием покрытий из наноматериалов для бронетанковой техники, что позволит менять окраску образцов ВВТ под цвета окружающей среды, снижая их заметность.

В настоящее время проводятся работы по оценке возможности использования достижений нанотехнологий для диагностики технического состояния образцов вооружения и военной техники, что позволит контролировать их техническое состояние, а также оперативно обнаруживать и устранять возникающие повреждения.

Разрабатываемое перспективное наноструктурированное покрытие позволит сделать более безопасным хранение боеприпасов (снарядов и гранат), так как оно сделает их менее чувствительными к механическому воздействию. По оценкам западных специалистов, внедрение данной технологии обойдется в 10 млрд долл.

К 2010 г. должны появиться портативные наноустройства, способные идентифицировать все виды химического и биологического оружия.

Используемые в настоящее время средства РХБ разведки обладают такими недостатками, как малое быстродействие, низкая точность и неудовлетворительные эксплуатационные характеристики. Военные действия в Ираке показали, что военнослужащие пренебрежительно относятся к находящимся на вооружении средствам обнаружения химического и биологического заражения, не обращая внимания на предупреждающие сигналы датчиков, так как их сигналы часто были ложными. В ряде случаев солдаты вообще отказывались надевать защитные комплекты, поскольку в пустыне в них было слишком жарко и некомфортно.

Фирма Integrated Nano-Technologies (Menrietta, N. Y.) разрабатывает датчики для обнаружения биологического оружия. Биодатчики загружены молекулами ДНК, сопрягающимися с такими микроорганизмами, как, например, вирус сибирской язвы. Рабочие ДНК наносятся поверх электродов. Как только появляется вирусная ДНК, она прикрепляется к ДНК датчика (вставляется как ключ в замок), создавая перемычку между двумя электродами. Сопротивление датчика изменяется в 10 000 раз, даже если присутствует одна болезнетворная молекула.

**B US Naval Research Laborato**ryencapsulated проводятся исследования по созданию приборов определения химических и биологических отравляющих веществ [7]. При этом используются датчики, изготовленные из материалов, обладающих эффектом гигантского магнитосопротивления (GMR Sensor — Giant magnetoresistance Sensor). В качестве чувствительного элемента указанных датчиков рассматривается тонкая пленка наночастиц золота, покрытая мономолекулярным слоем функционально активного вещества (рис. 2.1, см. вторую сторону обложки). По оценкам разработчиков, приборы данного класса способны определять вредные вещества в концентрации до 1 ppb.

Важнейшим направлением использования нанотехнологий в военной области является экипировка военнослужащих. В результате данных работ, проводимых по заказу Армии США компанией Friction Free Technologies, планируется создание наноматериалов для легкой водонепроницаемой полевой формы одежды, по прочности превосходящей броню и выполняющей роль "внешних мышц". В материалы полевой формы одежды будут входить полимеры, обеспечивающие при взаимодействии со взрывной волной защиту военнослужащего от пуль, осколков и других поражающих факторов. При необходимости обмундирование станет гипсовой повязкой (шиной) на сломанной ноге, рукав превратится в орудие нанесения удара. При кровотечении одежда будет препятствовать потере крови и дезинфицировать место ранения. Таким образом, будет реализовываться провозглашенная концепция неуязвимости "солдата будущего".

Одной из целью проводимых работ является кардинальное снижение нагрузки на военнослужащего при ведении боевых действий. В настоящее время масса комплекта экипировки пехотинца армии США достигает 64 кг [3]. Предполагается, что успешная реализация работ позволит уменьшить массу обмундирования солдата 2010 г. до 20 кг.

Отдельным направлением исследований американских ученых при разработке боевой экипировки нового поколения является создание перспективных материалов на основе наноструктурированных частиц для применения в средствах индивидуальной бронезащиты.

К настоящему времени уже достигнут ряд интересных результатов в данной области. Так, получены волокна на основе полиакрилонитрида (ПАН-волокно) и полипропилена с углеродными нанотрубками (УНТ). Введение УНТ в волокна позволило существенно (до 2 раз) повысить их основные физико-механические свойства.

Одновременно предполагается, что при создании высокопрочных бронешлемов, бронежилетов, бронекостюмов перспективного комплекта экипировки военнослужащих армии США будет использован запатентованный способ модификации нанотрубками широко применяемого в производстве средств индивидуальной бронезащиты арамидного материала "Кевлар".

Результаты исследований, проведенных в Институте армейских нанотехнологий, показывают, что к 2020 г. станет возможным использование в силовом каркасе средств индивидуальной бронезащиты паутины нановолокон из полиуретана диаметром около 100 нм (рис. 2.2). Это позволит существенно повысить прочностные и эксплуатационные характери-

стики перспективного комплекта экипировки военнослужащего.

Следующим этапом работ по созданию перспективных материалов на основе наноструктурированных частиц является добавление различных наночастиц к нановолокнам, что позволит изменять их электропроводность (рис. 2.3, см. вторую сторону обложки). При этом в бронежилетах можно будет создать участки проводимости, связав расположенные внутри него датчики с компьютерами, а также обеспечив передачу энергии к наноактюаторам экзоскелета.

Американские ученые из Института нанотехнологий Техасского университета в Далласе при поддержке Агентства перспективных оборонных разработок Министерства обороны США (Defence Advanced Research Project Agency — DARPA) проводят исследования по созданию искусственных мышц [9]. По оценкам ученых, при прочих равных условиях силовые нагрузки, которые возможно будет реализовать с помощью таких мышц, более чем в 100 раз превосходят возможности своих "естественных" аналогов. При этом одной из областей практического применения результатов указанных работ рассматривается экзоскелет перспективной экипировки военнослужащих армии США.

Среди других перспективных направлений использования нанотехнологий в экипировке военнослужащих американскими учеными и военными рассматриваются [4]:

• создание устройств для дистилляции воды, работающих на



Рис. 2.2. Нановолокна на основе полиуретана

- различных физических принципах;
- разработка новых легких наноуглеродных материалов для бронежилетов военнослужащих;
- создание приборов для дистанционного контроля физиологического состояния военнослужащих;
- разработка малогабаритных индикаторов для определения наличия агентов биологического оружия (возбудителей сибирской язвы, чумы, оспы, токсинов ботулизма);
- создание защитных кремов, предохраняющих от действия кожно-нарывных отравляющих веществ.

Применение наноматериалов в конструкции отдельных элементов вооружения и военной техники открывает новые возможности для улучшения их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

К настоящему времени компания NanoTriton разработала покрытие для прозрачных полимерных поверхностей NanoTuf<sup>TM</sup>, которое в несколько раз повышает прочность существующих конструктивных материалов (например, пластика). Основу покрытия NanoTuf<sup>TM</sup> составляют наноструктурированные частицы. При нанесении их на пластиковую поверхность образуется сверхпрочная пленка, которая защищает от воздействия не только биологических и химических агентов, но и различных поражающих элементов стрелкового оружия. На рис. 2.4 (см. вторую сторону обложки) приведены результаты эксперимента по оценке прочностных характеристик защитного стекла шлема военнослужащего, имеющего покрытие NanoTuf<sup>TM</sup>, после воздействия на него пуль и осколков.

Наноматериалы используются также в исследованиях фирмы ILC Dover Inc., которая 30 лет занимается разработкой космических скафандров. В качестве одного из направлений совершенствования их конструкции рассматривается создание сети наноустройств, покрывающих поверх-

ность скафандров. По замыслу разработчиков, данные устройства в случае возникновения нештатной ситуации (разрыва или повреждения скафандра) будут выполнять роль распределенных исполнительных устройств, направляющих специальный уплотнитель в поврежденную зону. Данная технология может быть с успехом использована при создании водолазного снаряжения для проведения глубоководных работ экипажами ВМС США, а также высотных противоперегрузочных костюмов летного состава военной авиации.

Компания **Hybrid Plastics** (шт. Калифорния, США) в настоящий момент работает над созданием наноструктурированных компонентов для пластмасс, которые могут найти самое широкое применение в военной области. Наночастицы, используемые при изготовлении пластмасс, обладают всеми качествами промышленной керамики —повышенными жаростойкостью и морозоустойчивостью, сверхвысокой прочностью и огнеупорностью.

Созданные по технологии компании образцы пластмасс сейчас проходят испытания на Международной космической станции (NASA исследует возможность их использования в качестве обшивочных материалов). Кроме того, рассматривается вопрос об использовании новых материалов в конструкции баллистических ракет, а также ракет, предназначенных для запуска космических аппаратов.

Еще одной перспективной областью применения наноструктурированных компонентов компании Hybrid Plastics являются смазочные материалы для военных летательных аппаратов. По оценкам разработчиков, перспективная смазка будет способна выдерживать температуру до 470 °С, что на 100° выше предельной температуры, на которую рассчитаны обычные смазки.

В США проблема создания инфраструктуры для реализации основ нанотехнологий и наноиндустрии решалась по инициативе Defence Advanced Research Project

Agency (DARPA) и Defence MicroElectronics Activity (DMEA) путем создания в конце 2002 г. Инновационного центра нанотехнологий для оборонной промышленности (Center for Nanoscience Innovation for Defence - CNID). Его главной задачей является ускорение процесса военно-прикладного использования национальных разработок в области нанотехнологий. Центр образован на научной базе трех калифорнийских университетов (Санта-Барбара, Лос-Анджелес и Ривер-Сайд). Кроме того, планируется строительство двух новых лабораторий при Калифорнийском институте наносистем. Начальный объем государственных ассигнований составлял 33,5 млн долл.

Центр ориентирован на проведение военных НИОКР в следующих направлениях:

- квантовые информационные системы (магнитные полупроводники, ферромагнитные проводники и полимерные наноматериалы, позволяющие управлять ориентацией магнитного момента электронов и создавать новые виды запоминающих устройств);
- наноэлектронные устройства (материалы с частотно управляемой структурой для получения элементов с варьируемой диэлектрической проницаемостью);
- элементы памяти на базе одиночных молекул и датчики (сверхчувствительные наноматериалы, биологические и химические сенсоры, акустические микроскопы, частотно-избирательные и частотноуправляемые микроэлектромеханические системы);
- нанотрубки (многослойные нанотрубчатые структуры, технологии нанесения различных химических веществ на поверхности нанотрубок).

В исследовательских программах центра намерены участвовать такие промышленные группы, как Boeing, DuPont, Motorolla, Nortrop Grumman, Hewlett Packard. Американские военные специалисты полагают, что создание CNID позволит не только опти-

мальным образом задействовать имеющийся научный потенциал для нужд национальной обороны, но и эффективно использовать его наработки для закрепления мирового лидерства США в области нанотехнологий.

По мнению американских ученых, успехи в области нанотехнологий позволят существенно изменить облик перспективных средств связи военного назначения. Одним из проектов, реализуемым в настоящее время в данной области по заказу DARPA, являются исследования компании **Bell Labs** [6].

Отличительными особенностями средств связи нового поколения будут являться значительное уменьшение их массогабаритных и энергопотребляющих характеристик при одновременном увеличении пропускной способности и помехоустойчивости линий передачи информации. При этом в составе средств связи, по оценкам специалистов компании, будут широко использоваться новые системы регистрации звука, жидкие линзы для экранов смартфонов, нанодатчики для определения химического состава воздуха.

К разряду наиболее дорогостоящих и энергоемких относятся компоненты средств связи, отвечающие за получение и передачу данных. Устройства формирования и обработки радиосигналов, изготовленные с использованием нанотехнологий (например, углеродных нанотрубок), позволят значительно расширить частотный диапазон обрабатываемых сигналов (до сотен гигагерц) и при этом значительно уменьшить их энергопотребление.

В Bell Labs ведутся также разработки более эффективных пьезоэлектрических нанофильтров (вместо сложных фильтров на дискретных элементах), что даст возможность повысить селективность и уменьшить потери в полосе пропускания сигнала перспективных средств связи.

Особое внимание уделяется аккумуляторам. Их разработку с использованием нанотехнологий ведет в сотрудничестве с Bell Labs

компания **mPhase Technologies**. Ее специалисты работают над созданием батареи, которая будет изготавливаться с помощью технологических процессов, используемых при производстве полупроводниковых устройств.

В целом можно отметить, что в представлениях американских разработчиков перспективные средства связи военного назначения — это многофункциональное устройство, реализующее целый комплекс различных задач (от передачи аудио- и видеоинформации до проведения РХБ разведки поля боя).

В Швеции в 2003 г. рабочая группа "NANO", в которую входят представители Службы материально-технического обеспече-Министерства обороны ния (FMV), Шведского агентства оборонных исследований (FOI) и НИИ Министерства обороны (FFI), разработала и представила в правительство страны свои предложения по реализации в интересах оборонного и гражданского сектора специальной научно-исследовательской программы в сфере нанотехнологий.

Программа рассчитана на пять лет и включает в себя следующие шесть основных направлений исследований.

- 1. Создание сверхпрочных, радиопоглощающих материалов для использования в авиационной промышленности. Целью проекта является создание легких конструкционных материалов, обладающих повышенными характеристиками прочности и жароустойчивости (до 1000 °C), а также способных поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн.
- 2. Создание технологии получения специальных маскировочных красок (как для видимого спектра, так и ультрафиолетового, инфракрасного и других диапазонов электромагнитного излучения) в целях снижения заметности образцов вооружения и военной техники.
- 3. Разработка конструктивных материалов на основе поверхностно активного слоя фотокаталитических наночастиц, обладаю-

щих способностью к самоочистке после воздействия на них химического или биологического оружия. Результаты указанных исследований могут быть использованы при создании систем обеспечения жизнедеятельности экипажа, перспективных образцов вооружения и военной техники, а также при разработке антибактериальных покрытий, используемых в интересах военной медицины.

- 4. Создание биологических нанолабораторий "Lab-on-a-chip", функционирующих на основе методов флуоресцентной спектрометрии. Предполагается, что данные лаборатории будут входить в состав комплекта индивидуальной экипировки военнослужащего и решать задачи, связанные с проведением химической или биологической разведки местности.
- 5. Разработка технологии защиты от лазерного излучения в приборах наблюдения и прицеливания (бинокли, прицелы). Ожидается, что за счет специальной технологии вживления оптически активных молекул в определенный материал достигается эффект защитного фильтра, который существенно снижает активность лазерного излучения до уровня, безопасного для глаза человека.
- 6. Разработка специальной радиолокационной станции, работающей в сверхвысокочастотном диапазоне длин волн и способной "видеть" сквозь одежду. Устройства данного типа позволят обнаруживать под одеждой оружие, взрывчатые вещества, наркотики, а также фиксировать нахождение человека за какой-либо преградой (например, стеной дома).

Согласно оценкам шведских специалистов, реализация вышеперечисленных проектов потребует несколько десятков миллионов долларов США и позволит уже в течение ближайших 15—20 лет создать и использовать на практике новое поколение материалов военного назначения.

Военные исследования в области нанотехнологий проводятся в различных университетах **Из-**

раиля (Haifa's Technicon, Jerusalem's Hebrew University, Tel Aviv University).

Интересные результаты работ в области нанотехнологий получены израильской компанией **ApNano**. Так, первым опытом работ компании являлось создание в 2006 г. наносмазки, уменьшающей трение между различными поверхностями.

Следующим направлением исследований в рамках данной тематики явилась разработка различных наноматериалов для защиты человека от воздействия взрывной волны, механических и химических воздействий. В ходе работ были созданы новые материалы (так называемые "неорганические подобные фуллеренам наноструктуры" inorganic fullerene-like nanostructures (IF), которые, будучи многократно прочнее и легче стали, могут стать основой для необычайно прочной наноброни [5].

Чтобы синтезировать новый материал, ученые вместо углеродных нанотрубок и фуллеренов использовали дисульфид вольфрама  $WS_2$  (рис. 2.5). Открытый сотрудниками израильского Института Вейцмана дисульфид вольфрама был первым "неорганическим" аналогом этих веществ. В ApNano сплели в специальную ткань многослойные трубки из  $WS_2$  диаметром несколько нанометров, которые сохраняют большинство свойств углеродных волокон. Кроме дисульфида вольфрама рассматривались другие соединения данной группы (сульфи-

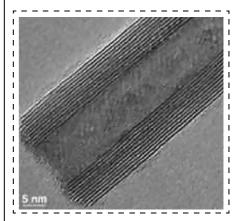


Рис. 2.5. Основа брони — нанотрубки и фуллерены

ды молибдена, титана и ниобия). Составленные из таких частиц материалы показывают необычайно высокую прочность и превосходную способность абсорбировать удар, сохраняя после воздействия начальную форму.

Так, в проведенных экспериментах образцы наноброни на основе вольфрама обеспечивали защиту от снарядов, летящих со скоростью 1,5 км/с (при этом в точке удара создавалось давление до  $250 \text{ т/см}^3$ ), а также выдерживали статическую нагрузку в 350 т/см<sup>2</sup>.

В перспективе Ар Nano намерена перейти к развитию аналогичных образцов на основе титана, которые, как ожидают разработчики IF, окажутся еще более прочными, чем вольфрамовые при снижении массовых показателей более чем в 4 раза.

Одновременно авторы работ особо отмечают, что образцы IF дешевле, проще в производстве и менее огнеопасны, чем углеродные нанотрубки и фуллерены.

В настоящее время в своей лаборатории Ар Nano за день может изготовить только несколько килограммов нового материала, но через полгода, по заявлению руководителя Ар Nano Менахема Генута, она намерена нарастить мощности до 100-200 кг, а к 2007 г. создать массовое производство с выходом нескольких тонн IF в день.

Рассмотренные примеры показывают перспективность применения нанотехнологии и наноматериалов в военном деле.

### Список литературы

- 1. The global technology revolution: bio/ nano/ materials trends and their synergies with information technology by 2015 / Philip S. Anton, Richard Silberglitt, James Schneider. RAND. MR-1307. 2001.
  - 2. www/smalltimes.com.
- 3. Arnall A. H. Future Technologies, Todey's Choices. Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics // A technical, political and institutional map, of emerging technologies. July 2003.
- 4. Water purifier wins soldier design prize. MIT News Office.
  - 5. www.nanonewsnet.ru.
- 6. http://www.cnews.ru/newtop/index.shtml?2005/06/02/178771
- 7. Defense and Security Applications for Nanomaterials and Nanoparticles — Supplier Data by Strem Chemicals, Strem Chemicals.
- 8. Свидиненко Ю. Наносистемы: солдат будущего. Часть I: во что одеться. 2004.
- 9. Nanotechnologists demonstrate artificial muscles powered by highly energetic fuels // www.physorg.com/printnews.

# $\mathcal{Q}_{l}$ анотехнологии И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 537.533.2

**В.** С. Бормашов<sup>1</sup>, М. Ю. Лешуков<sup>1</sup>,

**Е. П. Шешин**<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.,

**В.** Д. Бланк<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.,

**С. Г. Буга**<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук, **Д. В. Батов**<sup>2</sup>, канд. техн. наук,

**Ю. Л. Альшевский**<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук,

1 Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк

# НОВЫЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ΑΒΤΟΚΑΤΟΔΟΒ ИЗ ΥΓΛΕΡΟΔ-АЗОТНЫХ НАНОВОЛОКОН

Предложен новый способ изготовления высокоэффективных автоэмиссионных катодов с пороговой напряженностью электрического поля, существенно меньшей, чем у автокатодов из многослойных углеродных нанотрубок и известных углерод-азотных наноматериалов. Метод основан на выращивании азотсодержащих углеродных нановолокон путем резистивного нагрева графита в атмосфере азота или азот-аргоновой газовой смеси высокого давления и их осаждения в рабочем объеме на специально подготовленную графитовую подложку.

# Введение

Одним из наиболее привлекательных применений углеродных наноструктур является электронная эмиссия. Из-за своих уникальных свойств углеродные нанотрубки и другие наноструктуры способны эмитировать электроны при низких электрических полях [1, 2]. В настоящее время уже существуют функциональные устройства с использованием автокатодов на основе углеродных наноматериалов [3, 4]. Несмотря на это постоянно ведется поиск альтернативных материалов, из которых наибольший интерес представляют азотсодержащие углеродные наноструктуры.

Применение углерод-азотных материалов в холодных катодах является перспективным в связи с тем, что при замещении атомов углерода атомами азота в графеновых слоях возникают дефекты структуры, облегчающие эмиссию электронов при приложении электрического поля [5, 6]. Кроме того, значительно увеличивается число эмиссионных центров и равномерность эмиссии, что позволяет достигать больших плотностей тока. При этом соответственно повышается яркость источников света и индикаторных приборов, собранных на основе таких холодных катодов.

Известен способ получения нановолоконного углерод-азотного материала для холодных катодов на основе плазменного газофазового химического осаждения [7, 8]. Однако концентрация азота в углеродных нановолокнах, полученных данным способом, не превышает 2 %. При такой концентрации азота плотность дефектов структуры в графеновых слоях не велика и не может привести к сильному искажению электронной плотности и, соответственно, существенному повышению эффективности эмиссии.

Так, например, в работе [7] для синтеза пленки из азотсодержащих нанотрубок совместно использовались методы химического осаждения из газовой фазы и микроконтактного нанесения катализатора. Однако стартовая и пороговая напряженности электрического поля, требуемые для получения плотности тока  $10~\text{HA/cm}^2$  и  $10~\text{MKA/cm}^2$  соответственно, для такого катода составили  $E_{\text{старт}} = 3.8~\text{В/мкм}$  и  $E_{\text{порог}} = 4.7~\text{В/мкм}$ . Это практически в 2 раза хуже средних значений для автокатодов из чистых углеродных наноматериалов [9, 10].

В ФГУ "ТИСНУМ" был разработан метод получения нановолоконного углерод-азотного материала для холодных катодов с использованием аппарата высокого газового давления (газостата) [11, 12]. Концентрация азота в углеродных нановолокнах, полученных данным методом, достигала 13 %. Тестовые испытания показали перспективность использования таких нановолокон в качестве материала для автокатодов большой площади [13].

Для изготовления автокатодов использовалась технология трафаретной печати. Суть этой технологии заключается в нанесении через сетку-трафарет пасты, состоящей из порошка углерод-азотных наноматериалов и органического связующего вещества, на проводящую подложку. Однако катоды, изготовленные данным способом, имели ряд недостатков, что сдерживало их применение в реальных устройствах функциональной электроники. Наиболее серьезной проблемой являлась низкая адгезия углерод-азотного материала к подложке, что приводило к отрыву нановолокон в процессе работы автокатода. Кроме того, использование дополнительных технологических операций, таких как измельчение, смешение со связующим, продавливание через трафаретную сетку, высокотемпературный отжиг, приводило к существенному искажению физико-химических свойств изначального материала, усложнению и удорожанию всего технологического процесса.

Был разработан метод изготовления автокатодов с помощью синтеза углерод-азотных нановолокон в аппарате высокого давления непосредственно на рабочей подложке, без использования промежуточных операций. Предлагаемый метод обеспечивает повышенную адгезию углерод-азотного материала и увеличение его стойкости в процессе эксплуатации автокатода.

### Методика синтеза автокатодов

В кооперации ФГУ "ТИСНУМ" и ГОУ ВПО "Московский физико-технический институт (ГУ)" была разработана новая технология изготовления автокатодов на основе углерод-азотных нановолокон с помощью аппарата высокого газового давления (газостата), описание которого приведено, например, в [12, 13].

Процесс изготовления автокатодов по данной технологии состоит из нескольких стадий. Вначале в высокотемпературной зоне газостата размещалась электропроводящая подложка из графита МГ-1 или МПГ-7, служащая основой автокатода. На следующей стадии осуществлялось испарение углерода из графитового нагревателя (графит МГ-1) путем непосредственного пропускания электрического тока в атмосфере азота либо смеси аргон/азот. Давление газа составляло 10-90 МПа в различных экспериментах. Процесс формирования активного слоя автокатодов в виде азот-углеродных наноструктур на подложке занимает от 3 до 15 мин, а рабочая температура может меняться от 1500 до 1650 °C. Более подробно методика эксперимента описана в [5, 12].

Для образования химических связей между подложкой и осаждаемым наноматериалом использовалась специальная методика. Исходную графитовую подложку пропитывали раствором ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  в течение нескольких часов. После этого она помещалась в рабочую зону газостата. Предполагается, что при высокой температуре происходит разложение органической соли с образованием каталитических частиц, на которых происходит рост наноструктур.

В зависимости от условий синтеза (давления газа, температуры, длительности процесса) возможны различные типы получаемых наноструктур на подложке [12]. При отработке технологического процесса были подобраны оптимальные параметры синтеза, которые позволили достичь максимальной концентрации азота в углеродном наноматериале с образованием одиночных межатомных азот-углеродных связей, благоприятных для эмиссии электронов [6]. Наиболее оптимальными являются следующие условия синтеза: давление рабочего газа 75 МПа, температура выше 1500 °С и длительность процесса 40 мин. При этом синтезируемые волокна имеют характерные размеры 100—150 нм в диаметре и до 100 мкм в длину.

Осажденный наноматериал на поверхности графитовой подложки исследовался на сканирующем (рис. 1) и просвечивающем электронных микроскопах, а также методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Широкая полоса поглощения в области основного пика 1100 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии в материале существенного числа одиночных азот-углеродных связей. Методом EELS (анализ спектров энергетических потерь электронов в электронном микроскопе высокого разрешения) проводился

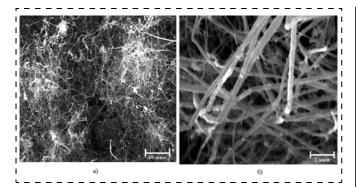


Рис. 1. Вид азот-углеродных нановолокон, осажденных на поверхность графита, в сканирующем электронном микроскопе. Размер области сканирования  $60 \times 60$  мкм (a) и  $12 \times 12$  мкм  $(\delta)$ 

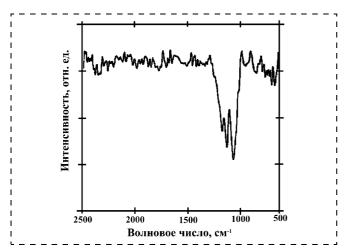


Рис. 2. ИК-спектр углерод-азотных нановолокон, осажденных на графитовую подложку

анализ элементного состава, и по амплитуде пика в области 405 эВ установлено содержание азота в полученных материалах до 13 %.

## Автоэмиссионные испытания

Все автоэмиссионные испытания проводились в вакуумной камере с использованием диодной конструкции. Изготовленные автокатоды приклеивались с помощью серебряной пасты на стеклянную пластину и отжигались в печи при 450 °С. Площадь автокатодов составляла 0,38 см². В качестве анода для контроля эмиссионных изображений использовался люминофорный экран. Расстояние между анодной и катодной пластинами фиксировалось с помощью стеклянных проставок (спейсеров).

Типичный вид вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных автокатодов при различном расстоянии между анодом и поверхностью графитовой подложки показан на рис. 3. Макроскопическое пороговое поле включения (плотность тока 10 мкА/см²) автокатодов составляет 1,1—1,2 В/мкм. Для получения плотности эмиссионного тока 1 мА/см² требуется электрическое поле 1,6—1,8 В/мкм. Полученные результаты показывают, что углерод-азотные нановолокна являются очень эффективными эмиттерами с пороговой на-

пряженностью электрического поля, существенно меньшей, чем у автокатодов на основе многослойных углеродных нанотрубок и других известных углерод-азотных наноматериалов [7-10].

Долговременные испытания проводились в режиме стабилизации тока в течение 70 ч. Ток фиксировался на уровне 250 мкА. При этом измерялась зависимость приложенного напряжения между анодом и катодом, необходимого для получения заданного уровня эмиссионного тока, от времени. Также периодически раз в 30 мин проводилось измерение ВАХ катода и эмиссионных изображений. Характерный вид долговременной наработки с фотографиями эмиссионных изображений на люминофорном экране в определенные моменты времени показан на рис. 4.

На рисунке видно, что в начале работы происходит тренировка автокатода, что приводит к снижению рабочих напряжений. Далее наблюдается медленная деградация, которая, скорее всего, обусловлена следующими факторами. На основе анализа динамики изменения ВАХ автокатода предпо-

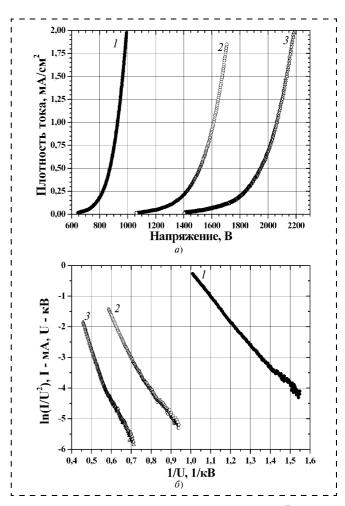


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (a) и кривые Фаулера— Нордгейма (б) для автокатодов, изготовленных путем осаждения углерод-азотных нановолокон на графитовую подложку. Данные получены при различных расстояниях между анодной пластиной и графитовой подложкой:

кривая 1-600 мкм; кривая 2-900 мкм; кривая 3-1200 мкм

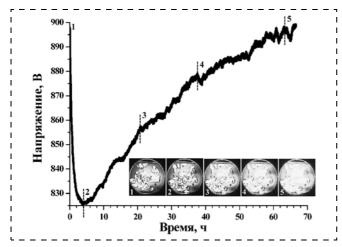


Рис. 4. Изменение рабочего напряжения вследствие деградации автокатода из углерод-азотных нановолокон в течение долговременной наработки. Эмиссионный ток зафиксирован на уровне 250 мкА, что соответствует плотности тока около 0,7 мА/см². Расстояние между анодной пластиной и графитовой подложкой равно 600 мкм. Показаны эмиссионные изображения в моменты времени, обозначенные цифрами

лагается, что в ходе работы происходит обгорание (разрушение) концов наиболее длинных нановолокон, что приводит к уменьшению геометрического фактора усиления поля, но при этом включаются в работу более короткие нановолокна, что способствует увеличению площади эмитирующей поверхности и повышению равномерности эмиссии.

С использованием методики экспресс-испытаний, описанной в [14], было оценено характерное время жизни автокатодов на основе углерод-азотных наноматериалов. Оно составило приблизительно 1200 ч, что выше, чем характерное время жизни для автокатода, изготовленного из такого же материала методом печати, примерно в 4 раза. Данное обстоятельство, скорее всего, обусловлено повышением адгезии углерод-азотного материала к подложке, так как при напряженности электрического поля вплоть до 4 В/мкм практически полностью отсутствовал массоперенос рабочего материала катода на анодную пластину. При этом для автокатодов, изготовленных из такого же материала методом печати, при поле, большим 2 В/мкм, углерод-азотные нановолокна отрываются от подложки, что приводит к быстрой деградации и последующему разрушению катодов. Данный результат может служить косвенным подтверждением нашего предположения о том, что использование раствора ферроцена способствует образованию сильной химической связи между подложкой и осаждаемым материалом.

# Заключение

В данной статье описан разработанный способ изготовления автоэмиссионных катодов из углерод-азотных нановолокон в аппарате высокого давления с пороговой напряженностью электриче-

ского поля, не превышающей 1,5 В/мкм. Данное значение существенно меньше, чем у катодов на основе многослойных углеродных нанотрубок и других углерод-азотных наноматериалов, для которых среднее значение порогового поля колеблется в диапазоне 3—4 В/мкм.

Разработанный способ изготовления автоэмиссионных катодов позволяет синтезировать углерод-азотные нановолокна в аппарате высокого давления непосредственно на рабочей подложке, без использования промежуточных операций. Данное обстоятельство позволяет упростить технологический цикл и понизить стоимость изготовления автокатода. При этом предварительная подготовка подложки обеспечивает повышенную адгезию углерод-азотного материала и его стойкость в процессе эксплуатации автоэмиссионного катода. В результате, использование разработанного способа вместо стандартной технологии трафаретной печати позволяет достичь более высоких плотностей эмиссионного тока, а также повысить стабильность работы и время жизни автокатода.

### Список литературы

- 1. **Saito Y., Uemura S.** Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 169—182.
- 2. Образцов А. Н., Волков А. П., Павловский И. Ю. Механизм холодной эмиссии электронов из углеродных материалов // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. Вып. 1. С. 56—60.
- 3. **Jang Y.-T., Lee Y.-H., Ju B.-K.** et al. Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube electron gun // Vacuum. 2003. Vol. 68. P. 79—85.
- 4. **Lee Y.-H., Jang Y.-T., Kim D.-H.** et al. Realization of gated field electron emitters for electrophotonic applications using carbon nanotube line emitters directly grown into submicrometer holes // Advanced Materials. 2001. Vol. 13. P. 479—482.
- 5. **Blank V. D., Polyakov E. V., Batov D. V.** et al. Formation of N-containig C-nanotubes and nanofibers by carbon resistive heating under high nitrogen pressure // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12. P. 864—869.
- 6. **Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M.** et al. Effect of carbon nitride bonding structure on electron field emission // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9. P. 1228—1235.
- 7. **Kurt R., Bonard J. M., Karimi A.** Structure and field emission properties of decorated C/N nanotubes tuned by diameter variations // Thin Solid Films 2001. Vol. 398. P. 193—198.
- 8. **Кудашов А. Г., Окотруб А. В., Юданов Н. Ф.** и др. Газофазный синтез азотосодержащих углеродных нанотруб и их электронные свойства // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 4. С. 626—629.
- 9. **Service R. F.** Nanotubes show image-display talent // Science. 1995. Vol. 270. P. 1119.
- 10. **Satyanarayana B. S., Robertson J., Milne W. I.** Low threshold field emission from nanoclustered carbon materials // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9. P. 1190—1195.
- 11. **Blank V. D., Polyakov E. V., Kulnitskiy B. A.** et al. Nanocarbons formed in a hot isostatic pressure apparatus // Thin Solid Films. 1999. Vol. 346. P. 86—92.
- 12. **Blank V. D., Gorlova I. G., Hutchison J. L.** et al. The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 1217—1240.
- 13. Blank V. D., Batov D. V., Buga S. G. et al. Formation of C-N nanofibers in high isostatic pressure apparatus and their field emission properties. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Applied Diamond Conference // 3rd Frontier Carbon Technology Join Conference (ADC/FCT 2003), Tsukuba, Japan. 2003. P. 350.
- 14. **Bormashov V. S., Nikolski N. N., Baturin A. S., Sheshin E. P.** Prediction of field emitter cathode lifetime based on measurement of I—V curves // Applied Surface Science. 2003. Vol. 215. P. 178—184.

**О. М. Канунникова**, канд. физ.-мат. наук, **С. Ф. Ломаева**, канд. физ.-мат. наук, Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

# СТРОЕНИЕ ТОНКИХ СИЛИКАТНЫХ ПЛЕНОК: РФЭС И АСМ АНАЛИЗ

Морфология поверхности и структура тонких силикатных пленок, полученных методами ионного распыления и золь-гель, исследована методами РФЭС и АСМ. На основании анализа рентгеноэлектронных спектров сделан вывод о том, что структура пленок отличается от структуры массивного силикатного стекла повышенным содержанием малочленных кремнийкислородных структур. Доля этих структур растет с увеличением толщины напыленных пленок. Обсуждается изменение морфологии поверхности и строения напыленных пленок в зависимости от толщины.

Круг применения тонких силикатных пленок в настоящее время стал необычайно широк: в микроэлектронике — для пассивации поверхности; в качестве отражающих и защитных оптических покрытий; как компоненты различных устройств техники связи и вычислительной техники; в качестве защитных покрытий сталей и сплавов от окисления и кислотной коррозии [1]. Эксплуатационные свойства устройств на основе силикатных пленок определяются их составом, толщиной, морфологией поверхности и структурой.

Основной структурной единицей силикатных стекол являются тетраэдры  $[SiO_4]$ , которые увязаны между собой в циклы (кольца) и цепочки разного размера, различающиеся межатомными расстояниями Si-O и углами связи Si-O-Si [1, 2]: для многочленных структур характерны большие углы связи и меньшие межатомные расстояния [2]. Соотношение малочленных и многочленных структур определяет такие физико-химические свойства силикатных стекол и пленок, как плотность, твердость, механическая прочность, температура размягчения, коэффициент преломления, газопроницаемость [3, 4]. Кроме кремния и кислорода в составе силикатных пленок могут присутствовать загрязняющие примеси (ОН-группы, углеводороды и пр.), оказывающие влияние на свойства пленок [5]. Природа и количество примесей зависят от методов получения пленок.

В данной работе исследованы состав и строение силикатных пленок, изготовленных методами ионного распыления и золь-гель.

# Объекты и методики исследования

Объектами исследования являлись нелегированные силикатные пленки, полученные методами ионного распыления и золь-гель.

Методом ионного распыления силикатные пленки получены в вакуумной камере (остаточный вакуум  $10^{-8}$  мм рт. ст.) катодным распылением кремния в кислороде. В качестве подложек использованы сталь и медь. Подложки полировались и очищались нагревом в вакуумной камере при температуре 250 °C. В состав стальной подложки входили: Fe — 88,4 ат. %; Cr — 9,5 ат. %; Al — 1,7 ат. %; Ti — 0,4 ат. %.

Золь-гель методом пленки получены из тетраэтоксисилана. После осаждения пленок на подложку полированного монокристаллического кремния проводилась термообработка в атмосфере азота при t = 450 °C.

Морфология поверхности пленок исследована методом атомносиловой микроскопии на микроскопе Solver P-47 в полуконтактном режиме на воздухе с использованием кремниевых зондов

фирмы NT-MDT. Исследование поверхности в режиме "фазового контраста" позволяет выявить контраст деталей поверхностной структуры пленок, связанной с локальными различиями поверхностной адгезии и вязкоупругости. Поскольку эти характеристики связаны с различием состава локальных областей, исследования в этом режиме позволяют оценивать однородность исследуемой поверхности по составу.

Химический состав и строение силикатных пленок исследованы методом рентгеноэлектронной спектроскопии на спектрометре 9C-2401. Спектры возбуждались  $MgK\alpha$ -излучением. Математическая обработка спектров проводилась по методике, описанной в работе [6].

Методика рентгеноэлектронных исследований традиционно используется для анализа химического состава тонких поверхностных слоев материалов, однако, систематизация накопленного экспериментального материала позволила выявить корреляции между атомным строением материалов и положением линий компонентов в рентгеноэлектронных спектрах:

- 1. Положение O1s-линии коррелирует со значением межатомного расстояния кислород — элемент в оксидах и кислородсодержащих соединениях — изменение расстояния на 0,01 нм смещает линию O1s на 0,8 эВ [2].
- 2. Положение Si2*p*-линии коррелирует со значением угла связи Si—O—Si, которое, в свою очередь, коррелирует с составом кремнийкислородных структурных единиц в силикатных стеклах [3].
- 3. Значения угла Si—O—Si и межатомного расстояния Si—O изменяются согласованно: увеличение угла сопровождается уменьшением межатомного расстояния. Уменьшение числа атомов кремния в кремнийкислородной структуре на один атом сопровождается уменьшением угла на 4...6° и увеличением межатомного расстояния Si—O, т. е. следует ожидать смещения соответствующей компоненты в Si2p-спектре в

сторону меньших энергий связи на 0.5...0.8 эВ и смещения O1s спектра в сторону меньших энергий связи [2].

Ранее [9] мы использовали эти корреляции для анализа спектров стеклообразного и кристаллического (α) кварца. Было показано, что составляющие O1s спектра с энергией связи 532,4 эВ и Si2*p*-спектра с энергией связи 102,3 эВ могут быть приписаны связям Si-O и углам Si-O-Si в 3-, 4-членных кремнийкислородных циклах, а высокоэнергетические составляющие этих спектров (533,2 и 103,2 эВ) - 5-, 6-членным циклам. Количество малочленных и многочленных кремнийкислородных структур определено по соотношению площадей соответствующих составляющих в O1s и Si2p спектрах. Доля малочленных циклов составляет 25 и 13 % для стеклообразного и кристаллического кварца, соответственно. Эти оценки согласуются с теоретическими, приведенными в работе [4].

Толщина анализируемого методом рентгеноэлектронной спектроскопии слоя составляет 5...7 нм. Поэтому в данной работе мы использовали описанные выше корреляции для исследования строения тонких силикатных пленок, анализ строения которых прямыми структурными методами затруднителен.

# Результаты и обсуждение

Методом ионного распыления силикатные пленки наносились на стальные подложки. Высота шероховатостей на поверхности подложек составляла около 20 нм. Напыление пленок приводит к сглаживанию поверхности. АСМ-изображения пленок SiO<sub>2</sub> толщиной 50 и 100 нм приведены на рис. 1, 2. Видно, что рост пленки начинался с образования первичных зародышей сферической формы, которые равномерно располагались по поверхности. Сплошная пленка образуется при достижении толщины 100 нм. С увеличением толщины пленки от 50 до 100 нм число зародышей на поверхности увеличивается

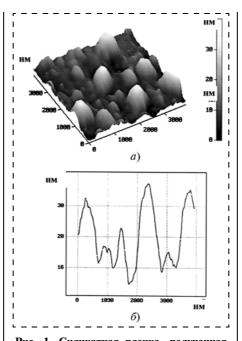


Рис. 1. Силикатная пленка, полученная ионным распылением, толщина 50 нм: a — топография поверхности;  $\delta$  — профиль сечения

 $\sim 100$  до  $\sim 600$  на участке площадью  $1 \times 1$  мкм). Радиус их уменьшается. Увеличивается число зародышей с малой высотой. Важно отметить, что уменьшается также диапазон их размеров (табл. 1).

Такое изменение размеров поверхностных структур наблюдается в том случае, если доминирующим процессом при формировании пленок является процесс испарения-конденсации, а не поверхностная диффузия.

В табл. 2 приведены параметры рентгеноэлектронных Si2p и Ols-спектров пленок различной толщины. Составляющие Si2*p*-спектра с энергией связи 103,2 эВ соответствуют 5-, 6-членным циклам, доминирующим в структуре массивного силикатного стекла, а составляющие с энергией связи 102,2 эВ соответствуют малочленным (3-, 4-членным) структурам с меньшими углами связи. Малоинтенсивная составляющая 104,1 эВ в Si2p-спектре пленки толщиной 100 нм свидетельствует о присутствии соединений типа Н<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и формировании некоторого количества многочленных (7-, 8-членных) кремнийкислородных анионов с большими углами связи. Относительная интенсивность этой составляющей в спектрах растет с уменьшением толщины пленок.

В Si2*p*-спектрах пленок толщиной 50 нм и менее на стальных подложках появляются составляющие с энергией связи 99,2 эВ, характерной для чистого кремния и силицидов металлов, и возрастает вклад составляющей с

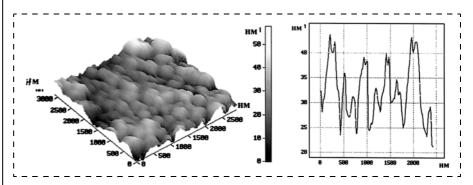


Рис. 2. Силикатная пленка, полученная ионным распылением, толщина 100 нм: a — топография поверхности;  $\delta$  — профиль сечения

Таблица 1 Изменение размеров зародышей с увеличением толщины силикатной пленки, полученной ионным распылением

Толщина пленки, нм	Высота зародышей, нм		Диаметр, нм	Число зародышей на 1 мм <sup>2</sup>
50	0,81,0 1,72,0 ~3,0	25 % 50 % 25 %	30100	~100
100	0,81,0 1,51,7	65 % 35 %	420	~600

Таблица 2 Параметры Si2p и O1s-спектров тонких пленок стеклообразного кварца на металлических подложках

Толщина	Si2p		O1s		O1 <i>s</i>		
пленки, нм (подложка)	$E_{\scriptscriptstyle { m CB}}$ компонентов, эВ	Отн. сод., %	$E_{_{\mathrm{CB}}}$ компонентов, эВ	Отн. сод., %	O/Si		
300 (сталь)	102,4 103,2	64,6 35,4	531,8 532,3 533,1	8,1 69,0 22,5	1,96		
100 (сталь)	102,2 103,2 104,1	50,3 41,0 8,7	531,4 532,3 533,1	16,2 52,5 31,2	1,96		
50 (сталь)	99,3 101,3 102,4 103,2 104,1	6,8 14,9 16,6 24,4 37,2	530,4 531,5 532,3 533,1 534,4	5,3 20,3 40,0 30,0 4,1	1,94		
20 (медь)	101,1 102,3 103,2 104,2	6,4 25,2 55,8 12,5	530,2 531,1 532,2 533,2 534,3	3,4 9,6 34,5 42,0 10,5	1,94		
Золь-гель пленка 10	102,2 103,4 104,6	17 63 20	531,0 532,1 534,2	6,2 50,0 40,0 3,8	2,0		

энергией связи 104,2 эВ. В этих пленках согласно АСМ исследованиям наблюдались несплошности и поэтому заметный вклад в спектры этих пленок дают соединения, образовавшиеся на границе раздела пленка — подложка. Титан и алюминий, входящие в состав стальной подложки, относятся к числу металлов, свободная энергия образования оксидов которых меньше, чем у  $SiO_2$ , и они могут непосредственно восстанавливать диоксид кремния с образованием чистого кремния, силицидов и оксидов металлов [13]. Пики с энергией связи  $101.2 \pm 0.1$  эВ относятся к кремнию в составе силикатов металлов [7].

Таким образом, можно заключить, что в силикатных пленках, по сравнению с массивным силикатным стеклом, повышено содержание малочленных кремний-кислородных структур. Этот результат согласуется с результатами исследования таких пленок методом ИК-спектроскопии [14].

С увеличением толщины пленок относительное содержание малочленных кремнийкислородных структур растет (рис. 3).

Монокристаллический полированный кварц, использован в качестве подложки для золь-гель силикатных пленок. Шероховатость поверхности подложки составляла не более 1 нм.

Нелегированная силикатная пленка имеет пористую структуру с размером пор 30—100 нм

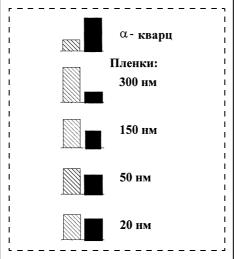


Рис. 3. Соотношение малочленных и многочленных кремнийкислородных структур в стеклообразном кварце и тонких силикатных пленках, полученных ионным распылением:

 — многочленные (5, 6) кремнийкислородные структуры; 
 — малочленные (3, 4) кремнийкислородные структуры

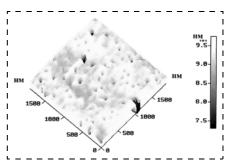


Рис. 4. Топография поверхности нелегированной силикатной пленки

(рис. 4). Суммарная площадь пор составляет порядка 30 % от общей площади пленки.

Из результатов рентгеноэлектронного анализа кроме Si и O в составе пленки присутствуют углерод (6 ат. %) и азот (не более 1 ат. %) (см. табл. 1). Углерод входит в состав углеводородов  $(E_{cr}C1s = 285 \ \text{эВ})$ , кремнийорганических структур типа Si- $(CH_3)$ —O  $(E_{CB}O1s = 533,1 \text{ 9B}, E_{CB}S12p = 102,2 \text{ 9B}, E_{CB}C1s =$ 284,8 эВ). Кремний входит в состав кремнийкислородных структур (малочленных с  $E_{cr}$ Si2p == 102,2 эВ и многочленных с  $E_{\rm CB}{
m Si}2p=103,4$  эВ). Атомы кремния с  $E_{\rm CB}{
m Si}2p=104,6$  эВ и атомы кислорода с  $E_{\rm cB}{\rm O1}s = 534,2~{\rm 3B}$ входят в состав соединений типа H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Основные параметры Si2p и O1s спектров пленок привелены в табл. 2.

## Заключение

В тонких силикатных пленках по сравнению с массивным силикатным стеклом повышено содержание малочленных кремнийкислородных структур.

С увеличением толщины напыленных пленок относительное содержание малочленных кремнийкислородных структур растет.

Топография поверхности пленок зависит от топографии подложки и не зависит от кремний-кислородной структуры пленок.

Работа поддержана грантом РФФИ 04-03-96015.

# Список литературы

1. **Стекло** и керамика-ХХІ. Перспективы развития. СПб.: Янус, 2001. 303 с.

- 2. **Либау Ф.** Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 416 с.
- 3. **Anand Agarwal, Minory Tomozawa.** Correlation of silica glass properties with the infrared spectra // J. Non-Cryst. Solids. 1997. N 209. P. 166—174.
- 5. Повстугар В. И., Шаков А. А., Михайлова С. С. и др. Разложение сложных рентгеноэлектронных спектров с помо-
- щью быстрого дискретного преобразования Фурье с улучшенной процедурой сходимости решения. Оценка применимости // Журнал аналит. химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 795—799.
- 6. **Нефедов В. И.** Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 255 с.
- 7. **Newton M. D.** Theoretical probes of bonding in the siloxil group // Structure and bonding in crystal. V. 1. New York: Acad. press, 1988. P. 175—193.
- 8. **Канунникова О. М., Гончаров О. Ю., Киммель А. В.** Исследование наноструктурных группировок в структуре свинцово-силикатных стекол: рентгеноэлектрон-
- ный анализ, моделирование методами термодинамики и молекулярной динамики // Материалы Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры" (Пленки—2005), 22—26 ноября 2005 г., г. Москва.
- 9. **Канунникова О. М., Ломаева С. Ф., Муравьев А. Е., Михайлова С. С.** Строение тонких силикатных пленок, полученных методами золь-гель и ионного распыления // Материалы Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры" (Пленки—2005), 22—26 ноября 2005 г., г. Москва

# Элементы МНСТ

УДК 531.383-11:531.714.7

**Д. Г. Грязин**, д-р техн. наук, **Ю. В. Шадрин**, канд. техн. наук, ФГУП ЦНИИ "Электроприбор", г. Санкт-Петербург

# НОРМИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ ГИРОСКОПОВ

Рассматриваются особенности работы микромеханических гироскопов, обоснована необходимость нормирования их параметров. Для формирования состава нормируемых характеристик предложены некоторые термины и даны их определения. Оценивается целесообразность использования некоторых параметров в качестве основных и дополнительных.

# Введение

Одной из актуальных задач развития современной микросистемной техники (МСТ) является определение терминов в этой области, способствующих нормированию характеристик изделий. Решению этой задачи посвящено множество публикаций, появившихся в последние годы [1, 2, 3 и др.]. В связи с тем, что дискуссия в нашей стране по этому вопросу не закрыта, продолжают отсутствовать и законодательные документы (РД или ГОСТы) в части терминов по МСТ. Ситуация осложняется и тем, что отдельные производители микросистем и их чувствительных элементов нормируют те параметры своих изделий, которые характеризуют их исключительно с положительной стороны. Указанная несогласованность уже привела к замешательству со стороны заказчиков и пользователей соответствующих изделий. Среди всего многообразия изделий МСТ, в связи с применением микроэлектронных технологий обработки кремния для создания механических изделий, следует выделить группу датчиков для измерения параметров движения объектов — микрогироскопов и микроакселерометров.

Несмотря на растущую потребность в таких изделиях ситуация с их производством также характеризуется рядом нерешенных проблем, требующих продолжения научных исследований. Проблемы эти обусловлены тем, что большинство микромеханических изделий имеет значительный разброс характеристик и аттестуется по фактически достигнутым показателям. При этом результаты расчетов на стадии проектирования изделий не всегда позволяют судить о разбросе их параметров. Таким образом, можно сказать об опережающем характере технологического обеспечения производства таких микродатчиков по отношению к уровню теоретического и расчетного аппарата. В связи с этим разработчики микросистем вынуждены приспосабливаться к предлагаемому на рынке ассортименту микромеханических датчиков и при необходимости самостоятельно определять интересующие их характеристики изделий, что существенно усложняет проектирование. Указанная ситуация отмечалась еще в 1998 г. [4] и с тех пор в нашей стране не изменилась.

В европейских странах и США технические затруднения, связанные с однозначным пониманием терминов и разработкой номенклатуры нормируемых характеристик микромеханических гироскопов и акселерометров, закончились после принятия стандартов IEEE [5, 6]. Отметим, что в отличие от гироскопов, терминология и номенклатура характеристик традиционных, не микромеханических акселерометров сформировалась в нашей стране ранее и определена ГОСТ 18955—73. Особенности же гироскопической техники ранее не позволили сфор-

мировать подобный стандарт, а появление микромеханических изделий только усугубило ситуацию.

# Особенности гироскопических микромеханических приборов

Особенности применяемой поверхностной технологии, включающей литографию, осаждение, травление позволяют изготовить датчики угловых скоростей (гироскопы) с массой ротора в доли граммов и габаритными размерами в единицы миллиметров, их себестоимость составляет десятки долларов на одну ось измерений. Изделия не разрушаются при ударных воздействиях до 105 g, при этом работают в диапазоне температур от -40 до +85 °C с достаточной точностью. Погрешности современных гироскопов находятся на уровне 10-1000 °/ч, а механическая часть датчиков полностью интегрируется с сервисной электроникой и позволяет создавать сборки на одном чипе объемом до  $10 \text{ см}^3$  и энергопотреблением до 1 BT.

К числу важнейших особенностей работы микромеханических гироскопов (ММГ) следует отнести изменение их коэффициента преобразования от пуска к пуску (этот коэффициент в гироскопии часто называют масштабным коэффициентом), представляющего собой, по сути, мультипликативную составляющую погрешности, а также наличие знакопеременного дрейфа в результатах измерений и его чувствительность к температуре и ускорению силы тяжести. Кроме того, результаты измерений отягощены случайным шумом электронного и механического компонентов датчика. При этом, учитывая малые перемещения чувствительных масс и ограниченные по точности характеристики преобразующих эти перемещения датчиков, отношение сигнал/шум у микромеханических приборов является сравнительно низким.

Наличие подвижных элементов в конструкции ММГ определяет чувствительность их упругого подвеса к линейным и угловым вибрациям, а также к ударным воздействиям.

Указанные особенности делают затруднительным определение для ММГ некоторых общепринятых для измерительных преобразователей характеристик, например, порога чувствительности в его классической трактовке, и обусловливают необходимость разработки их номенклатуры не в полном соответствии с РМГ 29-99, определяющем сегодня термины и определения в области метрологии.

# Некоторые термины и определения

Для формирования состава нормируемых характеристик ММГ сформулируем некоторые термины.

1. Время готовности — интервал между моментом включения питания и моментом достижения выходным сигналом уровня  $U_{\rm out}$  с отклонением  $\pm 10$  %, где  $U_{\rm out} = K_{\rm II}/\Omega$ , где  $K_{\rm II}$  — коэффициент преобразования;  $\Omega$  — скорость вращения.

- 2. Коэффициент преобразования (КП) коэффициент пропорциональности между скоростью вращения гироскопа вокруг его оси чувствительности и выходным напряжением.
- 3. Нестабильность коэффициента преобразования при постоянной температуре среднее квадратическое отклонение (СКО), вычисленное по определенному числу значений КП, измеренным при изменении окружающей температуры не более  $\pm$  1 °C и средним значением температуры в диапазоне  $\pm$  2 5 °C.
- 4. *Нелинейность градуировочной характеристики* максимальное отклонение градуировочной характеристики от ее среднего значения во всем диапазоне измерений.
- 5. Диапазон измерений область значений угловой скорости вращения гироскопа относительно оси его чувствительности, в пределах которой нормированы допускаемые пределы погрешности гироскопа.
- 6. Смещение нуля систематическая составляющая выходного сигнала гироскопа при отсутствии вращения.
- 7. Нестабильность смещения нуля СКО, вычисленное по определенному числу значений выходного сигнала неподвижного гироскопа с осреднением в заданном интервале времени каждого отсчета при изменении окружающей температуры не более  $\pm$  1 °C и средним значением температуры в диапазоне  $\pm$ 23  $\pm$ 5 °C.
- 8. Спектральная плотность шумовой составляющей выходного сигнала  $\sqrt{1/T}$  CKO, где CKO вычислено по определенному числу значений выходного сигнала гироскопа при времени усреднения каждого отсчета T секунд.
- 9. *Рабочий диапазон частот* диапазон частот изменения угловой скорости, при которой динамическая погрешность не превышает указанной величины.
- 10. Диапазон рабочих температур— температурный диапазон, в котором параметры гироскопа укладываются в значения, определенные техническими требованиями.
- 11. Предельные параметры вибрации СКО и диапазон частот линейной вибрации, в котором параметры гироскопа укладываются в значения, определенные техническими требованиями.
- 12. Погрешность коэффициента преобразования от пуска к пуску СКО указанного коэффициента, определенное при заданном числе включений гироскопа.
- 13. Чувствительность коэффициента преобразования к температуре температурная зависимость КП.
- 14. Чувствительность коэффициента преобразования к линейным ускорениям (вибрации) зависимость коэффициента преобразования от СКО и диапазона частот линейной вибрации.

15. *Дрейф показаний* — изменение показаний во времени, обусловленное изменением влияющих величин.

Следует отметить, что дрейф показаний может оцениваться как совокупность отдельных составляющих, определяемых с использованием вариации Алана или спектральных характеристик. При этом указанные составляющие могут носить как случайный, так и систематический характер. Для принятия оптимальных технических решений при использовании ММГ целесообразно отдельно нормировать значения случайного и систематического дрейфа от различных влияющих факторов. Под влияющими величинами понимаются только воздействия, приводящие к дополнительным погрешностям измерений.

# Состав параметров, предлагаемых к нормированию для микромеханических гироскопов

Представленные соображения позволяют выделить основные и дополнительные характеристики ММГ, которые целесообразно нормировать в регламентирующих документах и технических условиях на эти изделия. С целью сопоставления приведем также аналогичные термины в английской транскрипции.

# Основные параметры:

- время готовности (*Turn on Time*);
- коэффициент преобразования (Scale Factor);
- нестабильность коэффициента преобразования при постоянной температуре (*Scale Factor Stability Error*);
- нелинейность градуировочной характеристики (Scale Factor Linearity Error);
- диапазон измерений (*Input Rate Limits*);
- смещение нуля (*Bias*);
- спектральная плотность шумовой составляющей выходного сигнала (Noise Power Spectral Density);
- рабочий диапазон частот (*Band Weight*);
- диапазон рабочих температур (*Temperature Range*);
- предельные параметры вибрации (Vibration range);
- напряжение питания (Operating Voltage Range). Дополнительные параметры:
- погрешность КП от пуска к пуску (Scale Factor Repeatability Error);
- чувствительность КП к температуре (Scale Factor Temperature Sensitivity);
- чувствительность КП к линейным ускорениям (вибрации);

- температурный дрейф (Temperature Sensitive Drift);
- дрейф от линейных ускорений (вибрации) (*Linear Acceleration Sensitive Drift*);
- случайные помехи и помехи измерения (Random and Measurement Noise).

Указанные характеристики могут дополняться в связи с особенностями работы изделий по желанию изготовителя или заказчика.

### Заключение

Предложенные термины, их определения и перечень параметров, безусловно, не отражают всей полноты нормируемых характеристик гироскопических датчиков различных типов. Номенклатура параметров может быть расширена в зависимости от конструкции конкретных датчиков, определяющей их характеристики. Однако представляется, что основные из них останутся неизменными. Отметим, что введение такого термина как порог чувствительности также возможно, несмотря на то, что его значение может зависеть от уровня шумов и частотного диапазона измеряемых угловых скоростей, задаваемых выходными фильтрами. Выход из ситуации видится в нормировании условий, при которых определяется порог чувствительности. Указанный перечень параметров может быть использован при разработке технических условий на ММГ и иных регламентирующих документов.

Авторы выражают большую благодарность д-ру техн. наук, проф. Скалону А. И. за его ценные советы, позволившие существенно улучшить материалы статьи.

# Список литературы

- 1. Мальцев П. П., Кузин А. Ю., Телец В. А. О терминах в микросистемной технике // Микросистемная техника. 2002. № 10.
- 2. **Мальцев П. П.** О терминологии в области микро- и наносистемной техники // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 9.
- 3. Вернер В. Д. К терминологии в микросистемной технике // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 9.
- 4. **Филонов О. М., Плотянская М. А., Невейкин М. Е., Киршина И. А.** Размерные факторы и их влияние на метрологические характеристики и эксплуатационную надежность микромеханических датчиков параметров абсолютных линейного и вращательных движений // Оборонная техника. 1998. № 6—7.
- 5. **1431-2004 IEEE** Standard Specification Format Guide and Test Procedure for Coriolis Vibratory Gyros.
- 6. **P1293/D23 IEEE** Standard Specification Format Guide Test Procedure for Linear, Single-Axis, Nongiroscopic Accelerometers.

**И. А. Аверин**, канд. физ.-мат. наук, доц., **Р. М. Печерская**, д-р техн. наук, проф., Пензенский государственный университет

# КОНТРОЛИРУЕМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Представлены качественные и количественные закономерности управления эксплуатационными характеристиками чувствительных элементов на базе тонкопленочных резисторов посредством технологических режимов синтеза для метода термического испарения в вакууме и дозированного облучения рентгеновскими лучами.

# Введение

Чувствительные элементы преобразователей информации представляют собой тонкопленочные резисторы на основе хромоникелевых сплавов переменного состава, сформированные методом термического испарения в вакууме. Для их получения используется исходная загрузка  $Ni_{0,8}Cr_{0,2}$  либо X20H75Ю. Электрические контакты к резистивным пленкам из In, Al, Cu напылялись либо непосредственно на поверхность пленки, либо на предварительно нанесенный подслой из V, Cr, Ni. Контакты толщиной от 0,05 до 0,5 мкм формировались методом термического испарения.

Тонкопленочные резисторы облучались на установке рентгеновского флуоресцентного анализа ФРА-20Р с использованием жесткого рентгеновского излучения от трубки с вольфрамовым анодом. Действие рентгеновских лучей оценивалось

по значению поглощенной дозы D, которое задавалось в диапазоне от  $1 \cdot 10^7$  до  $2 \cdot 10^{11}$  Дж/кг [1].

# Результаты и их обсуждение

Временную зависимость сопротивления пленочных резисторов можно разделить на две характерные области. Резкому росту сопротивления соответствует область I, а слабому возрастанию или стабилизации сопротивления во времени отвечает область II. Для характеристики первой области выбираем время  $\tau$ , определяющее ее протяженность и крутизну изменения R = f(t), а второй — величину  $\Delta R$ , ответственную за интервал изменения сопротивления в данной области [2].

Рост сопротивления пленочных резисторов в процессе эксплуатации связан с самоокислением поверхности пленки, о чем свидетельствуют данные, приведенные [3, 4] применительно к пленкам из кремния и оксида цинка.

Представим изменения сопротивления пленочных резисторов с различными материалами электрических контактов в процессе эксплуатации в виде уравнения, где два слагаемых: первое слагаемое соответствует сопротивлению пленочного резистора сразу после напыления  $R^0$ , а второе слагаемое — изменению сопротивления за время эксплуатации t [5]. В аналитическом виде данное уравнение записывается следующим образом:

$$R = R^0 + \frac{\Delta R}{\exp\left(\frac{\tau}{t}\right)}.$$
 (1)

Значения величин  $\tau$ ,  $\Delta R$  выбирают исходя из максимального совпадения экспериментальных значений сопротивления и рассчитанных по уравнению (1). Сопротивление  $R^0$  задается технологическими режимами синтеза пленок: температурами испарения исходной загрузки  $T_{\rm исп}$ , подложки  $T_{\rm п}$  и определяется уравнением вида

$$R^{0}(T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) = \frac{[\rho_{\text{Ni}} x_{\text{Ni}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) \gamma_{\text{Ni}}^{\Pi \Pi} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) + \rho_{\text{Cr}} x_{\text{Cr}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) \gamma_{\text{Cr}}^{\Pi \Pi} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi})] b}{a V_{\text{K}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) t_{\text{Ham}}},$$
(2)

где a, b — соответственно ширина и длина пленочного резистора;  $\rho_{\rm Ni}, \, \rho_{\rm Cr}$  — соответственно удельное сопротивление никеля и хрома;  $\gamma_{\rm Ni}, \, \gamma_{\rm Cr}$  — коэффициент активности никеля и хрома в твердой фазе соответственно. Толщина пленок определяется условиями синтеза и задается в виде произведения  $V_{\rm K}(T_{\rm ucn}, \, T_{\rm n})t_{\rm han}$ , где  $V_{\rm K}$  — скорость конденсации пленок;  $t_{\rm han}$  — время напыления резистивной пленки.

Для нахождения зависимостей  $\tau$ ,  $\Delta R$  от технологических режимов синтеза исследовано около 100 образцов пленочных резисторов, синтезированных при различных условиях синтеза из ис-

ходной загрузки  $\operatorname{Ni}_x\operatorname{Cr}_{1-x}$  состава x=0,8. Установлено, что зависимости данного вида являются функциями состава пленочных резисторов, задаваемого температурами испарения исходной загрузки и подложки. Так, например, зависимость  $\Delta R$  от состава пленок по хрому аппроксимируется уравнением вида

$$\Delta R(T_{\text{MCH}}, T_{\Pi}) = A_{\Delta R} x_{\text{Cr}}^{7} (T_{\text{MCH}}, T_{\Pi}), \tag{3}$$

где  $A_{\Delta R}=1,1\cdot 10^6$  [Ом/(мол. доли) $^7$ ] — коэффициент пропорциональности [5].

Увеличение содержания хрома в пленочных резисторах от 0.1 до 0.26 вызывает рост величины  $\Delta R$ 

почти на три порядка. Это означает, что состав пленок является доминирующим фактором, определяющим стабильность выходных параметров резисторов во времени, следовательно, выходные параметры резисторов можно задавать на стадии синтеза пленки за счет выбора технологических режимов получения.

Зависимость т пленочных резисторов от состава и технологических режимов синтеза выражается зависимостью вида

$$\tau(T_{\text{UCII}}, T_{\Pi}) = A_{\tau} x_{\text{Cr}}^{-1,3}(T_{\text{UCII}}, T_{\Pi}), \tag{4}$$

где  $A_{\tau} = 38~880~[\text{с}\cdot(\text{мол. доли})^{1,3}]$  — коэффициент пропорциональности [5].

При высоких температурах испарения, близких к 1600 K, формируются пленочные резисторы, характеризующиеся максимальным значением т. Зависимость протяженности области резкого возрастания сопротивления от температуры подложки при фиксированной температуре испарения исходной загрузки проходит через максимум функ-

ции, которому соответствуют  $T_{\rm II}=(550\div575)~{\rm K}$  для различных значений температуры испарения исходной загрузки. В данных условиях формируются пленки с минимальной концентрацией точечных дефектов, что обусловливает низкое значение коэффициента диффузии кислорода. При низких температурах испарения исходной загрузки, а также температурах подложки, близких к 500 или 600 K, образуются пленки с повышенной концентрацией точечных дефектов, что усиливает окислительные процессы и обеспечивает низкие значения времени  $\tau$ .

Таким образом, варьируя температурами подложки и испарения исходной загрузки можно управлять параметрами, определяющими поведение сопротивления пленочных резисторов в процессе эксплуатации [4, 5].

Подставляя выражения (2), (3) и (4) в (1), получим уравнение, характеризующее изменения сопротивления пленочных резисторов на основе хромоникелевых сплавов переменных состава и толщины [5]:

$$R(T_{\text{исп}}, T_{\Pi}, t_{\text{Han}}, t) = \frac{\left[\rho_{\text{Ni}} x_{\text{Ni}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) \gamma_{\text{Ni}}^{\Pi,\Pi} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) + \rho_{\text{Cr}} x_{\text{Cr}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) \gamma_{\text{Cr}}^{\Pi,\Pi} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi})\right] b}{a V_{\text{K}} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi}) t_{\text{Han}}} + \frac{A_{\Delta R} x_{\text{Cr}}^{7} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi})}{\exp\left(\frac{A_{\tau} x_{\text{Cr}}^{-1,3} (T_{\text{исп}}, T_{\Pi})}{t}\right)}.$$
(5)

Количественно временная стабильность сопротивления пленочного резистора оценивается коэффициентом старения сопротивления  $K_{\rm cr}$  [6]:

$$K_{\rm CT} = \frac{\delta R 100 \%}{R \Lambda t} \,, \tag{6}$$

где  $\delta R$  — интервал изменения сопротивления пленочного резистора за период времени  $\Delta t$ .

На рис. 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения коэффициента старения  $K_{\rm cr}$ сопротивления пленочных резисторов, сформированных при различных технологических режимах. Видно, что функции проходят через максимум, которому соответствуют 4—5 суток эксплуатации. В течение 120 суток коэффициент старения сопротивления изменяется в 10—15 раз для указанных режимов синтеза. При длительной эксплуатации пленочных резисторов  $K_{\rm cT}$  приобретает постоянные значения, при этом зависимости для пленочных резисторов, сформированных при различных технологических режимах, сближаются. Графики на рис. 1 показывают значительное влияние технологических режимов на коэффициент старения сопротивления и ход зависимости  $K_{\rm cr} = f(t)$ . При низких температурах испарения исходной загрузки

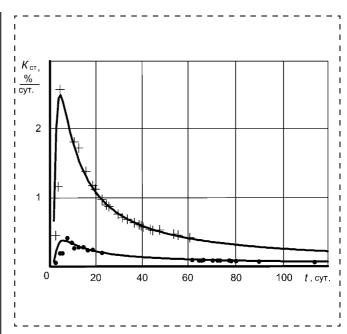


Рис. 1. Зависимости коэффициента старения сопротивления пленочных резисторов, полученных при различных режимах синтеза, от времени эксплуатации:

• —  $T_{\rm исп}=1530~{\rm K},~T_{\rm \Pi}=540~{\rm K},~t_{\rm нап}=165~{\rm c},$  электрические контакты из Al; + —  $T_{\rm исп}=1480~{\rm K},~T_{\rm \Pi}=550~{\rm K},~t_{\rm нап}=400~{\rm c},$  электрические контакты из Cu; — — расчет по уравнению (6) с учетом (5)

формируются пленочные резисторы с максимальными значениями коэффициента старения сопротивления, и его стабилизация наступает при длительных периодах эксплуатации. Так например, для пленочных резисторов, полученных при  $T_{\text{исп}} =$ = 1530 К, коэффициент старения сопротивления приобретает постоянные значения на (60-70)-е сутки, в то время как для пленочных резисторов, синтезированных при  $T_{\rm исп} = 1480 \ {\rm K}$ , стабилизация наступает через 120 суток. Кроме того, значения коэффициентов старения этих резисторов отличаются в 5—7 раз в зависимости от длительности эксплуатации. При оптимальных режимах получения пленочных резисторов коэффициент старения сопротивления достигает значений от 0,003 до  $0,004 \frac{\%}{\text{сут.}}$ 

Облучение рентгеновскими лучами пленочных резисторов приводит к скачкообразному увеличению их сопротивления, что вызвано образованием радиационных дефектов. Сопротивление пленочного резистора, подвергшегося облучению, описывается системой уравнений: до облучения — формулой (5), а после облучения рентгеновскими лу-

чами — выражением вида

$$R_{\text{O}\delta\pi}(T_{\text{UC}\Pi}, T_{\Pi}, D, t) = [R_{\text{KOH}}(T_{\text{UC}\Pi}, T_{\Pi}) + \Delta R_{\text{HaY}}(D)] + \frac{\Delta R_{\text{O}\delta\pi}(T_{\text{UC}\Pi}, T_{\Pi}, D)}{\exp\left(\frac{\tau_{\text{O}\delta\pi}(T_{\text{UC}\Pi}, T_{\Pi}, D)}{t}\right)},$$
(7)

где  $R_{\text{обл}}(T_{\text{исп}},\ T_{\text{п}},\ D,\ t)$  — сопротивление пленочного резистора после облучения;  $\Delta R_{\text{нач}}(D)$  — изменение сопротивления пленочного резистора сразу после облучения;  $\Delta R_{\rm обл}(T_{\rm исп}, T_{\rm п}, D),$   $\tau_{\rm обл}(T_{\rm исп}, T_{\rm n}, D)$  — параметры, характеризующие изменение сопротивления пленочных резисторов после облучения.

Экспериментальная зависимость  $\Delta R_{
m OGn}(T_{
m ucn},\ T_{
m II},\ D)$ облученных пленочных резисторов от технологических режимов облучения и поглощенной дозы облучения описывается уравнением

$$\Delta R_{\rm OG\Pi}(T_{\rm ucn},\ T_{\rm \Pi},\ D) = B_{\Delta R} \, x_{\rm Cr}^{10}(T_{\rm ucn},\ T_{\rm \Pi}) D^{0.083},\ (8)$$

где коэффициент 
$$B_{\Delta R} = 4 \cdot 10^6 \; (\text{Ом} \cdot \text{кг}^{0.083}) / [(\text{мол. доли})^{10} \text{Дж}^{0.083}].$$

Анализ значений  $\Delta R_{\text{обл}}$  для облученных пленочных резисторов показал, что они в 5 раз ниже, чем  $\Delta R$  необлученных резисторов. Следовательно, облучение рентгеновскими лучами пленок вызывает не только образование радиационных дефектов, но и их радиационный отжиг вследствие миграции атомов и дефектов по кристаллической решетке из-за тепловой активации этого процесса. В первую очередь отжигаются дефекты по Френкелю, если их разделяет расстояние, равное двум — трем значениям постоянной решетки. Другими процессами, ведущими к отжигу дефектов, являются ми-

грация вакансий и атомов внедрения по кристаллической решетке с последующей их рекомбинацией, а также диффузия дефектов к стокам дислокаций, границам зерен, внутренним порам и поверхности пленки.

При значениях D меньше  $5 \cdot 10^{10}$  Дж/кг рентгеновское излучение существенно влияет на величину  $\Delta R_{\text{обл}}$ , увеличивая ее почти на 50 %, а при больших значениях D кроме образования дефектов усиливается интенсивность радиационного отжига из-за увеличения энергии рентгеновского излучения, поглощаемой пленочным резистором.

Таким образом, облучение рентгеновскими лучами пленочных резисторов стабилизирует их выходные параметры во времени.

Сразу после облучения резисторов рентгеновскими лучами наблюдается резкое возрастание сопротивления на величину  $\Delta R_{\text{нач}}$ , причем последняя является функцией поглощенной дозы облучения. Между значениями  $\Delta R_{\text{нач}}$  и D установлена следующая корреляция:

$$\Delta R_{\text{Hay}}(D) = C\{\exp(d) \exp[g \ln(D)]\}, \tag{9}$$

где C — коэффициент пропорциональности, значения которого близки к 1 Ом,  $d = -(4,0 \div 6,3)$ ,  $g = (0,14 \div 0,40).$ 

Минимальным значениям  $\tau_{\text{обл}}$  и  $\Delta \textit{R}_{\text{обл}}$  соответствуют идентичные технологические режимы получения пленочных резисторов. Таким образом, облучение рентгеновскими лучами пленочных резисторов, синтезированных при высоких температурах испарения исходной загрузки, сокращает область резкого возрастания сопротивления почти в 4 раза и величину  $\Delta R_{\text{обл}}$  в 5 раз по сравнению с необлученными резисторами. В аналитическом виде зависимость т<sub>обл</sub> облученных пленочных резисторов от технологических режимов получения и поглощенной дозы облучения задается уравнением

$$\tau_{\text{OOI}}(T_{\text{MCII}}, T_{\text{II}}, D) = Fx_{\text{Cr}}^3(T_{\text{MCII}}, T_{\text{II}})D^{0.083},$$
 (10)

где F— коэффициент пропорциональности, который принимает значения  $5.2 \cdot 10^7 (\text{с} \cdot \text{кr}^{0.083} / (\text{мол. доли})^3 \times$  $\times$  Дж<sup>0,083</sup>).

Ход зависимостей  $\tau_{\text{обл}} = f(x_{\text{Cr}}, D)$  и  $\Delta R_{\text{обл}} = f(x_{\text{Cr}}, D)$  имеет схожий характер, что указывает на одинаковые физические процессы, протекающие в пленочных резисторах в различные моменты времени после их облучения рентгеновскими лучами.

Таким образом, действие рентгеновского излучения позволяет управлять эксплуатационными характеристиками пленочных резисторов, стабилизируя их во времени. Следует отметить, что наилучшие результаты достигаются при использовании в процессе синтеза пленочных резисторов высоких температур испарения исходной загрузки, обеспечивающих минимальный состав пленок по хрому.

На рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные временные зависимости сопротивлений пленочных резисторов, подвергшихся облуче-

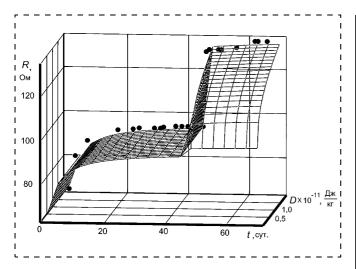


Рис. 2. Зависимость сопротивления пленочных резисторов, подвергшихся облучению рентгеновскими лучами, от времени эксплуатации:

• —  $T_{\rm исп}=1480~{\rm K},~T_{\rm \Pi}=603~{\rm K},~t_{\rm нап}=330~{\rm c},$  электрические контакты из Al, облучение осуществлялось при  $D=2\cdot 10^{11}~{\rm Дж/кг}$  на 45-е сутки с момента получения пленочного резистора; — расчет по уравнениям (5, 7)

нию [7]. Видно, что разработанная модель удовлетворяет экспериментальным данным. Управление свойствами пленок достигается как на стадии их роста, так и за счет внешних воздействий.

Облучение рентгеновскими лучами приводит к стабилизации выходных параметров пленочных резисторов; так, например, коэффициент старения сопротивления облученных образцов в (15—80) раз меньше, чем у необлученных, в зависимости от поглощенной дозы облучения и технологических режимов синтеза. Это иллюстрируют рис. 1 и 3.

Как следует из рис. 3, минимальными значениями  $K_{\rm cT}$  характеризуются пленочные резисторы, облученные после длительной эксплуатации, которая сопровождается спадом интенсивности процессов перестройки кристаллической решетки. Увеличение поглощенной дозы облучения приводит к росту коэффициента старения сопротивления, что вызвано образованием радиационных дефектов. Стабильность выходных параметров облученных пленочных резисторов в процессе эксплуатации возрастает, причем эта корреляция носит резкий характер для приборов, синтезированных при низких температурах испарения исходной загрузки, которые вызывают формирование метастабильного состояния кристаллической решетки. Поэтому минимальные значения коэффициента старения сопротивления, равные  $(4-6) \cdot 10^{-5} \frac{\%}{\text{сут.}}$ , достигаются для пленочных резисторов, синтезированных при  $T_{\text{исп}} = 1600 \text{ K}.$ 

# Выводы

Посредством технологических режимов получения можно управлять не только выходными па-

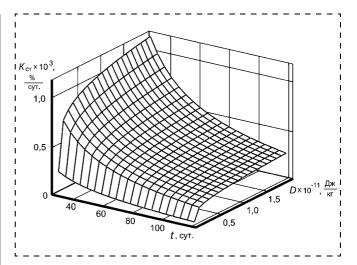


Рис. 3. Влияние поглощенной дозы облучения на временную зависимость коэффициента старения сопротивления пленочного резистора, синтезированного при  $T_{\rm исп}=1600\,$  K,  $T_{\rm II}=550\,$  K,  $t_{\rm нап}=1470\,$  с (электрические контакты из Cu)

раметрами пленочных резисторов, но и их временной стабильностью.

◆ Облучение пленочных резисторов рентгеновскими лучами стабилизирует их эксплуатационные характеристики. Наилучшие результаты с точки зрения временной стабильности параметров пленочных резисторов достигаются при комплексном сочетании высоких температур испарения исходной загрузки и дозированного применения рентгеновского излучения.

# Список литературы

- 1. **Аверин И. А., Печерская Р. М., Пряничникова В. В.** Исследование свойств резистивных пленок, обработанных рентгеновскими лучами // Тонкие пленки и слоистые структуры. Пленки—2002: Сб. матер. Международной научно-технической конф. Москва, 26—30 ноября 2002. С. 100—101.
- 2. **Аверин И. А.** Получение и исследование свойств пленочных резисторов со стабильными электрическими характеристиками // Надежность и качество 2001: Тр. Международного симпозиума. Пенза, 21—31 мая 2001. С. 346—348.
- 3. Палатник Л. С., Сорокин В. К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М.: Энергия, 1973. 296 с.
- 4. Стабилизация электропроводности пленок оксида цинка при термообработке на воздухе / Н. Д. Васильева, В. Н. Корнетов, В. А. Ханин и др. // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах: Матер. докл. международного научно-технического семинара. Москва, 1—5 декабря 2003. С. 194—198.
- 5. **Аверин И. А., Печерская Р. М.** Управление параметрами пленочных резисторов на основе хромоникелевых сплавов посредством технологических режимов синтеза // Надежность и качество: Тр. Международного симпозиума. Пенза, 25—31 мая 2006. С. 91—94.
- 6. **Коледов Л. А., Ильина Э. М.** Гибридные интегральные схемы. М.: Высш. шк., 1987. 95 с.
- 7. **Аверин И. А., Печерская Р. М.** Влияние рентгеновского излучения на электрофизические свойства тонкопленочных резисторов // Надежность и качество: Тр. Международного симпозиума. Пенза, 27 мая—2 июня 2002. С. 376—377.

# Материаловедческие и технологические основы **МНСТ**

УДК 538.975; 544.6

**В. В. Петров**, канд. техн. наук, Таганрогский государственный радиотехнический университет

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что дипольный момент и поляризуемость молекул газов определяют особенности механизма взаимодействия молекулы с поверхностью газочувствительного металлооксидного материала. Молекулы, имеющие большой дипольный момент и высокую поляризуемость, взаимодействуют с ионизированным кислородом хемосорбционных центров поверхности оксидного материала. Слабополярные молекулы газа взаимодействуют с хемосорбированными на поверхности группами ОНадь.

Полупроводниковые материалы на основе оксидов металлов, таких как  $SnO_2$ , ZnO, CuO,  $In_2O_3$ , NiO,  $MoO_3$ ,  $TiO_2$  и т. д., обладают газочувствительными свойствами. Перечисленные материалы, полученные в виде толсто- или тонкопленочных структур, являются основным компонентом сенсоров газов, которые, в свою очередь, позволяют улучшить массогабаритные, временные и точностные параметры газоаналитических приборов. По этой причине разработке новых типов газочувст-

вительных материалов (ГЧМ) и сенсоров газов уделяется много внимания. В основе свойства чувствительности этих материалов к различным газам лежат физико-химические процессы, протекающие на их поверхности. Механизмы указанных поверхностных процессов и их особенности во многом остаются пока еще недостаточно изученными. Известно, что поверхность ГЧМ на основе оксидов металлов содержит при температурах до 250 °C хемосорбированные  $OH_{ads}$  группы и ионы молеку-

лярного кислорода  $O_2^-$  [1—3], а при температурах 250—400 °C — ионы атомарного кислорода  $O_2^-$  и  $O_1^-$  [1, 4]. Заряженные ионы образуют с атомами ГЧМ хемосорбционные поверхностные центры. В работах [5—7] показано, что конверсия молекул NH3, H2S и C2H5OH протекает через их взаимодействие с хемосорбционными центрами, содержащими атомы ГЧМ и ионы кислорода. Также отмечено, что при взаимодействии молекул NH3 и  $C_2H_5OH$  происходит разрушение хемосорбционного центра.

Молекулы СО и  $NO_2$  имеют другой механизм поверхностных реакций — они взаимодействуют с хемосорбированными на поверхности группами  $OH_{ads}$ , которые образовались при диссоциативной адсорбции молекул воды [1, 8].

Целью данной работы является выяснение причин существования двух механизмов взаимодействия молекул газов (на примере молекул  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_5OH$ , CO и  $NO_2$ ) с поверхностью  $\Gamma$ ЧМ.

В основе различия механизмов взаимодействия молекул газов с поверхностью ГЧМ могут лежать физические свойства самих молекул. В табл. 1

Параметры молекул исследуемых газов NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO и NO<sub>2</sub>

Таблица 1

Молекула	CO	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	$H_2S$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
$\mu$ , $Д^*$ Ван-дер-ваальсовы радиусы молекул, нм $\alpha$ , $\mathrm{cm}^3$ (×10 $^{-24}$ ) $\mu_\mathrm{u}$ ( $E=3\cdot 10^7$ В/см), Д $\mu'$ , Д $-Q_\mathrm{aa}$ , кДж/моль $-Q_\mathrm{op}$ , при $\mu'$ , кДж/моль Суммарная энергия $-Q_\mathrm{aa}'$ , кДж/моль	0,119 0,333 2,0 0,2 0,319 12,1 1,4 20,4 33,9	0,29-0,33 0,319 ~1,8 0,18 0,47-0,51 31-35,4 2,1-2,3 19,2 52,4-56,9	1,44—1,53 0,307 2,4 0,24 1,68—1,77 161,5—171,7 7,6—7,8 27,0 196,1—206,4	0,93—1,1 0,339 3,6 0,34 1,29—1,46 92,6—109,5 5,8—6,6 35,8 34,3—151,7	1,63—1,7 0,405 5,6 0,56 2,19—2,26 128,7—134,2 9,9—10,1 44,2 182,8—188,5
* 1 Д = $3,335 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.		!	!	!	!

представлены некоторые параметры молекул исследуемых газов. Молекулы  $\mathrm{NH_3}$ ,  $\mathrm{H_2S}$  и  $\mathrm{C_2H_5OH}$  обладают большим дипольным моментом и высокой поляризуемостью. Эти параметры могут влиять на энергию взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью ГЧМ. Молекулы рассматриваемых газов полярны, поэтому энергию взаимодействия полярной молекулы адсорбата с заряженным адсорбционным центром  $Q_{\mathrm{aa}}$  можно оценить с помощью выражения [9]

$$Q_{\rm aa} = -N_{\rm A} \frac{e V \mu_{\rm MOJ}}{z_0^2} \,,$$

где  $N_{\rm A}$  — число Авогадро; e — заряд электрона; V — валентность иона адсорбента;  $\mu_{\rm мол}$  — дипольный момент молекулы адсорбата;  $z_0$  — равновесное расстояние, равное сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов молекул адсорбата и иона адсорбента [10—12].

Радиусы ионов  $OH_{ads}^-$  и  $O_2^-$  равны 0,153 и 0,126 нм соответственно [10]. Известно, что Вандер-Ваальсов радиус частицы больше радиуса иона, поэтому Ван-дер-Ваальсов радиус заряженных хемосорбционных центров примем равным 0,2 нм. Расчеты показывают, что энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент  $Q_{aa}$  для сильнополярных молекул может достичь значения 100—175 кДж/моль.

Следует заметить, что заряженные адсорбционные центры создают на поверхности пленки постоянное электрическое поле  $E_s$ , напряженность которого на расстоянии 0,3-0,6 нм может достигать  $(1...7)10^7$  В/см [13]. При таких условиях молекулы могут получить дополнительный индуцированный полем дипольный момент  $\mu_{\rm H}$ , значение которого зависит от поляризуемости молекулы  $\alpha$ . Чем больше значение поляризуемости, тем сильнее оказывает влияние на молекулу поверхностное электрическое поле. Это означает, что энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент также увеличивается за счет индукционной составляющей  $Q_{\rm H}$ . Значение индуцированного дипольного момента  $\mu_{\rm H}$  может быть оценено с помощью выражения

$$\mu_{\rm M} = \alpha E_{\rm s}$$
.

Результаты расчетов суммарного дипольного момента  $\mu' = \mu + \mu_{u}$  в дебаях приведены в табл. 1.

Кроме того, на молекулу адсорбата будет влиять ориентационная поляризация в соответствии с направлением электрического поля, которая зависит от значения дипольных моментов молекул [14]. Энергия ориентационного влияния поля

$$Q_{\rm op} = 0.5 \,\mu' E_s$$
.

Результаты расчетов суммарной энергии взаимодействия адсорбат — адсорбент  $Q'_{aa} = (Q_{aa} + Q_{u} + Q_{op})$  приведены в табл. 1. Расчеты показы-

вают, что для молекул  $H_2S$  и  $C_2H_5OH$ , обладающих максимальной поляризуемостью, полная энергия взаимодействия молекул адсорбата с заряженным адсорбционным центром  $Q'_{aa}$  увеличивается на 35-40~%.

Кроме энергетических параметров адсорбционных процессов необходимо знать кинетику процессов. Для этого рассчитаем один из важных параметров процесса адсорбции — время установления адсорбционного равновесия. Воспользуемся приближениями, сделанными в работе [15]. Если ограничиться погрешностью в 0,1% и принять за равновесную величину адсорбции степень заполнения адсорбционных центров  $\Theta = 0,999\Theta_{\infty}$  ( $\Theta_{\infty}$  — степень заполнения адсорбционных центров при неограниченно долгом воздействии адсорбата), что соответствует точности лучших сорбционных измерений, то равновесие может наступить за время  $t_{\rm a}$ , рассчитываемое с помощью эмпирического выражения

$$t_{a} = \frac{6.9}{3.52 \cdot 10^{12} \frac{p}{N_{0} \sqrt{MT}} + e^{\frac{\Delta U}{RT}}},$$
 (1)

где p — парциальное давление газа; M — молярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная;  $N_0$  — число адсорбционных центров на поверхности пленки ГЧМ;  $\Delta U$  — теплота адсорбции.

Уравнение (1) выражает время достижения адсорбционного равновесия на плоской энергетически однородной поверхности и получено в предположении, что поверхность первоначально свободна от вещества [15]. Проведем оценку  $t_a$  при следующих параметрах: диапазон парциальных давлений 1...100 ррт, средняя молярная масса исследуемых газов 28 г/моль, диапазон теплоты адсорбции  $\Delta U = Q'_{aa} = -(30...200)$  кДж/моль, температура 300...500 К. Число адсорбционных центров примем равным ( $10^{16}$ ...  $10^{18}$ ) м $^{-2}$ . Время наступления адсорбционного равновесия для концентрации активных центров  $10^{16} \text{ м}^{-2}$  и маленьких парциальных давлениях будет приблизительно равняться  $2 \cdot 10^{-3}$  с. При увеличении давления время жизни уменьшается до  $2 \cdot 10^{-5}$  с. В случае, когда все поверхностные атомы являются активными адсорбционными центрами ( $10^{18} \text{ м}^{-2}$ ), время наступления адсорбционного равновесия достигает 0,2...0,002 с. Анализ показал, что  $t_a$  от температуры зависит незначительно.

Для полной оценки кинетики поверхностных реакций выполним расчет средней времени жизни молекул газа в адсорбированном состоянии и параметров поверхностной диффузии адсорбированных молекул. Средняя продолжительность времени жизни молекул газа в адсорбированном состоянии  $\tau$  зависит от энергии адсорбции  $\Delta U$ , частоты

Таблица 2 Средняя продолжительность времени жизни молекулы в адсорбированном состоянии, с

Темпера- тура. К	Температура, К Энергия взаимодействия адсорбат—адсорбе $-Q'_{aa}$ , кДж/моль						
1,750, 11	100	200					
300 400 500	$   \begin{array}{c}     1,6 \cdot 10^{-8} \\     8,3 \cdot 10^{-10} \\     1,3 \cdot 10^{-10}   \end{array} $		$ 2,6 \cdot 10^4 \\ 1,2 \\ 2,8 \cdot 10^{-3} $	$6,9 \cdot 10^{21} \\ 1,3 \cdot 10^{13} \\ 8 \cdot 10^{7}$			

колебаний кристаллической решетки  $v_0$  и температуры T [15, 16]:

$$\tau = \frac{1}{v_0} \mathbf{e}^{-\frac{\Delta U}{RT}}.$$
 (2)

Задавшись указанными выше значениями энергии и температуры, вычислим  $\tau$ , значения которого приведены в табл. 2. Расчеты показывают, что при увеличении  $Q_{aa}'$  и уменьшении T степень локализации молекул при адсорбции увеличивается значительно. Для определения преобладающего влияния поверхностных процессов наряду с рассчитанным средним временем жизни молекул в адсорбированном состоянии необходимо оценить параметры поверхностной диффузии.

Коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  зависит от времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии  $\tau$  и определяется по формуле [15]

$$D_{s} = \frac{\Delta^{2}}{4\pi},\tag{3}$$

где  $\Delta$  — расстояние, на которое перескакивает адсорбируемая молекула.

Для расчета  $D_s$  оценим приближенно величину  $\Delta$ . Количество активных адсорбционных центров поверхности может быть равным количеству поверхностных атомов ГЧМ ( $\sim 10^{18}~{\rm m}^{-2}$ ) или быть меньше на один — два порядка ( $10^{16}-10^{17}~{\rm m}^{-2}$ ), тогда  $\Delta$  может принимать значения 0,5...10 нм. По известной  $\tau$  рассчитаем значения  $D_s$ , которые для низких температур и низких энергий взаимодейст-

вия адсорбат — адсорбент равны  $3.7 \cdot 10^{-8}...$   $1.5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а для высоких температур и энергий взаимодействия близки к нулю.

Из соотношения Эйнштейна найдем поверхностную подвижность молекул

$$\mu_{S} = D_{S} \frac{q}{kT},\tag{4}$$

где q — заряд электрона.

Скорость перескока молекулы  $v_s$  определим из выражения

$$v_{s} = \mu_{s} E_{s}. \tag{5}$$

Зная расстояние  $\Delta$  и скорость перескока молекулы  $v_s$ , легко определить время  $\tau_{\rm dif}$ , за которое произойдет перескок молекулы из одного адсорбционного центра на другой:

$$\tau_{\rm dif} = \frac{\Delta}{v_s}.\tag{6}$$

В табл. 3 представлены рассчитанные с помощью формул (2— 6) значения  $\tau_{\rm dif}$  для разных значений Д, взятых в зависимости от концентрации адсорбционных центров. Средняя продолжительность времени жизни молекулы τ в адсорбционном состоянии характеризует процессы десорбции, а время перескока молекулы из одного адсорбционного центра на другой т<sub>dif</sub> — процессы поверхностной диффузии. Если слабополярная молекула изначально адсорбирована на незаряженном хемосорбционном центре (энергия  $Q'_{aa} < -30$  кДж/моль), то за время  $10^{-8}...10^{-10}\,\mathrm{c}$  она десорбируется. Ее время перескока  $\tau_{
m dif}$  при указанных условиях составит  $10^{-9}...10^{-12}$  с. Сравнение т и  $\tau_{
m dif}$  показывает, что будет происходить поверхностная диффузия адсорбированных молекул газа. До наступления адсорбционного равновесия ( $t_{\rm a} \approx 10^{-5}...10^{-1}$  c) молекула совершит  $10^5...10^9$  перескоков в секунду, поэтому велика вероятность того, что она в итоге попадет на заряженный хемосорбционный центр. Энергия взаимодействия сильнополярной молекулы с заряженным центром больше 30 кДж/моль. При  $Q_{\rm aa}^{\prime} \approx -60$  кДж/моль и низких температурах

Время перескока молекулы из одного адсорбционного центра на другой

	The state of the s								
<i>T</i> , K	$-Q_{ m aa}$ ( $\Delta=0,5$ нм), кДж/моль				$-Q_{ m aa}$ ( $\Delta=10$ нм), кДж/моль			•	
7, K	30	60	100	200	30	60	100	200	
300 400 500	$   \begin{array}{c}     1 \cdot 10^{-9} \\     1 \cdot 10^{-10} \\     2,1 \cdot 10^{-11}   \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2 \cdot 10^{-4} \\ 6 \cdot 10^{-7} \\ 2 \cdot 10^{-8} \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2 \cdot 10^{3} \\ 1 \cdot 10^{-1} \\ 4 \cdot 10^{-4} \end{array} $	$ \begin{array}{c} 6 \cdot 10^{20} \\ 1,6 \cdot 10^{12} \\ 1 \cdot 10^{7} \end{array} $	$ 7 \cdot 10^{-11} \\ 5 \cdot 10^{-12} \\ 1 \cdot 10^{-12} $	$   \begin{array}{r}     1 \cdot 10^{-5} \\     3 \cdot 10^{-8} \\     1 \cdot 10^{-9}   \end{array} $	$   \begin{array}{r}     1 \cdot 10^2 \\     5 \cdot 10^{-3} \\     2 \cdot 10^{-5}   \end{array} $	$3 \cdot 10^{19}$ $8 \cdot 10^{10}$ $6 \cdot 10^{5}$	

 $(T \sim 300~{\rm K})$  адсорбция становится локализованной, а при  $Q_{\rm aa}' < -100~{\rm кДж/моль}$  адсорбция становится локализованной и при высоких температурах  $(T > 500~{\rm K})$ .

Из табл. 1 видно, что локализованная адсорбция более вероятна для молекул с высоким дипольным моментом и происходит на заряженных хемосорбционных центрах, содержащих ионы кислорода. При адсорбции молекулы с высоким дипольным моментом на незаряженный хемосорбционный центр энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент  $Q_{\rm aa}$  будет невелика (<30 кДж/моль), время жизни молекулы в этом состоянии, соответственно, мало. Молекула будет диффундировать по поверхности ГЧМ до тех пор, пока не попадет на заряженный хемосорбционный центр. При этом за счет сильного поверхностного электрического поля энергия взаимодействия  $Q_{\rm aa}'$  молекул NH $_3$ , H $_2$ S и С $_2$ H $_5$ OH увеличивается на 35—40 % по сравнению с энергией взаимодействия  $\mathit{Q}_{\mathrm{aa}}$  неполярных молекул и достигает 130...200 кДж/моль. Этой энергии уже может быть достаточно, чтобы инициировать процесс диссоциации молекул газа, так как считается, что энергия активации диссоциации молекул составляет от 1/4 до 1/2 значения энергии диссоциации молекулы [17, 18]. Это означает, что возможна диссоциация молекул с энергией образования 260...800 кДж/моль. Вероятным может быть также разрыв одной связи в молекуле или в хемосорбционном поверхностном центре. Известно, что энергия разрыва связи N-H и S-H в молекулах  $NH_3$  и  $H_2S$  и связи  $C_2H_5$ —OH равна 360...380 кДж/моль, энергия разрыва связи NO—O равна 305 кДж/моль, энергия разрыва связи в ионе  $O_2^-$  составляет 393 кДж/моль, а в ионе ОН $^-$  — 460 кДж/моль, энергия разрыва связи оксидов с гидрооксогруппой RO-OH равна 222 кДж/моль [10—12]. На основании сравнения табличных и рассчитанных значений энергий можно сделать вывод, что при адсорбции сильнополярных молекул газов на поверхности ГЧМ возможно протекание процессов диссоциации молекул газа и (или) процессов разрыва связи в хемосорбционном поверхностном центре пленки ГЧМ.

Для слабополярных молекул, таких как молекулы CO и  $NO_2$ , энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент  $Q_{aa}'$  не превышает 60 кДж/моль. Такой энергии достаточно, чтобы активировать разрыв связи или диссоциацию молекулы с энергией 120...240 кДж/моль. Видно, что возможен только разрыв связи в комплексе, содержащем гидроксогруппу RO—OH.

Таким образом, дипольный момент и поляризуемость молекул определяют особенности механизма реакции молекулы газа с поверхностью газочувствительного материала. Молекулы, имею-

щие большой дипольный момент и высокую поляризуемость, взаимодействуют с ионизированным кислородом хемосорбционных центров поверхности оксидного ГЧМ. Энергия взаимодействия адсорбат—адсорбент для сильнополярных молекул выше на 35...40 % по сравнению с энергией взаимодействия слабополярных молекул. При таком взаимодействии возможно протекание процессов диссоциации молекул газа и (или) процессов разрыва связи в хемосорбционном поверхностном центре пленки ГЧМ. Слабополярные молекулы газа взаимодействуют с хемосорбированными на поверхности группами ОН ads.

### Список литературы

- 1. **Barsan N.,Weimar U.** Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with  $SnO_2$  sensors in the presence of humidity // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 813—839.
- 2. Румянцева М. Н., Сафонова О. В., Булова М. Н., Рябова Л. И., Гаськов А. М. Газочувствительные материалы на основе диоксидов олова // Сенсор. 2003. № 2. С. 8-33.
- 3. **Кузнецов А. М.** Адсорбция воды на металлических поверхностях // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 5. С. 45—51.
- 4. **Shimanoe K., Ikari K., Shimizu Y., Yamazoe N.** STM observation of SnO<sub>2</sub> (110) thermal-trated under oxidative condition // Proc. Eurosensors XIX, Barselona, Spain, 11—14 September 2005. Vol. 1. MA7.
- 5. **Yu-De Wang, Xing-Hui Wu, Qun Su, Yan-Feng Li, Zhen-Lai Zhou.** Ammonia sensing characteristic of Pt and SiO<sub>2</sub> doped SnO<sub>2</sub> materials // Solid State Electronics. 2001. V. 45. P. 347—350.
- 6. Comini E., Guidi V., Malagu C., Martinelli G., Pan Z., Sberveglieri G., Wang Z. L. Electrical Properties of Tin Dioxide Two-Dimensional Nanostructures // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. P. 1882—1887.
- 7. **Stankova M., Vilanova X., Calderer J., Llobet E., Brezmes J., Gracia I., Cane C., Correig X.** Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors // Sensors and Actuators B. 2006. V. 113. P. 241—248.
- 8. **Sohn J. R., Park H. D., Lee D. D.** Acetonitrile sensing characteristics and infrared study of SnO based gas sensors // Applied Surface Science. 2000. V. 161. P. 78—85.
- 9. **Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н.** и др. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. В 2-х т. Т. 1. М.: Химия, 1964. 624 с.
- 10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1986. 1008 с.
- 11. **Физические** величины. Справочник / Под ред. И. Е. Григорьева, Е. 3. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
- 12. **Справочник** химика / Под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. перераб. и доп. В 4-х т. Т. 1. М.: Химия, 1976. 1071 с.
- 13. **Петров В. В., Сеченов Д. А., Королев А. Н., Котов В. Н.** Механизм процесса термополевого легирования кремния // В сб. науч. трудов МИЭТ. М.: Изд. МИЭТ, 1993. С. 82—92.
- 14. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия / Под ред. А. Г. Стромберга. М.: Высш. шк., 1973. 480 с.
- 15. **Тимофеев Д. П.** Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
- 16. **Нестеренко Б. А., Снитко О. В.** Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 238 с.
- 17. **Хенней Н.** Химия твердого тела: Пер с англ. М.: Мир, 1971. 224 с.
- 18. **Герасимов В. В., Герасимова В. В., Самойлов А. Г.** Энергия активации реакции при гетерогенном катализе // Доклады АН СССР. 1992. Т. 322. № 4. С. 744—748.

А. Н. Втюрин, Ю. В. Герасимова, А. С. Крылов, А. Г. Кочарова, Н. В. Суровцев\*,

**Н. М. Лапташ\*\***, Е. И. Войт\*\*,

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск

- \* Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск
- \*\* Институт химии ДВО РАН, Владивосток E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru, jul@iph.krasn.ru

# ПЕРЕХОД ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК И РАМАН-СПЕКТРЫ АММОНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИФТОРИДОВ $A_2B$ WO $_3$ F $_3$ ( $A, B = K, Cs, NH_4$ )

Получены спектры комбинационного рассеяния света поликристаллических образцов перовскитоподобных оксифторидов  $(NH_4)_3WO_3F_3$ ,  $(NH_4)_2KWO_3F_3$ ,  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  в области  $15-3600~{\rm cm}^{-1}$  и интервале температур  $10...323~{\rm K}$ . Обнаружены переходные аномалии. Анализ измерений позволяет утверждать, что исследованный фазовый переход в  $(NH_4)_3WO_3F_3$  связан, главным образом, с упорядочением октаэдрических групп и образованием водородной связи. В кристалле  $(NH_4)_2KWO_3F_3$  переход не связан с процессами упорядочения; неупорядоченная структура  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  сохраняется вплоть до  $10~{\rm K}$ .

Кристаллы  $A_2B$ WO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (A, B = K, Cs) при комнатной температуре имеют кубическую симметрию (пространственная группа  $Fm\bar{3}$  m, Z = 4) (структура кубической фазы кристаллов показана на рис. 1) [1]. Кубическая структура кристалла предполагает ориентационное разупорядочение молекулярного аниона WO<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Если A<sup>+</sup> и B<sup>+</sup> являются молеку-

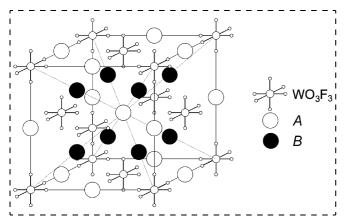


Рис. 1. Структура элементарной ячейки кубической фазы кристаллов

лярными катионами (например,  $NH_4^-$ ), то возможно и их разупорядочение.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование фазовых переходов в аммонийсодержащих кристаллах ( $NH_4$ ) $_3WO_3F_3$ , ( $NH_4$ ) $_2KWO_3F_3$ ,  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  методом комбинационного рассеяния света.

# 1. Эксперимент

Методика синтеза аммонийного оксифторида  $(NH_4)_3WO_3F_3$  (далее — A3) подробно описана в работах [2, 3]. Для получения спектров использовался мелкокристаллический порошок, содержащий октаэдрические монокристаллы с ребром около 40 мкм; рентгеноструктурный анализ подтвердил их кубическую структуру с параметром ячейки 0,9156 нм.

Образцы  $(NH_4)_2KWO_3F_3$  (далее — A2K) в порошковом виде были приготовлены двумя методами — путем спонтанной кристаллизации из раствора и в результате твердофазной реакции. Рентгеноструктурный анализ показал [4, 5], что замещение тетраэдрического аммонийного катиона сферическим ионом калия привело к значительному уменьшению параметра элементарной ячейки  $(a_0 = 0.8958 \, \text{нм})$  по сравнению с криолитом  $(NH_4)_3WO_3F_3$ .

Соединение  $Cs_2NH_4WO_3F_3$  (далее — C2A) было получено в виде порошка методом спонтанной кристаллизации из раствора в соответствии с реакцией:

$$\begin{aligned} \text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{WO}_3 + 3\text{HF} \rightarrow \\ \text{Cs}_2\text{NH}_4\text{WO}_3\text{F}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2. \end{aligned}$$

В соответствии с порошковой рентгенограммой полученное при комнатной температуре соединение  $Cs_2NH_4WO_3F_3$  относится к семейству эльпасолита с параметром кубической ячейки  $a_0=0,9292$  нм.

Для всех полученных соединений спектры комбинационного рассеяния (KP) в диапазоне волновых чисел  $70...3600~{\rm cm}^{-1}$  в геометрии рассеяния назад были получены на Фурье — Раман-спектрометре RFS100/S (*Bruker*). В качестве источника возбуждения использовалось излучение Nd:YAG лазера с длиной волны 1,06 мкм и мощностью 350 мВт. Микрокристаллы исследуемых веществ помещались в металлический контейнер, закрытый кварцевым стеклом. При проведении температурных исследований контейнер устанавливали внутрь криостата *Specac*, позволяющего получить спектры в температурном диапазоне  $83...523~{\rm K}$ , точность стабилизации  $\pm$  0,1 K.

Низкочастотные спектры (до 15 см $^{-1}$ ) были получены на тройном дифракционном Раман-спектрометре TriVista 777 (*Princeton Instruments, Inc.*), со стабилизацией  $\pm$  0,1 K в течение накопления спектра.

Для получения количественной информации о параметрах спектральных линий применялись программные пакеты Peak Fit, Sigma Plot 8.0 (оба — SPSS Inc.) и Origin 6.1 (Origin Lab. Corp.) с исполь-

зованием фойгтовской и дисперсионной форм для отдельных линий.

# 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны экспериментальные спектры КР исследованных кристаллов при комнатной температуре. Спектры всех соединений имеют явное сходство. Область  $750-1000~{\rm cm}^{-1}$  содержит линии, которые соответствуют валентным колебаниям W—O связей ионов  $WO_3F_3^{3-}$ . Для их интерпретации был выполнен квантово-химический расчет двух возможных конфигураций этих ионов с локальной симметрией  $C_{3v}$  (cis-) и  $C_{2v}$  (trans-)  $[WO_3F_3]^{3-}$  (подробное описание процедуры расчета приведено в работе [3]). Положение наиболее интенсивной линии экспериментальных спектров 917  $\text{см}^{-1}$  практически совпадает с расчетным значением (915  $\text{cm}^{-1}$ ) полносимметричного валентного колебания W-O для cis конфигурации этого иона. Расположенная в этой области сложная полоса 775—850 см $^{-1}$  близка по частоте к дважды вырожденному асимметричному валентному колебанию W-O той же конфигурации (расчетное значение 821  $\text{см}^{-1}$ ); сюда же попадает расчетная частота  $(810 \text{ cm}^{-1})$  наиболее интенсивного валентного W—О колебания для trans конфигурации этого иона [3].

Области 2700—3500 см $^{-1}$  и 1200—1600 см $^{-1}$  содержат по две линии, соответственно, внутренних валентных и деформационных мод ионов аммония. Значения частот (2770 см $^{-1}$  и 3092 см $^{-1}$  для валентных, 1489 см $^{-1}$  и 1697 см $^{-1}$  для деформационных колебаний) очень близки к частотам внутренних мод свободного иона (3040 см $^{-1}$ , 3145 см $^{-1}$ , 1400 см $^{-1}$ , 1680 см $^{-1}$  соответственно, по данным [7]). Малость сдвига этих частот и отсутствие расщепления линий (как позиционного, так и связанного со снятием вырождения F и E мод) свидетельствует

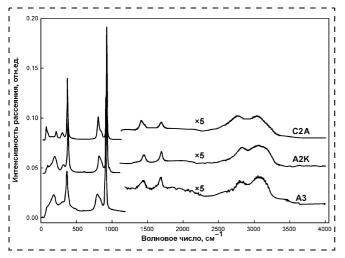


Рис. 2. Обзорный спектр КР исследуемых кристаллов при комнатной температуре

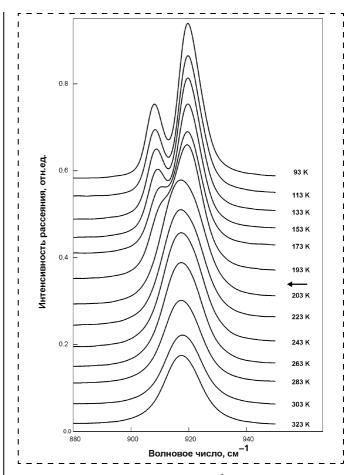


Рис. 3. Трансформация линии 917 см $^{-1}$  при фазовом переходе в кристалле  ${\bf A3}$ 

о слабом искажении ионов аммония кристаллическим окружением и их слабом взаимодействии между собой.

Область 200—500 см $^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей W—F и деформационным модам ионов WO $_3$ F $_3^{3-}$ . Здесь также наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с расчетом [3] для  $C_{3\nu}$  варианта, так что можно заключить, что ионы WO $_3$ F $_3^{3-}$  в исследуемом кристалле находятся преимущественно в cis конфигурации.

Ниже  $100 \text{ см}^{-1}$  во всех образцах наблюдается широкое крыло центрального пика. Это хорошо согласуется с сильным ориентационным беспорядком структуры исследованных кристаллов при комнатной температуре.

При охлаждении самая интенсивная линия в спектре АЗ (917 см<sup>-1</sup>) резко сужается и расщепляется на две в точке фазового перехода (200 K) (рис. 3). На рис. 4 показаны зависимости частот и полуширин образующегося дублета — явно видно аномальное поведение затухания этих колебаний при фазовом переходе. Изменения происходят и с полосой 775—850 см<sup>-1</sup>; уже на 1—2 К ниже перехода образующие ее линии заметно сужаются, и стано-

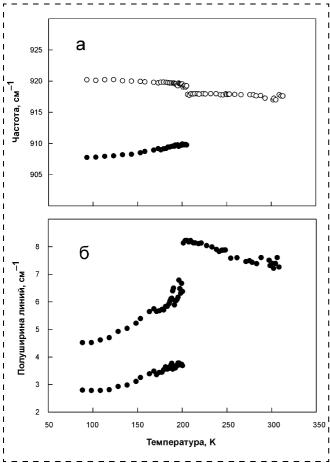


Рис. 4. Температурные зависимости частоты (а) и полуширины (б) линии 917 см<sup>-1</sup> кристалла А3 H(3)...O,

0.08 **₩** 93 K Интенсивность рассеяния, отн. ед. 93 K 0.06 113 K 133 K 153 H 153 K 173 K 193 k 0.04 193 K 203 K 223 K 243 K 0.02 263 K 283 K 303 K 2800 3200 Волновое число, см

Рис. 5. Трансформация спектров внутренних деформационных (а) и валентных (б) колебаний ионов аммония в АЗ при охлаждении. Стрелками показана температура фазового перехода

вится хорошо видно, что эта полоса состоит из трех линий. При дальнейшем охлаждении каждая из них расщепляется на дублет, компоненты которого продолжают раздвигаться по частоте и незначительно сужаться. Подобные изменения спектра очевидно связаны с процессами ориентационного упорядочения молекулярных ионов при фазовом переходе: как уже упоминалось выше, в кубической фазе и ионы аммония, и ионы  $WO_3F_3^{3-}$  могут быть ориентационно разупорядочены. Резкое уменьшение ширин внутренних колебаний W-O свидетельствует о том, что ниже перехода происходит ориентационное упорядочение анионов.

В области 2700-1600 см<sup>-1</sup> в этом кристалле наблюдается значительный рост интенсивности рассеяния ниже фазового перехода: на месте одиночных линий формируются сложные структурированные полосы (рис. 5). Сохраняющаяся большая ширина линий внутренних колебаний катионов видимо, свидетельствует о том, что они остаются ориентационно неупорядоченными. Усилившееся взаимодействие этих катионов с упорядоченной анионной подрешеткой приводит к заметному искажению геометрии катионов; вполне вероятно, что возникают водородные связи между протонами аммония, с одной стороны, и кислородом упорядоченной анионной подрешетки, с другой. С этим может быть связано усложнение высокочастотной части спектра и увеличение его интенсивности.

Используя структурные данные [5], были определены длины связей N-H(1)...O, N-H(2)...O, Nравные, соответственно, 2,28

> (0,228 HM), 2,88 Å (0,288 HM),2,56 Å (0,256 нм). Эти значения хорошо согласуются с типичной длиной водородной связи N-H...O 2,88 Å (0,288 HM) [6]. Отметим, что ближайшие к атомам кислорода протоны Н(1) неупорядоченсоответствуют ным ионам аммония в положениях  $O_h$ ; образование такой водородной связи должно приводить к существенному изменению динамики этих катионов и их деформации.

На рис. 6 показаны значительные изменения динамики решетки низкочастотной в этом кристалле. Интенсивность центрального пика (ширина его крыла приблизительно 100 см резко понижается ниже фазового перехода. На его месте формируется широкая полоса, положение которой смещается в область более высоких частот при охлаждении и затем она расщепляется на дискретные линии решеточных колебаний.

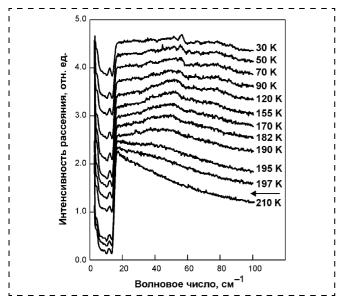


Рис. 6. Трансформация спектра в области низких частот в A3 при охлаждении

Все наблюдаемые изменения спектров кристалла A3 подтверждают, что этот фазовый переход связан с процессами упорядочения и формированием водородных связей W—О...H—N.

В кристалле A2K фазовый переход, в соответствии с результатами калориметрических измерений [5], был найден при 235 К. В области 750—1000 см $^{-1}$  линия 917 см $^{-1}$  расщепляется на две, однако ее компоненты остаются широкими (рис. 7). В области

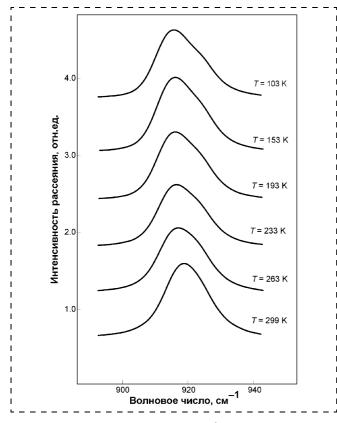


Рис. 7. Трансформация линии 917 см $^{-1}$  при фазовом переходе в кристалле

аммонийных колебаний никаких значительных изменений не наблюдается; центральный пик также остается широким вплоть до 20 К. По-видимому, в этом кристалле переход связан с удвоением объема элементарной ячейки, так же как в кристалле АЗ, но ориентационного упорядочения структуры и образования водородных связей здесь не происходит.

В соединении  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  термодинамическими методами в исследованном температурном диапазоне (до 77 K) фазовый переход не был найден [5]. При охлаждении спектры меняются крайне незначительно, резкие изменения отсутствуют (рис. 8). Линии, соответствующие внутренним колебаниям иона аммония, кажутся немного уширенными при комнатной температуре, и при глубоком охлаждении становится видна их тонкая структура: трижды вырожденные моды расщепля-

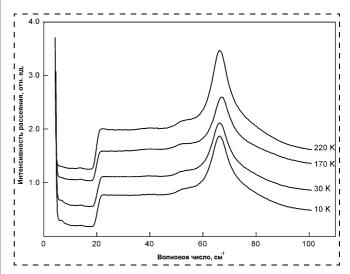


Рис. 8. Спектры в области низких частот C2A при различных температурах

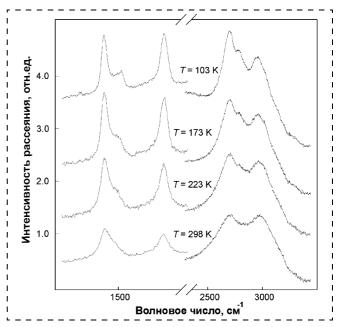


Рис. 9. Трансформация спектров внутренних деформационных и валентных колебаний ионов аммония в C2A при охлаждении

ются на дублет, который предполагает одноосное сжатие тетраэдрических ионов (рис. 9). Этот процесс идет непрерывно, вплоть до 15 К. Вероятно, снижение температуры приводит к "замораживанию" динамического беспорядка ионов аммония, но решетка остается статически неупорядоченной во всем исследованном диапазоне температур.

### 3. Выводы

Таким образом, в работе впервые получены и проанализированы полные спектры комбинационного рассеяния кристаллов  $(NH_4)_3WO_3F_3$ ,  $(NH_4)_2KWO_3F_3$ ,  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  в температурном интервале 10...323~K.

Установлено, что катионы  $WO_3F_3^{3-}$  в структуре исследованных кристаллов присутствуют главным образом в *cis* конфигурации. Кислородно-фторные октаэдры разупорядочены в кубической фазе.

При охлаждении кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> ниже точки фазового перехода (200 K) происходит ориентационное упорядочение анионной подрешетки, что проявляется в резком сужении линий, соответствующих колебаниям связей W—O. Расшепление линий вероятно связано с удвоением объема ячейки. Усиление взаимодействия ионов аммония с упорядочивающейся анионной подрешеткой приводит к их искажению, что проявляется в расшеплении линий, соответствующих их внутренним колебаниям и росту их интенсивности, однако они остаются ориентационно неупорядоченными.

Фазовый переход в  $(NH_4)_2KWO_3F_3$  не определяется процессами упорядочения. Судя по характеру изменений линий внутренних колебаний ионов  $WO_3F_3^{3-}$ , они остаются ориентационно неупорядоченными и ниже точки перехода.

В  $Cs_2(NH_4)WO_3F_3$  снижение температуры приводит к "замораживанию" динамического беспорядка ионов аммония, что проявляется в позиционном расщеплении их внутренних мод, но решетка остается неупорядоченной по крайней мере до  $10~\mathrm{K}$ .

# Список литературы

- 1. Flerov I. N., Gorev M. V., Aleksandrov K. S., Tressaud A., Grannec J., Cousi M. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites) // Mater. Sci. Eng. R24. 3. 81 (1998).
- 2. Флеров И. Н., Горев М. В., Фокина В. Д., Бовина А. Ф., Лапташ Н. М. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов ( $NH_4$ ) $_3VO_3F_3$  и ( $NH_4$ ) $_3TiOF$  // ФТТ. 2004. **46**. 5. P. 888.
- 3. Laptash N. M., Sheludyakova L. A., Basova T. V., Voit E. I. 14<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry. Book of Abstracts. 2004, Poznan, Poland. P. 328. Accepted for publication in J. Fluorine Chem. (2005).
- 4. **Флеров И. Н., Горев М. В.** Энтропия и механизм фазовых переходов в эльпасолитах // ФТТ. 2001. **43**. P. 127—136.
- 5. **Флеров И. Н., Горев М. В., Фокина В. Д., Бовина А. Ф., Молокеев М. С., Бойко Ю. В., Воронов В. Н., Кочарова А. Г.** Структурный фазовый переход в эльпасолите (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>KWO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>//ФТТ. 2006. **48**. 1. 99.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир. 1964. 248 с.
- 7. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley and Sons, 1997.

УДК 538.9 + 549.02:53

В. В. Атучин, канд. физ.-мат. наук,

**В. Г. Кеслер**, канд. физ.-мат. наук, Институт физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск),

**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.

# III. Электронные параметры химических связей В—О в кристаллах боратов

Установлена взаимосвязь между разностью энергий связи (BE) уровней В Іѕ и О Іѕ, определенных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и усредненной длиной химической связи В—О в кристаллах боратов. Показано, что указанная разность энергий связи  $\Delta E = BE$  (O Іѕ) — BE (B Іѕ) существенно зависит от типа борокислородных группировок, присутствующих в кристаллической решетке. При переходе от тетраэдрической координации бора к треугольной координации  $\Delta E$  нарастает синхронно с уменьшением средней длины борокислородных связей.

# Введение

Многие кристаллы неорганических боратов без центра инверсии являются базовыми материалами современной нелинейной оптики [1]. Удачная комбинация таких свойств, как оптическое пропускание в диапазоне от ближней инфракрасной до ближней ультрафиолетовой областей спектра, достаточно высокие нелинейно-оптические коэффициенты, возможность обеспечения фазового синхронизма взаимодействующих световых волн в широком спектральном диапазоне, рекордно высокие пороги оптического разрушения, определяет широкое применение ряда простых и бинарных боратов для изготовления высокоэффективных преобразователей оптических частот [2-4]. Рабочие характеристики нелинейно-оптических приборов в значительной степени определяются качеством изготовления полированных поверхностей кристаллов. В то же время известно, что бораты не являются инертными материалами по отношению к многокомпонентным полирующим средам и возможен ряд эффектов в поверхностных слоях толщиной в несколько нанометров, связанных с изменением химического состава [2, 5—9].

Одним из наиболее эффективных методов контроля химического состояния поверхности кри-

Таблица 1

Энергии связи фотоэлектронов для характеристических уровней В 1s и О 1s в кристаллах боратов и уровня С 1s, использованного для учета зарядки поверхности

Химическая формула	<i>E</i> (В 1s), эВ	<i>E</i> (O 1s), эВ	Δ <i>E</i> , эВ	<i>E</i> ( <i>C</i> 1s), эВ	Би- блио- графи- ческий источ- ник		
α-BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	188,9*	530,3	341,4	284,6	[13]		
$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	189,2*	530,8	341,6	284,6	[13]		
, , ,	191,6*	531,4	339,8	284,6	[14]		
$Ca_4GdO(BO_3)_3$	192,0	532,1	340,1	_	[15]		
$Ca_4LaO(BO_3)_3$	191,2	531,05	339,85	_	[16]		
$CsB_3O_5$	191,7	531,3	339,6	284,6	[17]		
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	192,0	531,6	339,6	284,6	[18]		
	192,6	532,3	339,7	284,6	[19]		
$Li_2B_4O_7$	192,4	531,8	339,4	284,6	[20]		
BPO <sub>4</sub>	193,3**	532,6	339,3	284,6	[21]		
	193,0**	532,5	339,5	284,6	[22]		
	_	534,0	_	285,0	[23]		
BAsO <sub>4</sub>	193,4	533,2	339,8	285,0	[23]		
SrBPO <sub>5</sub>	192,3**	531,7	339,4	284,6	[22]		
* Напожение с пинией Ва 4р.							

<sup>\*</sup> Наложение с линией Ва 4p<sub>1/2</sub>. \*\* Наложение с линией Р 2s.

сталлов является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий исследовать слои толщиной до ~5 нм. В этом случае химическое состояние того или иного элемента может быть идентифицировано по энергии выхода фотоэлектронов Е, возбуждаемых рентгеновским излучением с верхних внутренних оболочек атомов. Основная задача данной работы заключается в сравнительном анализе существующих к настоящему времени экспериментальных данных по измерению параметров электронных уровней бора В 1s и кислорода О 1s в оксидных кристаллах без центра инверсии. Особый интерес именно к этим двум элементам определяется тем обстоятельством, что борокислородные конструкции являются основными структурными блоками в кристаллической решетке боратов, в значительной степени определяющими химические характеристики и значение нелинейно-оптических коэффициентов материалов [1]. Помимо этого будет рассмотрена взаимосвязь энергетического положения уровней бора и кислорода со средней длиной химической связи L(В-О) в кристалле.

# Электронные параметры боратов

Количественное измерение фотоэлектронных спектров кристаллов боратов, обладающих чрезвычайно низкой проводимостью, представляет собой сложную метрологическую задачу из-за выраженного эффекта зарядки поверхности подложки при фотоэмиссии электронов. Энергетический сдвиг фотоэлектронного спектра из-за зарядки диэлектрической поверхности при РФЭС-измерениях обычно составляет несколько электронвольт и заведомо превышает сдвиг энергии выхода фотоэлектронов, обусловленный изменением силы химической связи исследуемого элемента, в частности, связей В—О. Поэтому для адекватного сопоставления экспериментальных данных, полученных на различных спектрометрах, определялась разность энергий выхода фотоэлектронов с характеристических оболочек бора и кислорода  $\Delta E = BE (O 1s) - BE (B 1s)$ . Применение такого параметра позволяет, во-первых, устранить влияние зарядки поверхности и, во-вторых, перейти к количественному описанию изменения электронных характеристик атомов бора и кислорода при образовании химической связи В—О, обусловленного перераспределением электронной плотности. Ранее подобный подход был нами успешно применен для кристаллов ниобатов, фосфатов и титанатов [10—12].

Экспериментальные значения E, определенные для кристаллов боратов методом РФЭС, представлены в табл. 1. В настоящий момент электронная структура известна только для десяти боратных кристаллов без центра инверсии. Однако следует отметить, что детальный анализ показал неудовлетворительное качество экспериментальных дан-

ных, полученных методом РФЭС для двух модификаций ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub> [13]. Определение достоверного значения Е для единственного характеристического уровня бора В 1s для соединений, содержащих барий, существенно осложнено тем обстоятельством, что наблюдается практически полное наложение относительно слабой линии В 1s и существенно более интенсивной компоненты Ва 4р<sub>1/2</sub>. В работе [13] отсутствует изложение методики выделения упомянутых спектральных компонент из экспериментально измеренной линии, тогда как полученный результирующий контур линии В 1s имеет совершенно необычную "треугольную" форму, которая не может быть удовлетворительно интерпретирована в рамках существующих физических представлений. По данной причине результаты работы [13] исключены из дальнейшего рассмотрения.

В табл. 2 приведены основные структурные характеристики борокислородных группировок в рас-

Таблица 2 **Структурные** данные для рассматриваемых кристаллов боратов

Химическая формула	Про- стран- ствен- ная группа	Тип боратного комплекса	L(B-O), пм	Би- блио- графи- ческий источ- ник
B-BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> GdO(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ca <sub>4</sub> LaO(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CsB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> BPO <sub>4</sub> BAsO <sub>4</sub> SrBPO <sub>5</sub>	R3c Cm Cm P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> Pna2 <sub>1</sub> I4 <sub>1</sub> cd I4- I4- P3 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	3: $[(3:3\Delta)]$ 1: $[(1:\Delta)]$ 1: $[(1:\Delta)]$ 3: $\infty^3[(3:2\Delta+T)]$ 3: $\infty^3[(3:2\Delta+T)]$ 4: $\infty^3[(2:\Delta+T)]$ 1: $[(1:T)]$ 1: $[(1:T)]$ 1: $[(1:T)]$	137,5 137,65 138,33 141,0 141,26 143,07 146,35 148,7 150	[24] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32]

сматриваемых материалах. Здесь для описания строения борокислородного анионного комплекса использована система обозначений, введенная в работе [33]. Все соединения, представленные в табл. 2, можно условно разделить на четыре группы, различающиеся по типу борокислородных группировок. Первую группу образуют кристаллы  $Ca_4LnO(BO_3)_3$ , (Ln = La, Gd), в структуре которых наблюдаются только индивидуальные треугольники ВО<sub>3</sub>. Вторая группа представлена кристаллом β-ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>, в котором три треугольника ВО3 объединены в кольцевую конструкцию В<sub>3</sub>О<sub>6</sub>. Структура кристаллов третьей группы, образованной соединениями  $CsBO_3$ ,  $LiBO_3$  и  $Li_2B_4O_7$ , содержит различные комбинации треугольников ВО3 и тетраэдров ВО4. Для иллюстрации данного комбинированного случая на рис. 1 представлен фрагмент кристаллической структуры  $\text{Li}_{2}\text{B}_{4}\text{O}_{7}$ . И, наконец, в структуре кристаллов четвертой группы BPO<sub>4</sub>, BAsO<sub>4</sub> и SrBPO<sub>5</sub> наблюдаются только тетраэдры ВО<sub>4</sub>. Известно, что расстояния В-О в треугольниках ВО3 существенно меньше аналогичных расстояний в тетраэдрах ВО<sub>4</sub> и, соответственно, для кристаллов из табл. 2 значение L(B-O) нарастает по мере перехода от кристаллов первой и второй групп к третьей и четвертой группам. Дополнительно следует отметить, что для боратов, представленных в табл. 2, диапазон изменения значений L(B-O) для кристаллов, имеющих только треугольники ВО3, чрезвычайно узок и составляет ~1 пм. В то же время для кристаллов четвертой группы, содержащих только тетраэдры ВО<sub>4</sub>, аналогичный диапазон вчетверо шире и составляет ~4 пм.

Графически зависимость  $\Delta E = BE(O 1s) - BE(B 1s)$  от длины химической связи L(B-O) показана на

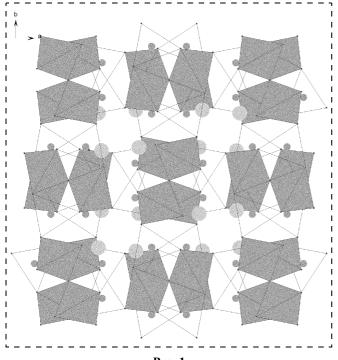


Рис.

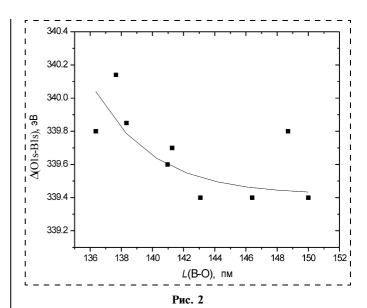


рис. 2. Отчетливо наблюдается возрастание  $\Delta E$  при снижении средней длины связи В—О и синхронном изменении доминирующего типа координации бора. Существенные отклонения от данной общей зависимости наблюдаются только для соединения BAsO<sub>4</sub>. Отметим, что в работе [23] представлено только энергетическое положение максимумов отдельных линий фотоэлектронных спектров без демонстрации самих спектров. Удовлетворительное описание фазового состава образцов и методики подготовки их поверхности также не приводится. По нашему мнению, вполне можно предположить частичную гидратацию поверхности кристалла BAsO<sub>4</sub>, что, в свою очередь, вызвало завышение измеренных в эксперименте значений E(O 1s) и  $\Delta E$ . Для остальных боратов экспериментальные точки на рис. 2 укладываются на усредненную кривую в пределах возможной ошибки измерений электронных и структурных параметров.

Таким образом, для боратов зависимость  $\Delta E$  от L(B-O) имеет принципиально иной вид, чем для титанатов и ниобатов, для которых продемонстрирован рост  $\Delta E$  по мере увеличения значений L(M-O), M=Ti, Nb [10—12]. Отметим, что для титанатов и ниобатов октаэдрическая координация ионов  $Ti^{4+}$  и Nb<sup>5+</sup> сохраняется во всем интервале изменения L(M-O). Особая электронная конфигурация бора приводит к существованию двух устойчивых типов координации ионов  $B^{3+}$  в кристаллической решетке [34]. Тетраэдрическая координация бора в оксидах соответствует значению  $\Delta E \sim 339,4$  эB, а переход к треугольной координации сопровождается ростом  $\Delta E$  до уровня  $\sim 339,8-340,1$  эВ.

# Заключение

Проведенный анализ имеющихся экспериментальных данных об электронной структуре боратов без центра инверсии показал наличие весьма выраженной зависимости  $\Delta E$  для связей B—O от типа

координации бора в кристаллической решетке. К сожалению, различие в энергетической калибровке спектрометров приводит к существенному разбросу энергий выхода электронов, в результате чего сопоставление величин E(B ls) и E(O ls) по отдельности с длиной связи B—О для рассмотренной совокупности боратов становится невозможным. По данной причине вопрос о том, сдвиг какого именно уровня из пары  $B \text{ ls } u O \text{ ls при изменении координации бора является причиной изменения разности энергий <math>\Delta E$ , остается открытым. Тем не менее, величина  $\Delta E$  может быть использована в качестве индикатора типа координации бора в различных оксидных системах, включая боросодержащие стекла и тонкие легированные слои [21, 22].

### Список литературы

- 1. Chen C., Lin Z., Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals // Appl. Phys. B 2005. Vol. 80. P. 1-25.
- 2. **Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y. K., Kamimura T.** Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // Mater. Sci. Eng. 2000. Vol. 30. P. 1–54.
- 3. Vivien D., Aka G., Kahn-Harari A., Aron A., Mougel F., Bénitez J., Ferrand B., Klein R., Kugel G., Le Nain N., Jacquet M. Crystal growth and optical properties of rare earth calcium oxoborates // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 237—239. P. 621—628.
- 4. Yoshida Hidetsugu, Fujita Hisanori, Nakatsuka Masahiro, Yoshimura Masashi, Sasaki Takatomo, Kamimura Tomosumi and Yoshida Kunio. Dependences of laser-induced bulk damage threshold and crack patterns in several nonlinear crystals on irradiation direction // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 45. N 2A. P. 766—769.
- 5. **Morimoto Yukihiro, Miyazawa Shintaro and Kagebayashi Yoshio.** Water-associated surface degradation of CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystal during harmonic generation in the ultraviolet region // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. N 7. P. 2082—2090.
- 6. Atuchin V. V., Kesler V. G., Lisova I. A., Pokrovsky L. D., Pylneva N. A. and Yurkin A. M. Structure and chemical composition of  $LiB_3O_5$  surfaces // Cryst. Res. Technol. 2003. Vol. 38. N 10. P. 896-902.
- 7. Atuchin V. V., Pokrovsky L. D., Kesler V. G., Maklakova N. Yu., Yoshimura M., Ushiyama N., Matsui T., Kamimura K., Mori Y., Sasaki T. Cesium accumulation at  $CsB_3O_5$  optical surface // Opt. Mater. 2003. Vol. 23. P. 377—383.
- 8. Atuchin V. V., Hasanov T., Kesler V. G., Kokh A. E. and Pokrovsky L. D. Amorphization and chemical modification of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface by polishing // Opt. Mater. 2003. V. 23. N 1—2. P. 385—392.
- 9. **Атучин В. В., Кеслер В. Г., Покровский Л. Д.** Структурные и химические характеристики поверхностей кристаллов LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,  $\beta$ -Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т. 19. № 2—3. Р. 154—157.
- 10. Atuchin V. V., Kalabin I. E., Kesler V. G., Pervukhina N. V. Nb 3d and O 1s core levels and chemical bonding in niobates // J. Elect. Spect. Rel. Phenom. 2005. Vol. 142. P. 129—134.
- 11. **Атучин В. В., Кеслер В. Г., Первухина Н. В.** Корреляция электронных и структурных параметров фосфоро-кислородных связей в неорганических фосфатах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 1. Р. 16—18.
- 12. Atuchin V. V., Kesler V. G., Pervukhina N. V., Zhang Z. Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides // J. Elect. Spect. Rel. Phenom. 2006. Vol. 152. N 1—2. P. 18—24.
- 13. Sabharwal S. C., Sangeeta, Goswami Madhumita, Kulkarni S. K., Padalia B. D. Growth, optical transmission and X-ray photoemission studies of  $BaB_2O_4$  single crystals // J. Mater. Sci.: Mater. Elect. 2000. Vol. 11. P. 325—329.
- 14. **Atuchin V. V., Kesler V. G., Koch A. E., Pokrovsky L. D.** X-ray photoelectron spectroscopy study of  $\beta$ -BaB $_2$ O $_4$  optical surface // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 223. P. 352—360.

- 15. **Nelson A. J., Adams J. J., Schaffers K. I.** Electronic structure of gadolinium calcium oxoborate // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. N 5. P. 1128—1132.
- 16. **Nelson A. J., Adams J. J., Schaffers K. I.** Photoemission investigation of the electronic structure of lanthanum-calcium oxoborate // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. N 12. P. 7493—7495.
- 17. Atuchin V. V., Kesler V. G., Pokrovsky L. D., Maklakova N. Yu., Yoshimura M., Ushiyama N., Matsui T., Kamimura K., Mori Y. and Sasaki T. Structure and chemical composition of  $CsB_3O_5$  (CBO) optical surface // J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 2003. Vol. 13. N 1. P. 19—23.
- 18. **Кузнецов А. Ю., Кузнецов М. В., Огородников И. Н., Кружалов А. В., Маслов В. А.** Рентгеноэлектронная спектроскопия нелинейных кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 3. С. 845—848.
- 19. Atuchin V. V., Pokrovsky L. D., Kesler V. G., Isaenko L. I., Gubenko L. I. Structure and chemistry of LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO) optical surface // J. Ceram. Proces. Research. 2003. Vol. 4. N 2. P. 84—87.
- 20. **Кузнецов А. Ю., Исаенко Л. И., Кружалов А. В., Огородников И. Н., Соболев А. Б.** Электронная структура кристаллов тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 1. С. 57—59.
- 21. **Ducel J. F., Videau J. J., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.** X-ray photoelectron spectra of sodium borophosphate glasses // Phys. Chem. Glasses. 1995. Vol. 36. N 6. P. 247—252.
- 22. Chowdari B. V. R., Subba Rao G. V., Leo C. J. XPS studies and defect structure of pure and Li-doped  $SrBPO_5$  // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 727—736.
- 23. **Klingelhöfer H. and Lehmann G.** Correlation of inner shell binding energies with shifts of charge transfer bands // J. Elect. Spect. Rel. Phenom. 1979. Vol. 16. P. 259—266.
- 24. **Fröhlich R.** Crystal structure of the low-temperature form of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Z. Kristallog. 1984. Vol. 168. P. 109—112.
- 25. **Илюхин А. Б., Джуринский Б. Ф.** Кристаллические структуры двойных оксоборатов  $LnCa_4O(BO_3)_3$  (Ln=Gd, Tb, Lu) и  $Eu_2CaO(BO_3)_2$  // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 917—920.
- 26. **Zhang Y., Chen X. L., Liang J. K., Cao Y. G., Xu T.** Phase relations in the system  $La_2O_3$ —CaO— $B_2O_3$  // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 315. P. 198—202.
- 27. **Krogh-Moe J.** Refinement of the structure of caesium triborate,  $Cs_2O \cdot 3B_2O_3$  // Acta Cryst. B 1974. Vol. 30. P. 1178—1180.
- 28. Радаев С. Ф., Генкина Е. А., Ломонов В. А., Максимов Б. А., Писаревский Ю. В., Челоков М. Н., Симонов В. И. Распределение деформационной электронной плотности в триборате лития  $LiB_3O_5$  // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1419—1426.
- 29. Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Малахова Л. Ф., Бурак Я. В., Симонов В. И. Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1400—1407.
- 30. Schmidt M., Ewald B., Prots Yu., Cardoso-Gil R., Armbrüster M., Loa I., Zhang L., Huang Ya-Xi, Schwarz U. and Kniep R. Growth and characterization of BPO $_4$  single crystals // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. P. 655—662.
- 31. **Schulze G. E. R.** Die Kristallstruktur von BPO $_4$  und BAsO $_4$  // Z. Phys. Chem. B 1934. Vol. 24. P. 215—240.
- 32. Kniep R., Goezel G., Eisenmann B., Roehr C., Asbrand M., Kizilyalli M. Borophosphates a neglected class of compounds: the crystal structures of M(II)(BPO<sub>5</sub>) (M(II) = Ca, Sr) and Ba<sub>3</sub>(BP<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) // Angew. Chem. 1994. Vol. 106. P. 791—793.
- 33. **Touboul M., Penin N., Nowogrocki G.** Borates: a survey of main trends concerning crystal-chemistry, polymorphism and dehydration process of alkaline and pseudo-alkaline borates // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 1327—1342.
- 34. **Юматов В. Д., Ильинчик Е. А., Волков В. В.** Рентгеновские спектры и электронное строение соединений бора // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 12. С. 1141—1166.
- 35. **Boudrioua A., Vincent B., Kremer R., Moretti P., Tascu S., Aka G.** Linear and nonlinear optical properties of implanted Ca<sub>4</sub>GdO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> planar waveguides // J. Opt. Soc. Am. B 2005. Vol. 22. N 10. P. 2192—2199.
- 36. Kosaka S., Benino Y., Fujiwara T., Dimitrov V., Komatsu T. Synthesis and nonlinear optical properties of  $BaTi(BO_3)_2$  and  $Ba_3Ti_3O_6(BO_3)_2$  crystals in glasses with high  $TiO_2$  contents // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2067—2076.

# **М**оделирование

УДК 621.382

**И.И. Абрамов**, д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

# ПРОБЛЕМЫ И ПРИНЦИПЫ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. III. Численное моделирование в рамках полуклассического подхода

В данной части работы выделены и рассмотрены проблемы и принципы численного моделирования в рамках полуклассического подхода приборных структур микроэлектроники.

# Введение

Можно выделить два качественно различных подхода к построению и реализации моделей отмеченных классов в рамках третьего метода синтеза [1, 2] — метод региональных приближений и методы численного моделирования. Возможна, конечно же, и их комбинация. Метод региональных приближений традиционно используется при построении известных упрощенных моделей и основывается на принципе суперпозиции [3, 4]. Учитывая общирную литературу по применению этого метода, в данной части работы сосредоточим внимание на вопросах численного моделирования приборных структур микроэлектроники.

Анализ показывает, что с численным моделированием элементов связано четыре комплекса проблем, а именно [5]: 1) физические; 2) математические; 3) разработки программного обеспечения; 4) определяемые вычислительной техникой, оборудованием, идентификацией параметров моделей и заданием исходных данных. Рассмотрим эти проблемы и принципы моделирования, следуя, в основном, работе [5] с учетом произошедших перемен в анализируемой области.

# Физические проблемы

Так как строгие методы полуклассического подхода практически не реализуемы, то традиционным стал переход к кинетическому уравнению Больцмана (КУБ) [2]. Это упрощение может считаться "началом отсчета" своеобразной "системы координат" следующей (после неполноты описа-

ния) важной проблемы моделирования элементов ИС — проблемы компромисса "адекватность — реализуемость" модели (АР-проблема) [5]. С одной стороны, желательна наибольшая степень адекватности и универсальности модели. С другой стороны, хотелось бы иметь модель с приемлемой экономичностью, которая является количественной характеристикой реализуемости модели. Ранее [1] уже отмечалась противоречивость этих требований. Поэтому одной из ключевых проблем численного моделирования приборных структур и является достижение приемлемого для конкретного случая (случаев) компромисса между адекватностью, универсальностью и реализуемостью (экономичностью) модели.

Анализируя рассмотренные классы моделей [2], можно прийти к выводу, что численные (дискретные) модели верхних иерархических уровней обычно характеризуются большей адекватностью и, как правило, меньшей экономичностью, а часто вообще трудно реализуемы. При этом видно, что даже для исходных моделей верхних иерархических уровней свойствен ряд по существу вынужденных физических предположений. В моделях же нижних иерархических уровней, в частности диффузионно-дрейфовых, используется много допущений. В связи с этим у неискушенного читателя может возникнуть естественный и простой вопрос: как тогда достигаются на практике результаты, характеризующиеся достаточной адекватностью и точностью? Ответить на него не просто.

Для ответа полезно привлечь понятие "грубостии модели", введенное А. А. Андроновым. Так, с математической точки зрения, то, что описано в [2], называется редукцией, т. е. сведением системы дифференциальных уравнений, содержащей большое число уравнений (неизвестных), к более простой системе уравнений, содержащей меньшее число уравнений. Редуцированная система уравнений называется базовой, если она удовлетворяет следующим требованиям [6]:

- система должна описывать основные черты изучаемого явления;
- система должна содержать минимальное число переменных и параметров;
- система должна быть "грубой" по А. А. Андронову, т. е. при малом изменении параметров и небольшом расширении базовой системы уравнений решения должны меняться слабо.

Вследствие физической обоснованности введенных предположений системы уравнений исходных моделей рассмотренных классов [2] должны удовлетворять основным требованиям базовой системы уравнений, т. е. характеризоваться определенной структурной устойчивостью или грубостью. Таким образом, главная цель, которой необходимо добиваться при упрощении сложной системы уравнений и получении базовых моделей, — количество информации необходимо сократить, но не потерять при этом действительно ценную! Именно это утверждение можно считать одним из основных принципов моделирования элементов.

Имеющийся опыт моделирования приборных структур микроэлектроники показывает, что исходные модели отмеченных классов и многие их следствия [2] действительно являются базовыми моделями в указанном выше смысле. С их помощью и были установлены (или подтверждены) основные физические закономерности функционирования самых разнообразных полупроводниковых приборов и структур, которые согласуются с многочисленными экспериментальными данными. Это очень важно!

Понятно, что ту или иную модель применяют в зависимости от цели моделирования и возможностей исследователя. Главной при этом является отмеченная АР-проблема. Она усугубляется тем, что ввиду большого числа примененных приближений и допущений, иногда не осознаваемых, в общем случае нам не известна заранее точность используемой в каждом конкретном случае модели, а следовательно, неясна степень ее адекватности (проблема оценки адекватности модели). Заметим, что в [2] были даны лишь общие оценки для подходов. Настройка или "подгонка" параметров моделей на конкретные экспериментальные результаты, к сожалению, также в полной мере не отвечает на данный вопрос. Наиболее грамотный ответ на вопрос о степени адекватности модели может быть получен после ее одновременного сравнения с моделью заведомо более высокой адекватности моделирования и с экспериментальными данными. Хотя и это далеко не идеальный выход из положения.

Итак, оценка адекватности конкретных моделей осложняется следующими причинами [5, 7]: 1) наиболее адекватные кинетические модели и методы Монте-Карло — труднореализуемы; 2) применяется достаточно большое число приближений и в общем случае неясна их корреляция; 3) нет полной уверенности в учете в модели всех наиболее важных факторов; 4) существуют неопределенности в зависимостях параметров моделей от различных факторов; 5) не простым является процесс идентификации параметров моделей; 6) имеются погрешности в задании исходных данных и др.

Причины 1 и 2 достаточно хорошо понятны из предыдущего рассмотрения.

Проанализируем причины 3 и 4. Действительно, в каждом конкретном случае теоретического исследования приборной структуры нет полной уверенности в учете всех важных факторов в модели. Это проистекает, прежде всего, из приближенного характера даже исходных уравнений для каждого класса моделей. Имеются неопределенности

при задании граничных условий (проблема граничных условий). Многое также зависит от условий замыкания и других вспомогательных соотношений (проблема замыкания), которые могут быть различны [2]. Хотя эти вопросы достаточно неплохо в настоящее время отработаны для диффузионнодрейфовых моделей, однако даже для них не всегда ясно, все ли важные нюансы взаимодействия с окружающей средой учтены. Так, даже при использовании достаточно общих физических принципов при построении граничных условий на контактах и границах раздела на практике, как правило, применяются дополнительные допущения. Например, при рассмотрении границ раздела двух сред в законе Остроградского—Гаусса часто полагается отсутствие поверхностного заряда. Разногласия могут вызвать условия замыкания в диффузионно-дрейфовых (тепловых) и квазигидродинамических (тепловых) моделях, описывающих плотности мошности. Для гидродинамических и квазигидродинамических моделей, методов Монте-Карло частиц сложности возникают при задании граничных условий на контактах. В гидродинамических моделях серьезные возражения вызывает условие замыкания для потока теплоты (см. 16) в [2]), в связи с чем даже предлагается использовать более строгое уравнение для третьего (и выше) момента функции распределения несмотря на не менее сложную и в этом случае проблему замыкания [8]. В целом, в литературе дискуссию вызывает определенная несогласованность, связанная с эффективной массой, электронной температурой и потоком теплоты традиционных (только для электронов) гидродинамических моделях в случае непараболических зонных структур. Таким образом, возражения вызывают часто используемые законы Фурье и Видемана—Франца. Серьезный недостаток предлагаемых модификаций, однако, заключается в усложнении моделей, иногда существенном [8], даже для одного типа носителей — электронов. Более сложные соотношения выводятся и для плотностей токов в квазигидродинамическом приближении в условиях сильного электронно-дырочного рассеяния.

Значительные неопределенности могут также вносить зависимости параметров моделей от некоторых факторов (проблема вспомогательных моделей и электрофизических параметров). Наиболее удовлетворительна здесь опять же ситуация для диффузионно-дрейфовых моделей приборных структур, в частности, на кремнии [3—5, 7]. Ситуация менее удовлетворительна для других материалов, а также при описании свойств поверхностей раздела различных сред. Модели кинетических коэффициентов и ряда других электрофизических параметров (прежде всего времен релаксации) гидродинамических и квазигидродинамических моделей разработаны еще хуже. С физической точки зрения это вполне понятно. Так, подвижности в гидродинамической и квазигидродинамической моделях должны быть функциями средней энергии носителей, а точнее, функционалами функции распределения, а не локального электрического поля, как в диффузионно-дрейфовых моделях. Кроме того, предполагается, что температура носителей отлична от решеточной. Следовательно, модели ряда коэффициентов должны быть, строго говоря, модифицированы в указанных моделях по сравнению с применяемыми в диффузионно-дрейфовых. В связи с этим для моделей повышенной адекватности часто используются параметры, определенные для однородных полей и материалов с помощью методов Монте-Карло, что вызывает справедливые сомнения в корректности их применения в некоторых случаях (сильные поля, неоднородности и др.) для приборных структур. В работе [9] предложен перспективный подход к возможному решению этой проблемы, однако авторы при этом используют, хотя и подобные уравнения, но уже квантовой гидродинамики (не полуклассический подход). Значительные усилия прикладываются и для уточнения аппроксимаций для зонных структур и таких параметров, как скорости рассеяния по различным механизмам для методов Монте-Карло.

Важно обратить внимание на то, что предпочтение в диффузионно-дрейфовых моделях отдается эмпирическим моделям параметров, а не теоретическим. Аналогичный подход, как правило, приводит к неплохим результатам в моделях повышенной адекватности, в частности, в гидродинамических, квазигидродинамических и комбинированных методах Монте-Карло частиц.

Причины 5 и 6 будут более глубоко понятны из последующего рассмотрения. Здесь лишь заметим, что чем выше точность исходных данных (геометрические размеры, профиль легирования и др.), тем меньше неопределенности в них скажутся на точности моделирования реальных приборных структур. Процесс же идентификации параметров чрезвычайно важен и, в сущности, часто компенсирует как погрешности, вызванные сделанными в моделях допущениями на всех этапах их построения и реализации, так и неточности в исходных данных.

Таким образом, заранее обычно допустима лишь общая оценка типа: адекватность модели данного класса будет выше, чем другого, более низкого иерархического уровня. Учитывая отмеченные проблемы и неопределенности, это возможно далеко не в каждом конкретном случае, поэтому и полезны общие оценки, указанные в [2].

В то же время при анализе элементов зачастую не может быть установлено четких границ: для одних характеристических размеров необходимо использовать полуклассический подход, а для других — квантовомеханический. Так, даже в обычных, не с субмикрометровыми размерами, элементах кремниевых интегральных схем могут существовать локальные области, где важны квантовомеханические эффекты. Это было установлено давно в МОП-структурах в условиях сильной инверсии.

В результате могут быть ощутимые погрешности в расчете концентрации подвижных носителей заряда и поверхностного потенциала [10].

По изложенным причинам адекватность модели обычно оценивают при описании внешних электрических характеристик, пренебрегая возможными локальными возмущениями в описании внутренних. Именно данному способу, по-видимому, в большей степени и соответствуют указанные в [2] общие оценки.

Тем не менее, несмотря на отмеченные сложности были предприняты значительные усилия по оценке адекватности моделей разнообразных приборных структур на различных материалах. Литература по данному вопросу обширна, поэтому здесь приведем только основные оценки и рекомендации.

Рассмотрим сначала результаты для приборных структур на кремнии. Здесь привлекались модели различных классов, а именно: методы Монте-Карло частиц, гидродинамические, квазигидродинамические, диффузионно-дрейфовые и комбинированные. Так, в работах [11—14] было показано, что для биполярных транзисторов с толщиной базы  $W_{\rm 6} \in [30 \; {
m нм}, \; 150 \; {
m нм}]$  результаты расчета внешних (интегральных) характеристик по диффузионнодрейфовой, квазигидродинамической, комбинированной моделям и методу Монте-Карло обычно отличаются не более, чем на 10 %. В худшем случае при  $W_6 = 30$  нм отличие по току коллектора составляет около 25 % [11]. Аналогичные оценки получены в [14] при расчете времени переноса через базу. Отметим, что в указанных работах исследовались основные внешние электрические характеристики биполярных транзисторов, а именно: ток коллектора, коэффициент усиления в, граничная частота  $f_T$ , время переноса через базу. Подобные результаты были получены и для диодов. Следовательно, для кремниевых биполярных структур приведенный в [2] диапазон целесообразного применения диффузионно-дрейфового приближения  $(L_{\rm xap} \ge 0.1 \, {\rm Mkm})$  корректен в соответствии с принятым способом оценки.

Ситуация более сложна для субмикрометровых униполярных элементов кремниевых интегральных схем. Это связано с двумя основными причинами [5, 7]:

- перенос носителей заряда осуществляется в очень узкой приповерхностной области;
- для структур характерны большие электрические поля.

Так как канал МОП-транзистора в условиях сильной инверсии является, по существу, двумерным (2D) электронным газом, то ставится вопрос о необходимости разработки квантовомеханических моделей расчета ряда характеристик МОП-структур. В то же время с использованием моделей только полуклассического подхода из отмеченной иерархии не удалось убедительно подтвердить принципиальную необходимость учета ряда кине-

тических эффектов при расчете вольт-амперных характеристик (BAX) самых разнообразных элементов даже при длине канала  $L_{\rm k} \approx 0,1...0,3$  мкм.

Убедительные результаты, подтверждающие последнее утверждение, приведены в статье [15]. Так, максимальное отличие результатов, полученных с помощью диффузионно-дрейфовых моделей и моделей более высокого уровня адекватности, по току стока  $I_{\rm c}$  составляет около 27 % при очень малой длине канала в 0,1 мкм. Еще меньшее отличие получено (до 20 %) для n- и p-канальных МОП-транзисторов в работах [16, 17]. Очевидно, что это приемлемая для практики точность. Аналогичные погрешности (до 30 %) получаются при расчете крутизны и граничной частоты  $f_T$  [16]. Исключением, по-видимому, являются случаи расчета токов, обусловленных ударной ионизацией. В таких случаях, однако, корректировка диффузионно-дрейфовой модели может быть с успехом осуществлена с использованием более адекватных моделей скорости ударной ионизации и некоторых других параметров [18]. В связи с этим уместно подчеркнуть, что даже в традиционных диффузионно-дрейфовых моделях эффекты горячих носителей заряда все же частично учитываются путем включения зависимостей подвижности от напряженности электрического поля и добавления скорости ударной ионизации в модель рекомбинации — генерации.

В чем же секрет того, что диффузионно-дрейфовые модели обеспечивают приемлемую точность расчета тока стока для МОП-транзисторов со сверхмалыми длинами канала? Оказывается, что в области отсечки канала вклад эффекта всплеска скорости в ток  $I_{\rm c}$  во многом компенсируется дополнительным падением концентрации подвижных носителей заряда в ней же [19].

Важно подчеркнуть, что диффузионно-дрейфовые модели с успехом использовались при создании и анализе первых реальных МОП-транзисторов с длинами каналов и затворов в диапазоне 70— 130 нм [20—22]. Как отмечают авторы этих статей, без применения известных программ FIELDAY и MINIMOS, в основу которых положены двумерные численные диффузионно-дрейфовые модели, разработка таких МОП-структур была бы крайне затруднительна. Опыт использования диффузионно-дрейфовых моделей положителен и при синтезе новых приборных структур на основе кремния с экстремально малыми длинами затвора. Так, в работе [23] диффузионно-дрейфовая модель с модификацией для учета туннельного тока применялась для исследования элемента с длиной канала  $L_{\rm K} \approx 16$  нм. Это уже выход на указанный в [2] предел. Заметим, что авторами [23] отмечалось, что вклад туннельного тока не столь существенен относительно тока, который получен с помощью только диффузионно-дрейфовой модели, и составляет около 15 %.

Таким образом, диффузионно-дрейфовые модели допустимо использовать для получения количественной информации о внешних электрических ха-

рактеристиках приборных структур на кремнии с длинами  $L_{\rm xap}$  до 0,1 мкм. Полезные качественные и полуколичественные оценки могут быть получены вплоть до  $L_{\rm xap}$  в несколько длин волн де Бройля  $\lambda_{\rm B}$ .

В чем же причины того, что диффузионнодрейфовые модели продолжают "работать"? Наиболее важными из них являются:

- возможное подобие моделей полуклассического и квантовомеханического подходов [2];
- в настоящее время показано, что с использованием более адекватных моделей для кинетических коэффициентов точность расчета плотности тока с помощью диффузионно-дрейфовых моделей может быть повышена вплоть до уровня кинетического моделирования. В целом, расширение диапазона справедливости диффузионно-дрейфовых моделей часто достигается с помощью более адекватных моделей подвижностей, скорости ударной ионизации, эффектов сильного легирования и др.;
- детальные исследования показывают [24], что в кремниевых биполярных и униполярных приборных структурах существуют области с ограничением плотности тока, которые неплохо описываются уравнениями для плотности тока диффузионно-дрейфовой модели;
- принципы, используемые при задании граничных условий в различных моделях полуклассического подхода, аналогичны, носят достаточно общий характер и, как правило, не нарушают существенным образом адекватность моделей.

Следовательно, исходная диффузионно-дрейфовая модель [2] обладает приемлемой грубостью при описании внешних электрических характеристик приборных структур микроэлектроники на кремнии.

Тем не менее, необходимо сделать несколько замечаний. Проведенные исследования показали, что для более адекватного описания внутренних характеристик учет эффекта всплеска скорости и других эффектов горячих носителей заряда желателен уже при  $L_{\rm xap} \le 0,2{-}0,3$  мкм для МОП-транзисторов. Может также понадобиться учет в различных моделях полуклассического подхода разнообразных механизмов рассеяния и даже введение квантовомеханических коррекций. Без них, в частности, невозможен расчет тока затвора, обусловленного не только термоэлектронной эмиссией, но и туннелированием носителей заряда, а также ВАХ затвора для ультратонких диэлектриков. Случаями, требующими дополнительного повышенного внимания, являются также пониженные температуры окружающей среды и сверхбыстрые переходные процессы.

Таким образом, для моделирования физических процессов в приборных структурах на кремнии целесообразно использование диффузионно-дрейфовых (с возможной корректировкой моделей ряда параметров) и комбинированных моделей. Именно с помощью моделей данных двух классов наиболее удачно компромиссно разрешается АР-проблема. В ком-

бинированных моделях не простыми задачами, однако, являются выделение областей необходимого применения моделей повышенной адекватности и задание соответствующих граничных условий для "сшивки" моделей.

Подобные исследования по оценке адекватности моделей были проведены для приборных структур на GaAs и других полупроводниках. При этом с помощью методов Монте-Карло частиц, гидродинамических, квазигидродинамических, диффузионно-дрейфовых и комбинированных моделей анализировался широкий спектр приборов, а именно: диоды (типа  $n^+ - n - n^+$ , лавинно-пролетные, с двойной инжекцией и др.), биполярные транзисторы, транзисторы с проницаемой базой, гетероструктурные биполярные транзисторы, полевые транзисторы со структурой металл — полупроводник, гетероструктурные полевые транзисторы с селективным легированием и др. Исследовалось влияние на характеристики следующих кинетических эффектов и явлений: разогрева и охлаждения носителей заряда, всплеска дрейфовой скорости, ударной ионизации, междолинных переходов, термоэлектронной эмиссии, квазибаллистического и баллистического транспорта. Результаты показывают, что отмеченные кинетические эффекты имеют гораздо более существенное влияние на приборные структуры на GaAs, InP и других материалах с более легкими, чем у кремния, эффективными массами. В частности, эффект всплеска скорости для GaAs важно учитывать для элементов с субмикрометровыми размерами с  $L_{\mathrm{xap}} \leqslant 1$  мкм при T = 300 K. Полезные количественные оценки при расчете внешних электрических характеристик с помощью диффузионно-дрейфовых моделей могут быть, по-видимому, получены в диапазоне до  $L_{\mathrm{xap}} \approx 0.5-1$  мкм при корректировке моделей ряда параметров с помощью экспериментальных данных или методов Монте-Карло, а также путем разбиения плотности тока электронов на несколько составляющих.

В целом, для приборных структур на GaAs и других полупроводниковых материалах с более легкими эффективными массами, нежели у Si, целесообразные диапазоны учета указанных кинетических эффектов для  $L_{\rm xap}$ , в 2-5 раз больше по сравнению со структурами на кремнии. Наиболее удачные компромиссные решения AP-проблемы для приборных структур на основе соединений типа  $A^{III}B^V$  с активными областями субмикрометровых размеров достигаются с помощью гидродинамических, квазигидродинамических и комбинированных моделей, в которых используются методы Монте-Карло.

### Математические проблемы

Применяемые математические методы в значительной степени определяют реализуемость распределенных дискретных (численных) моделей. Практика показывает, что использование стан-

дартных численных методов редко приводит к получению успешных результатов. Поэтому выход может быть найден в разработке специальных численных методов, являющихся предметом изучения науки, именуемой вычислительной физикой. В нашем случае речь идет о вычислительной микро- и наноэлектронике.

Так как различные классы моделей порождают специфические системы уравнений, то для каждого из них должны быть разработаны свои методы. Проблема усложняется еще тем, что в рамках даже одного класса решаемые системы уравнений иногда значительно различаются [2]. В результате этого и иных причин эффективность и надежность методов может в сильной степени зависеть от конкретной постановки задачи, вида элементов, режимов работы и многих других факторов. Следовательно, для различных классов моделей должен быть разработан спектр численных методов и в идеальном случае должны быть установлены условия целесообразного применения каждого из них, что, к сожалению, недостижимо на практике. Заметим, что при разработке методов ряда классов, к счастью, есть и общие эффективные направления и принципы. Рассмотрим их также.

В настоящее время наиболее разработаны численные методы реализации диффузионно-дрейфовых моделей, причем в одно-, двух- и трехмерном случаях. В связи с этим представляется возможным выделить комплекс основных характерных проблем, которые возникают или встретятся при большей разработанности классов моделей более высоких иерархических уровней.

Проблемы начинаются с исследования существования и единственности решения фундаментальной системы уравнений (ФСУ) [25], составляющей основу диффузионно-дрейфовых моделей [2]. Они связаны с тем, что ФСУ — сильно нелинейная система уравнений, поэтому исследование существования и единственности решения в общем случае при заданных либо токах, либо напряжениях на контактах элемента не представляется возможным [25]. К сожалению, исследования проведены лишь в ряде упрощенных случаев. В то же время такой анализ чрезвычайно важен, поскольку позволил бы в каждом конкретном случае ответить на вопрос о целесообразности поиска численного решения вообще, а следовательно, и об адекватности описания физического объекта в целом исходной непрерывной моделью.

Другие математические проблемы связаны с процессами [25]: построения дискретных моделей; реализации дискретных моделей; обработки результатов моделирования и оценки адекватности моделирования. Все они осложняются чрезвычайно ограниченными возможностями строгих математических исследований применимости тех или иных математических методов. Так, при анализе методов построения дискретных диффузионнодрейфовых моделей не представляется возможным

детально исследовать такие важнейшие математические свойства получаемых разностных схем, как их устойчивость и сходимость [25, 26]. Подобные проблемы возникают и при анализе сходимости математических методов реализации этого класса моделей [25, 27].

В целом, основные проблемы на этапах построения и реализации дискретной модели возникают при разработке следующих методов и алгоритмов [25]:

- аппроксимации ФСУ и граничными условиями;
- выбора сетки пространственной дискретизации;
- выбора шага по времени;
- решения системы нелинейных уравнений дискретной модели;
- выбора начальных приближений;
- решения систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ).

Практика показывает, что наиболее значительные успехи в разработке эффективных численных методов и алгоритмов достигаются при интенсивном использовании физических принципов, законов и предположений о возможности построения и реализации дискретных моделей на максимально допустимом числе этапов.

При аппроксимации ФСУ с граничными условиями традиционно применяются либо метод конечных разностей, либо метод конечных элементов. Было показано [28], что применяя соответствующие аппроксимации и разбиения областей, с помощью обоих методов могут быть получены практически одни и те же уравнения дискретной модели, как в одномерном, так и в многомерном случаях. В настоящее время считается целесообразным использование так называемых физических подходов к построению дискретных моделей [7, 25, 28]. При конечно-разностной аппроксимации применяются либо метод интегрирования на ячейке (box integration method) [7, 25, 28], либо метод интегрального тождества Марчука [7, 25] в рамках интегро-интерполяционного подхода Тихонова-Самарского в сочетании с использованием физически согласованных приближений на ячейке сетки пространственной дискретизации. Методы данного типа предложены как для уравнений непрерывности (методы Шарфеттера—Гуммеля и др. [7, 25, 28]), так и для уравнения Пуассона [7, 25].

Непростым является построение сетки пространственной дискретизации, особенно в методе конечных элементов. В целом, применяются три способа построения сетки [7, 25]:

- на основе равномерного распределения ошибки усечения;
- эмпирический;
- табличное задание.

В настоящее время наиболее распространен второй способ. Данная проблема, к счастью, не столь критична для отмеченных физических конечно-разностных формулировок [7, 25].

При аппроксимации по времени предпочтение обычно отдается неявным методам, причем с оценкой локальной погрешности усечения для автоматического выбора шага интегрирования по времени в процессе счета [25]. Иногда достаточно эффективно используются полунеявные разностные схемы [25, 27].

Для решения получаемой после аппроксимаций системы нелинейных алгебраических уравнений, составляющей дискретную модель, возможно применение нескольких подходов в рамках принципа последовательных приближений (итераций). Обычно для реализации дискретных диффузионнодрейфовых моделей используются два итерационных подхода [7, 25]:

- метод Ньютона или его модификации;
- итерационные методы последовательного типа. Численное решение всех нелинейных алгебраических уравнений модели методами первого типа осуществляется олновременно (одновремен-

типа осуществляется одновременно (одновременная концепция). Анализ и выделение типичных составных этапов и особенностей, возникающих при построении и реализации дискретной модели с использованием последовательной концепции (методы второго типа), позволил сформулировать сис*темный подход* [7, 29] к решению систем дифференциальных уравнений в частных производных, составляющих диффузионно-дрейфовые модели. Основная идея введения такого подхода заключалась в том, что в его рамках становится более глубоко понятен смысл разрабатываемых системных методов, а также их отличие друг от друга. Кроме того, легко может быть проведена классификация специализированных методов последовательной концепции [7, 25]. Первым методом данного типа являлся метод Гуммеля. Его принципиальный момент — линеаризация уравнения Пуассона с учетом статистики Больцмана (ключевое физическое предположение метода).

В настоящее время разработаны самые разнообразные методы решения уравнений дискретной модели (см. например [7, 25, 27, 28]), характеризующиеся различной универсальностью, эффективностью и надежностью. Считается, что при несильной нелинейности задачи предпочтительнее методы последовательной концепции, а для силь**ной** — **одновременной**. Однако часто это бывает не так. Многое зависит от выбора начального приближения, моделируемого элемента и ряда других факторов. Анализ показывает, что наибольшую перспективу для дальнейшего развития представляют комбинированные методы [7, 25]. Их сущность состоит в чередовании известных методов, перестановке или замене их этапов и применении некоторых других принципов. С помощью комбинированных методов часто может быть повышена гибкость (включая улучшение надежности сходимости) традиционных методов одновременной и последовательной концепций, уменьшены требуемые затраты машинного времени.

Выбор начального приближения имеет чрезвычайно важное значение в процессе реализации дискретной модели, прежде всего, в стационарном случае, так как от его качества зависит эффективность расчетов, а в ряде случаев — и надежность сходимости итераций. Общепризнанным является необходимость выбора начального приближения с использованием физических предположений. Возможны два подхода к решению этой задачи [7, 25]:

- выбор начального приближения пошаговым, последовательным способом;
- выбор начального приближения для всей задачи при заданных смещениях.

Эффективным при решении задачи выбора начального приближения часто оказывается применение комбинированных методов [7, 25].

Необходимо сделать замечание по поводу критерия завершения внешних итераций. Основная проблема здесь хорошо известна в вычислительной математике. Для полностью достоверной оценки нам нужно знать заранее решение задачи, которое мы ищем. Наиболее часто в рассматриваемой задаче используются следующие критерии завершения итераций [3, 4, 7, 25]:

- по минимизации невязки с требуемой точностью;
- по уменьшению изменения электростатического потенциала с требуемой точностью;
- по выполнению свойства консервативности плотности полного тока с требуемой точностью.

Каждый из отмеченных критериев имеет свои достоинства и недостатки, поэтому целесообразно применять одновременно несколько из них, например, второй и третий критерии [7, 25].

При решении СЛАУ, возникающих при реализации дискретных моделей, используется широкий ассортимент известных прямых и итерационных методов, а именно: прогонки, инвариантного погружения, последовательной верхней и нижней релаксации, Чебышева (циклический), переменных направлений, Зейделя, различные варианты блочных методов, Булеева, Федоренко, Стоуна, неполного разложения Холецкого с сопряженными градиентами и др. При относительно небольших размерах СЛАУ (до 1000, т. е. в одно- и двумерном случаях) весьма эффективным может быть использование прямых методов [25, 27]. При больших размерностях, т. е. в двух- и трехмерном случаях, предпочтение отдается итерационным методам, которые менее чувствительны к влиянию ошибок округления [7, 25, 27]. Заметим, что в трехмерном случае размерность СЛАУ может достигать 10<sup>5</sup> и более. Поэтому разработка алгоритмов решения СЛАУ повышенной эффективности является актуальной задачей, так как их свойства во многом и определяют общую вычислительную эффективность реализуемой дискретной модели. Использование информации о физике исследуемых элементов полезно при разработке критериев завершения итераций и в данном случае.

Ряд специфических математических проблем встречается в процессе обработки и оценки адекватности результатов моделирования [25].

При обработке результатов моделирования главные проблемы вызваны необходимостью обработки значительных массивов информации и вычислением электрических характеристик элементов. В первом случае традиционно более или менее эффективно используются различные методы визуализации. Во втором случае трудности связаны со сложностью вычисления на ЭВМ разности почти одинаковых чисел. Здесь, по существу, обязательна разработка специальных методов расчета токов (например, на основе принципа консервативности плотности полного тока [3, 4, 25]) и других выходных параметров [3, 4, 30]. В противном случае может значительно падать эффективность методов реализации модели при расчетах в области малых токов и некоторых других случаях. Следовательно, при решении проблем обработки информации должны также использоваться физические принципы, законы и предположения.

Вследствие того, что в настоящее время невозможна прямая экспериментальная проверка результатов моделирования по основным переменным (концентрации подвижных носителей заряда, электростатический потенциал и др.) в элементах микроэлектроники, она должна быть опосредованной и комплексной. В идеальном случае в нее необходимо включить определенную последовательность процедур [25]:

- исследование существования и единственности решения;
- теоретическая оценка адекватности дискретной модели исходной непрерывной;
- экспериментальное исследование дискретной модели путем вариации ее различных числовых параметров (числа узлов сетки пространственной дискретизации, шагов по времени, параметров и критериев сходимости итерационных методов и т. д.);
- сравнение результатов реализации дискретной модели с экспериментальными данными по интегральным параметрам и с исследованиями других авторов;
- сопоставление дискретной модели с моделями других классов.

Естественно, такая проверка порождает значительные проблемы и обычно проводится, к сожалению, в сильно усеченном виде.

Ряд проблем, подобных рассмотренным, возникает и при построении и реализации дискретных моделей других классов. Аналогичны и принципы их компромиссного разрешения. Имеющиеся данные подтверждают это утверждение. Поэтому остановимся на наиболее важных моментах. Отметим, что некоторые выделенные ранее принципы, подходы и методы с успехом обобщаются.

Гидродинамические и квазигидродинамические численные модели обычно разрабатываются в од-

но- и двумерном случаях. Это имеет оправдание. Во-первых, эффекты горячих носителей, для описания которых в основном и используются данные модели, часто возникают в структурах с очень малыми размерами активных областей с доминирующим транспортом в одном или двух измерениях. Во-вторых, разработка этих численных моделей более сложна по сравнению с диффузионно-дрейфовыми моделями. Однако вполне может оказаться, что неучет трехмерных эффектов в некоторых приборных структурах будет оказывать гораздо более существенное влияние на их электрические характеристики по сравнению с эффектами горячих носителей. Более того, трехмерные механизмы, возможно, могут оказывать влияние и на проявление самих эффектов горячих носителей заряда. Подобные примеры известны для диффузионнодрейфовых моделей [7].

При построении дискретных гидродинамических и квазигидродинамических моделей применяется метод конечных разностей или метод конечных элементов. С учетом опыта разработки дискретных диффузионно-дрейфовых моделей физические подходы использовались при построении численных гидродинамических и квазигидродинамических моделей с самого начала в рамках обоих методов [31, 32]. Рядом авторов подчеркивается более высокая степень сложности построения дискретных гидродинамических моделей по сравнению с численными диффузионно-дрейфовыми моделями, вызванная следующими факторами [19, 33]:

- возросшей жесткостью уравнения для момента;
- резкими изменениями члена  $(\vec{EJ})$  в уравнении баланса энергии (13) в [2];
- влиянием температуры.

Отметим также просто увеличение числа уравнений. Еще большие проблемы могут возникнуть при усложнениях вида гидродинамической модели [8], так как физические подходы в данных случаях фактически не разработаны. Использование же стандартных методов к построению разностных схем может приводить к численным неустойчивостям [8].

При реализации дискретных гидродинамических и квазигидродинамических моделей применяются методы одновременной и последовательной концепций. В более сложном двумерном случае предпочтение отдается методам последовательной концепции. В работах [7, 34, 35] описан многоступенчатый метод реализации обобщенной гидродинамической модели [2]. Многие известные методы последовательной концепции для более простых моделей могут интерпретироваться как частные случаи данного метода. При выборе начального приближения также используются физические предположения. Для построения и реализации гидродинамических и квазигидродинамических моделей может применяться макрочастичный подход, который, однако, на практике широкого распространения не получил [36].

Таким образом, методы построения и реализации дискретных гидродинамических и квазигидродинамических моделей разработаны в гораздо меньшей степени по сравнению с соответствующими методами диффузионно-дрейфовых моделей. Тут еще многое предстоит сделать.

Методы Монте-Карло частиц при моделировании приборных структур, к сожалению, характеризуются крайне низкой эффективностью по сравнению с рассмотренными моделями, а следовательно, алгоритмы их реализации нельзя признать удовлетворительными. Поэтому значительное внимание здесь уделяется различным ускоряющим процедурам [37]. Отмеченный существенный недостаток, как правило, усугубляется следующими факторами и ситуациями:

- низкими полями, большими концентрациями примесей в некоторых областях;
- инжекцией через барьеры, в частности, при больших обратных смещениях;
- рекомбинацией—генерацией;
- граничными условиями на контактах;
- учетом квантовых эффектов (вырождение и др.);
- рассеянием носитель—носитель и др.

Кроме того, методы Монте-Карло для случая анализа малых сигналов фактически не разработаны. Следовательно, и здесь предстоит еще многое сделать.

По изложенным причинам в настоящее время интенсивно разрабатываются комбинированные модели, с помощью которых очень часто удается получить наиболее приемлемые компромиссные решения АР-проблемы с позиции эффективности численных методов построения и реализации моделей. Анализ показывает, что комбинированные модели с успехом разрабатываются и применяются уже давно. Отметим лишь следующие методы и подходы, используемые при синтезе этого класса моделей:

- метод региональных приближений;
- метод матрицы рассеяния;
- гибридный подход;
- методы построения физических разностных схем. Первый и четвертый уже рассматривались.

В гибридном подходе к построению комбинированных численных моделей, например, в качестве базовой модели используется диффузионнодрейфовая модель, а метод Монте-Карло частиц применяется в отдельных локальных областях. Интересную альтернативу прямым численным методам в области моделирования элементов микроэлектроники может составить метод матрицы рассеяния\*, в частности, для неявного решения кинетического уравнения Больцмана. Было показано [38], что результаты, полученные с помощью этого метода, хорошо согласуются с расчетами по методу

<sup>\*</sup> Данный метод, как известно, широко используется при анализе устройств СВЧ электроники.

Монте-Карло частиц, однако при более высокой эффективности.

Таким образом, наиболее удачные компромиссные решения AP-проблемы для приборных структур микроэлектроники в настоящее время достигаются с помощью классов диффузионно-дрейфовых или комбинированных моделей, численные методы построения и реализации которых в целом характеризуются удовлетворительной эффективностью и надежностью.

### Проблемы разработки программ

Реальные возможности моделирования в значительной степени определяются именно имеющимся в наличии программным обеспечением (ПО). При анализе данного комплекса проблем будем в основном следовать работам [3—5, 25, 39]. Наиболее развито в настоящее время ПО, базирующееся на различных диффузионно-дрейфовых моделях. Его классификация дана в [5, 39]. Рассмотрим ее кратко.

Выделяются два класса ПО численного моделирования приборных структур ИС, а именно: ПО элементов и ПО фрагментов. К первому классу относятся три вида ПО: специализированные программы; комплексы программ с упрощенной моделью; программы общего назначения. Наибольшей универсальностью среди ПО данного класса характеризуются программы общего назначения, которые предназначены для расчета элементов различных видов. К ним могут быть отнесены: АЛЬФА, ПАРИС, FIELDAY, TRANAL, BAMBI, PISCES, SIMBA, HFIELDS, BIUNAP, KFSM и др. В зарубежной литературе они называются "general purpose programs".

ПО отмеченного класса в общем случае не позволяет моделировать более сложные структуры СБИС и УБИС, представляющие собой разнообразные фрагменты: логические элементы; схемы, состоящие из нескольких элементов, и т. д. Анализ таких приборных структур становится все более целесообразным с повышением степени интеграции интегральных схем. В этом случае необходимо использовать ПО второго класса, включающего следующего вида ПО: программы схемотехнического моделирования; программы двухуровневого моделирования по маршруту "элемент — схема"; программы смешанного моделирования; универсальные программы численного моделирования элементов и фрагментов. Наибольшей универсальностью среди ПО данного класса характеризуются программы последнего вида, к которым могут быть отнесены [25, 39]: PNAIIL, UNTEMP и TREADE.

Каждый из отмеченных классов и видов ПО имеет свои достоинства и недостатки [5, 39]. Интересно заметить, что все виды ПО указанных классов перечислены в соответствии с порядком их появления во времени. В целом, ПО соответствующего вида занимает свою "экологическую нишу" при практическом решении АР-проблемы. Так,

программы, характеризующиеся наименьшей адекватностью моделирования, интенсивно разрабатывались на ранних стадиях развития ПО, основанного на диффузионно-дрейфовых моделях. Это во многом определялось возможностью практической реализации моделей, т. е. вычислительной техникой, математическими методами и т. д. По мере их совершенствования повышалась адекватность моделирования и осуществлялся переход к ПО новых видов.

Отмеченные причины во многом привели к тому, что развитие ПО, реализующего модели более высоких иерархических уровней, т. е. других разновидностей, происходит по подобному "сценарию". Главное внимание пока уделяется разработке ПО элементов (первого класса). В основном это программы одномерного и двумерного анализа. Популярный путь — это модернизация программ, основанных на дискретных диффузионно-дрейфовых моделях. В двумерном случае известными примерами являются: для гидродинамических и квазигидродинамических моделей — модифицированные программы GALENE, MINIMOS, HFIELDS, а для комбинированной (диффузионно-дрейфовая и метод Монте-Карло частиц) модели — программа PISCES-MC. К сожалению, программы DAMO-CLES, APSIS и др. [37], реализующие метод Монте-Карло частиц, предназначены для использования на векторных и многопроцессорных вычислительных системах и характеризуются огромными затратами времени даже этих высокопроизводительных систем. В связи с этим данный инструментарий пока нецелесообразно применять в инженерных приложениях [37].

Таким образом, несмотря на большое разнообразие ПО численного моделирования приборных структур микроэлектроники каждый из рассмотренных классов, видов и разновидностей ПО, т. е. по отдельности, имеет свои достоинства и недостатки.

Большинство программ численного моделирования — программы двумерного анализа. В то же время даже простейшие элементы СБИС и УБИС характеризуются трехмерной структурой. Результатом могут быть значительные погрешности расчетов по программам двумерного анализа [7]. Кардинальное решение проблемы — разработка программ трехмерного моделирования, однако они, к сожалению, требуют больших вычислительных ресурсов ЭВМ. В связи с изложенным желательно наличие иерархического ряда программных средств, состоящего из ПО одномерного, двумерного и трехмерного анализа, причем различных классов, видов и разновидностей. Один из возможных компромиссных вариантов решения рассматриваемой проблемы предложен и реализован в комплексе программ численного моделирования приборных структур микроэлектроники NASD [7, 40, 41].

Значительные сложности возникают в процессе разработки ПО, которые усугубляются рассмот-

ренными ранее многочисленными проблемами. К основным факторам, определяющим проблемы создания ПО, следует отнести [5, 25]:

- длительный срок, приводящий к целесообразности использования *принципа последовательной разработки ПО* [25] многомерного численного моделирования, характеризующегося определенной универсальностью;
- недостаточное число квалифицированных разработчиков ПО данного типа;
- вариации численных методов и алгоритмов;
- сложность тестирования программ, что приводит к необходимости разработки многошаговых процедур тестирования [25];
- отсутствие вычислительной техники требуемой повышенной производительности;
- большие потоки выходной информации;
- значительные финансовые затраты на разработку ПО.

В результате, качественный уровень (по надежности, точности, эффективности и др.) ПО численного моделирования приборных структур микроэлектроники еще далек от достигнутого для программ схемотехнического моделирования. При этом инструментарий очень часто является научно-исследовательским и, следовательно, не предназначен для широкого использования. Система моделирования приборов ATLAS компании Silvaco является, по-видимому, одним из наиболее успешных примеров коммерциализации в данной наукоемкой области. По ряду из отмеченных причин известный консорциум SEMATECH прикладывает серьезные усилия в области стандартизации, способствующей более успешному распространению и эксплуатации ПО численного моделирования приборных структур микроэлектроники.

### Проблемы, определяемые вычислительной техникой, оборудованием, идентификацией параметров моделей и заданием исходных данных

Проблемы, вызванные недостаточным быстродействием ЭВМ, удается смягчить с помощью многопроцессорных вычислительных систем, спецвычислителей и др. Максимальный эффект при этом достигается путем разработки программ, реализующих методы и алгоритмы параллельных вычислений. Здесь лишь отметим следующие известные программы моделирования приборных структур микроэлектроники, в которых реализован такой подход: DAMOCLES, McPOP, версии MINIMOS, CADDETH, PISCES и др. В целом отмеченные подходы представляют несомненную ценность, особенно для реализации моделей повышенной адекватности. Очевидно, что высокоадекватная модель, требующая огромных затрат вычислительных ресурсов ЭВМ, не может широко использоваться, т. е. часто является фактически бесполезной. Ситуация, конечно же, будет улучшаться по мере дальнейшего повышения количественных и качественных показателей вычислительной техники.

Значительные проблемы могут возникать при идентификации параметров моделей и задании исходных данных. Это связано с тем, что в идеальном случае исходная информация сама должна быть предметом математического моделирования. Так, при задании электрофизической структуры элемента, строго говоря, необходимо моделирование технологического маршрута изготовления интегральных схем (ИС), состоящего из десятков и сотен технологических операций. Несмотря на большие усилия и успехи по разработке моделей, по крайней мере, базовых технологических операций изготовления кремниевых ИС, здесь еще многое предстоит сделать [42]. Во многом, поэтому консорциум SEMATECH инициировал дорогостоящие работы по созданию и поддержке единой базы данных экспериментальных профилей легирования [42]. При задании параметров моделей приходится считаться и с недостатком устоявшихся моделей для различных материалов для таких важных параметров, как подвижность, время жизни, время релаксации, сужение ширины запрещенной зоны и др.

Что же делать в такой ситуации имеющихся неопределенностей, часто весьма значительных? На помощь приходят два важных свойства моделей их адекватность и грубость, а также то, что на практике обычно используются эмпирические модели электрофизических параметров с дополнительной экспериментальной идентификацией параметров этих моделей. В результате модель элемента ИС может быть согласована с экспериментальными данными. Отмеченные неопределенности, однако, отразятся на числовых значениях параметров, т. е. они становятся в некотором смысле эффективными (подгоночными). Таким образом, получаем: изменение физического содержания параметра, что может приводить к сложности сопоставления моделей различных классов; понижение универсальности модели. В целом, процесс идентификации параметров моделей, по существу, направлен на ослабление одной из фундаментальных проблем моделирования — проблемы неполноты описания модели [1].

Процесс идентификации параметров моделей элементов ИС подробно рассмотрен в работах [3, 4], поэтому здесь отметим наиболее важные для нас моменты. Прежде всего, наличие методики идентификации параметров является важным условием эффективного использования модели на практике. При этом процесс идентификации параметров очень существенно различается для электрических и физико-топологических моделей приборных структур микроэлектроники. Тем не менее, выделяются всего лишь два качественно различных метода идентификации параметров моделей, применяемых при их настройке на экспериментальные данные [3, 4]: прямые измерения; на основе оптимизационных процедур.

Для многомерных численных моделей биполярных и МОП-транзисторов ситуация облегчается тем, что, согласно современным представлениям,

некоторые из электрофизических параметров, как правило, слабо зависят от технологии изготовления и конструктивных особенностей элементов. Для диффузионно-дрейфовых моделей к ним относятся [3, 4, 25]: параметры эффектов сильного легирования; подвижности; коэффициенты Ожерекомбинации. Вопрос оказывается сложнее при задании рекомбинационных параметров (времена жизни) и параметров, характеризующих поверхности (скорость поверхностной рекомбинации, плотность состояний на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> и др.), так как они в большей степени зависят от технологии изготовления ИС. Часто здесь достаточно эффективно используется оптимизационный метод идентификации небольшого числа (нескольких) параметров [3, 4].

Необходимо отметить, что методики идентификации параметров моделей повышенной адекватности, по существу, только начинают разрабатываться. Проблемы здесь обостряются недостаточностью наших физических познаний, необходимостью применения сложного дорогостоящего оборудования, как правило, увеличением числа параметров по сравнению с диффузионно-дрейфовыми моделями. Хотя ситуация более или менее удовлетворительна для приборных структур на кремнии, особенно для диффузионно-дрейфовых моделей, однако и здесь не все так гладко и безмятежно. Достаточно отметить, что уже в течение нескольких десятков лет\* постоянно осуществляется модернизация моделей подвижностей для МОПтранзисторов в известной программе MINIMOS, в частности, их адаптация, или "эволюция", как назвали сами авторы, для моделирования элементов ИС, изготовленных по новым технологиям с уменьшающими проектными нормами.

По изложенным причинам в системах многоуровневого моделирования по маршруту "технология — элемент — схема" [3, 4, 39], разрабатываемых, как правило, в ведущих корпорациях электронной промышленности мира, очень серьезное внимание уделяется процедурам идентификации параметров моделей. В качестве примера отметим лишь одну из первых систем подобного рода — MECCA [43].

Таким образом, по мере повышения адекватности моделей потребуется использование все более мощной измерительной техники, необходимой для идентификации параметров, а также разработка соответствующих методик измерения, во многом зависящих от моделей элементов.

Проведенный анализ основных проблем моделирования приборных структур микроэлектроники позволяет сделать вывод о том, что серьезный успех может достигаться лишь при комплексном подходе к компромиссному разрешению рассмотренных ранее проблем в рамках поставленных целей. При этом особое внимание необходимо уделить

подходам, моделям, методам, алгоритмам и программам, характеризующимся повышенной универсальностью. Одним из стратегических направлений должно быть создание интегрированных интеллектуальных систем автоматизации научных исследований и систем автоматизированного проектирования элементов на основе спектра моделей различных классов. Достижения в данных направлениях, бесспорно, будут способствовать углублению наших познаний чрезвычайно интересного "мира" приборных структур микроэлектроники.

#### Список литературы

- 1. **Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. Часть І. Основные положения // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 8. С. 34—37.
- 2. **Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. Часть II. Модели полуклассического подхода // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 9. С. 26—36.
- 3. **Абрамов И. И.** Курс лекций "Моделирование элементов интегральных схем": Учеб. пособие. Мн.: БГУ, 1999. 92 с.
- 4. **Абрамов И. И.** Лекции по моделированию элементов интегральных схем. Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2005. 152 с.
- 5. **Абрамов И. И., Харитонов В. В.** Проблемы моделирования элементов кремниевых интегральных схем // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1991. Вып. 5. С. 3—9.
- 6. **Чернавский Д. С.** Синергетика и информация: Динамическая теория информации. М.: Наука, 2001. 244 с.
- 7. **Абрамов И. И.** Моделирование физических процессов в элементах кремниевых интегральных микросхем. Мн.: БГУ, 1999. 189 с.
- 8. **Guo L., Cheng M.-C., Luo Y., Fithen R. M.** Four-moment hydrodynamic modelling of a submicrometre semiconductor device in a non-parabolic band structure // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. N 7. P. 913—921.
- 9. Cai J., Cui H. L. Semiconductor device simulation with the Lei-Ting balance equations // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 11. P. 6802-6813.
- 10. **Hsing C. T., Kennedy D. P., Sutherland A. D., van Vliet K. M.** Quantum mechanical determination of the potential and carrier distributions in the inversion layer of metal-oxide-semiconductor devices / Phys. Status Solidi (a). 1979. V. 56. N 1. P. 129—141.
- 11. **Cook R. K.** Numerical simulation of hot-carrier transport in silicon bipolar transistors // IEEE Trans. 1983. V. ED-30. N 9. P. 1103—1110.
- 12. **Park Y.-J., Navon D. H., Tang T.-W.** Monte Carlo simulation of bipolar transistors // IEEE Trans. 1984. V. ED-31. N 12. P. 1724—1730.
- 13. **Ou H.-H., Tang T.-W.** Numerical modeling of hot carriers in submicrometer silicon BJT's // IEEE Trans. 1987. V. ED-34. N 7. P. 1533—1539.
- 14. **Baccarani G., Jacoboni C., Mazzone A. M.** Current transport in narrow-base transistors // Solid-State Electron. 1977. V. 20. N 1. P. 5-10.
- 15. **Tomizawa M., Yokoyama K., Yoshii A.** Nonstationary carrier dynamics in quarter-micron Si MOSFET's // IEEE Trans. 1988. V. CAD-7. N 2. P. 254—258.
- 16. **Venturi F., Smith R. K., Sangiorgi E. C., Pinto M. R., Riccó B.** A general purpose device simulator coupling Poisson and Monte Carlo transport with application to deep submicron MOSFET's // IEEE Trans. 1989. V. CAD-8. N 4. P. 360—369.
- 17. **Ершов М. Ю., Ершова Ю. В., Рыжий В. И.** Сравнение дрейфово-диффузионного и кинетического подходов к моделированию кремниевых р-МОП транзисторов // Микроэлектроника. 1993. Т. 22. Вып. 1. С. 80—86.
- 18. **Hwang C. G., Dutton R. W.** Improved physical modeling of submicron MOSFET's based on parameter extraction using 2-D simulation // IEEE Trans. 1989. V. CAD-8. N 4. P. 370—379.
- 19. **Kosina H., Langer E., Selberherr S.** Device modelling for the 1990s // Microelectron. J. 1995. V. 26. N 2. P. 217—233.
- 20. **Design** and experimental technology for 0,1-µm gate-length low-temperature operation FET's / G. A. Sai-Halasz, M. R. Wordeman, D. P. Kern, E. Ganin, S. Rishton, D. S. Zicherman,

<sup>\*</sup> Сообщение о первой версии MINIMOS появилось в 1980 г.

- H. Schmid, M. R. Polcari, H. Y. Ng, P. J. Restle, T. H. P. Chang, R. H. Dennard // IEEE Electron Dev. Letters. 1987. V. EDL-8. N 10. P. 461—466.
- 21. **Shahidi G. G., Antoniadis D. A., Smith H. I.** Electron velocity overshoot at room and liquid nithrogen temperatures in silicon inversion layers // IEEE Electron Dev. Letters. 1988. V. EDL-9. N 2. P 94—96
- 22. **Sai-Halasz G. A., Wordeman M. R., Kern D. P., Rishton S., Ganin E.** High transconductance and velocity overshoot in NMOS devices at the 0,1-µm gate length level // IEEE Electron Dev. Letters. 1988. V. EDL-9. N 9. P. 464—466.
- 23. **Proposal** of pseudo source and drain MOSFET's for evaluating 10-nm gate MOSFET's / H. Kawaura, T. Sakamoto, T. Baba, Y. Ochiai, J. Fujita, S. Matsui, J. Sone // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 1997. V. 36. N 3B. P. 1569—1573.
- 24. **Assad F., Banoo K., Lundstrom M.** The drift-diffusion equation revisited // Solid-State Electron. 1998. V. 42. N 3. P. 283—295.
- 25. Абрамов И. И., Харитонов В. В. Численное моделирование элементов интегральных схем. Мн.: Высш. шк., 1990. 224 с.
- 26. **Markowich P. A.** The stationary semiconductor device equations. Wien, New York: Springer-Verlag, 1986. 193 p.
- 27. Польский Б. С. Численное моделирование полупроводниковых приборов. Рига: Зинатне, 1986. 168 с.
- 28. **Engl W. L., Dirks H. K., Meinerzhagen B.** Device modeling // Proc. IEEE. 1983. V. 71. N 1. P. 10—33.
- 29. **Абрамов И. И., Харитонов В. В.** Численный анализ явлений переноса в полупроводниковых приборах и структурах. Ч. 1. Общие принципы построения методов решения фундаментальной системы уравнений // Инженерно-физический журнал. 1983. Т. 44. № 2. С. 284—293.
- 30. **Бубенников А. Н., Садовников А. Д.** Физико-технологическое проектирование биполярных элементов кремниевых БИС. М.: Радио и связь, 1991. 288 с.
- 31. **Tang T.-W.** Extension of the Sharfetter-Gummel algorithm to the energy balance equation // IEEE Trans. 1984. V. ED-31. N 12. P. 1912—1914
- 32. Forghieri A., Guerrieri R., Ciampolini P., Gnudi A., Rudan V., Baccarani G. A new discretization strategy of the semiconductor equations comprising momentum and energy balance // IEEE Trans. 1988. V. CAD-7. N 2. P. 231—241.
- 33. **Numerical** modeling of advanced semiconductor devices / W. Lee, S. E. Laux, M. V. Fishetti, G. Baccarani, A. Gnudi, J. M. C. Stork, J. A. Mandelman, E. F. Grabbé, M. R. Wordeman, F. Odeh // IBM J. Res. Develop. 1992. V. 36. N 2. P. 208—232.
- 34. **Abramov I. I.** Hierarchy of models for small semiconductor device simulation // In: Physics, chemistry and application of nanostructures. Minsk, 1995. P. 257—259.
- 35. Abramov I. I., Dobrushkin V. A., Tsurko V. A., Zhuk V. A. Numerical "renaissance" procedure of device and process parameters for integrated circuits // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2005. V. 8. N 3. P. 296—301.
- 36. **Рыжий В. И., Баннов Н. А.** Математическое моделирование субмикронных элементов интегральных схем: состояние и проблемы // Микроэлектроника. 1987. Т. 16. № 6. С. 484—496.
- 37. **Kosina H., Nedjalkov M., Selberherr S.** Theory of the Monte Carlo method for semiconductor device simulation // IEEE Trans. 2000. V. ED-47. N 10. P. 1898—1908.
- 38. **Das A., Lundstrom M. S.** A scattering matrix approach to device simulation // Solid-State Electron. 1990. V. 33. N 10. P. 1299—1307.
- 39. Абрамов И. И., Харитонов В. В. Анализ программного обеспечения многомерного численного моделирования элементов и фрагментов кремниевых СБИС и УБИС // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1992. Вып. 1. С. 28—32.
- 40. Абрамов И. И., Харитонов В. В. Комплекс программ одномерного, двумерного и трехмерного численного моделирования элементов и фрагментов СБИС // САПР БИС: Проблемы разработки и применения. Межвузовский сб. научных трудов. М.: Изд-во МИЭТ, 1990. С. 185—190.
- 41. **Абрамов И. И., Харитонов В. В.** Комплекс программ одномерного, двумерного и трехмерного численного моделирования полупроводниковых приборов и элементов интегральных схем // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1991. Вып. 1. С. 68—79.
- 42. **International** Technology Roadmap for Semiconductors: 1999 edition. Austin, TX: International SEMATECH, 1999; 2001 edition, 2002 update; 2003 edition, 2004 update; 2005 edition.
- 43. Process and device modeling / Ed. by W.L. Engl. Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1986. 462 p.

УДК 621.335.2:621.3.049.77

**Ю. Б. Рогаткин**, канд. техн. наук, доц. Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

# АВТОМАТИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ В АНАЛОГО-ЦИФРОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ С ПОРАЗРЯДНЫМ УРАВНОВЕШИВАНИЕМ

Представлен универсальный метод автоматической коррекции аппаратных ошибок в высокоразрядных аналого-цифровых преобразователях с поразрядным уравновешиванием.

Одним из наиболее часто встречаемых сложнофункциональных блоков (СФ-блоков), используемых в СБИС типа "система-на-кристалле", является СФ-блок для аналого-цифрового преобразования. В то же время, поскольку реализация СБИС "типа система-на-кристалле", которая может содержать как сложные цифровые, так и сложные аналоговые блоки, не подразумевает выполнения каких-либо специфических технологических операций для реализации аналоговой части проекта, например, специальных подстроек номиналов элементов, возникают определенные трудности с обеспечением требуемой точности в аналоговых блоках. Одним из решений данной проблемы является использование автоматической коррекции ошибок в СФблоках аналого-цифровых преобразователей (АЦП).

Преобразователь с поразрядным уравновешиванием является наиболее распространенным вариантом последовательных аналого-цифровых преобразователей (АЦП). В основе работы этого класса преобразователей лежит принцип дихотомии, т. е. последовательного сравнения измеряемой величины с половиной, четвертью, одной восьмой и так далее от максимального значения полной шкалы преобразователя. Это позволяет для *N*-разрядного АЦП выполнить весь процесс преобразования за Nпоследовательных шагов (итераций). В то же время статическая погрешность этого типа преобразователей, определяемая в основном используемым в нем цифроаналоговым преобразователем (ЦАП), может быть очень малой, что позволяет реализовать высокую разрешающую способность.

Структурная схема АЦП подобного типа приведена на рис. 1. АЦП работает синхронно по сигналу CLK с периодом  $T_{CLK}$  следующим образом (рис. 2). При подаче сигнала START длительностью  $T_{STARTH}$  по первому за ним фронту сигнала CLK начинается преобразование, одновременно с задержкой  $T_{BUSYR}$  выставляется сигнал BUSY, низкий уровень которого, по сути, соответствует го-

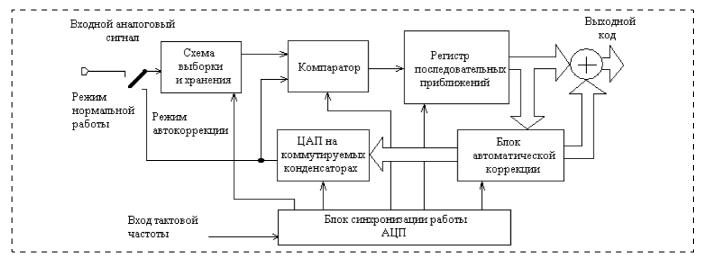


Рис. 1. Структурная схема АЦП с поразрядным уравновешиванием

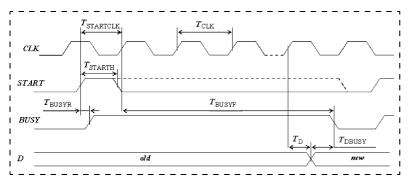


Рис. 2. Сигналы управления и выходных данных

товности данных. Сами данные обновляются после окончания N-го такта с задержкой  $T_{\rm D}$ , после чего с задержкой  $T_{\rm DBUSY}$  формируется сигнал готовности данных (D). Быстродействие АЦП данного типа определяется суммой времени установления  $T_{\rm yct}$  ЦАП до постоянного значения с погрешностью, не превышающей 0,5 младшего значащего разряда (M3P), времени переключения компаратора  $T_{\rm K}$  и задержки распространения сигнала в регистре последовательного приближения  $T_{\rm 3}$ . Сумма  $T_{\rm K}+T_{\rm 3}$  является величиной постоянной, а  $T_{\rm yct}$  уменьшается с уменьшением веса разряда.

При работе без устройства выборки-хранения апертурное время равно времени между началом и фактическим окончанием преобразования. Возникающие при этом апертурные погрешности носят нелинейный характер, поэтому для эффективного использования АЦП с поразрядным уравновешиванием между его входом и источником преобразуемого сигнала следует включать схему выборки и хранения. Данный класс АЦП занимает промежуточное положение по быстродействию, стоимости и разрешающей способности между параллельными АЦП и АЦП с промежуточным преобразованием и находит широкое применение в системах управления, контроля и цифровой обработки сигналов.

В настоящее время для реализации АЦП подоб-

ного типа используются устройства на коммутируемых конденсаторах [1], а сами АЦП имеют однополярное питание и строятся по дифференциальной схеме. Применение коммутируемых конденсаторов позволяет минимизировать размеры топологии интегральных микросистем (ИМС), а использование дифференциальных сигналов приводит к известным преимуществам, связанным с подавлением синфазных помех.

Существенную роль в качественных показателях АЦП играют параметры ЦАП. Так, ЦАП практически полностью определяет параметры нелинейности, от его быст-

родействия в сильной степени зависит и быстродействие самого АЦП. Основой ЦАП на коммутируемых конденсаторах является секционная матрица конденсаторов, емкости которых соотносятся как целые степени двух. Частными случаями являются ЦАП с матрицей типа С-2С и ЦАП на конденсаторах с двоично-взвешенными емкостями.

Схема упрощенного варианта K-секционного преобразователя приведена на рис. 3. Разрядность определяется как N=K(M+1)+1, где K — число секций, а (M+1) — число конденсаторов в каждой секции. Емкость i-го конденсатора в каждой секции матрицы, содержащей M+1 конденсаторов, определяется соотношением  $C_i=2^iC_0$ , где i=0,...,M. Емкость разделительного конденсатора  $C_p$ , включенного между секциями, определяется как

$$C_{\rm p} = \frac{2^{M+1}}{2^{M+1} - 1} C_0.$$

Цикл преобразования состоит из двух фаз. В первой фазе ключи  $S_0...S_{N-1}$  находятся в левой позиции. Ключ сброса  $S_{\rm c6}$  замкнут. При этом все конденсаторы разряжены. Во второй фазе ключ сброса  $S_{\rm c6}$  размыкается. Если n-й бит входного (N-1)-разрядного слова  $d_n=1$ , то соответствующий ключ  $S_n$  переключается в правую позицию, подключая

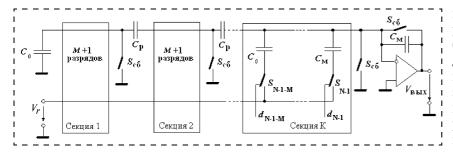


Рис. 3. Функциональная схема ЦАП на коммутируемых конденсаторах

нижнюю обкладку конденсатора к источнику опорного напряжения  $V_r$ , или остается в левой позиции, если  $d_n = 0$ . Младшему значащему разряду (МЗР) соответствует n = 0. Выходное напряжение

$$V_{\text{BMX}} = -V_r \sum_{n=0}^{N-1} \frac{d_n}{2^{N-1-n}}.$$
 (1)

Для хранения результата преобразования (постоянного напряжения) в течение сколько-нибудь продолжительного времени к выходу ЦАП этого типа следует подключить устройство выборки-хранения. Хранить выходное напряжение неограниченное время преобразователи на коммутируемых конденсаторах не могут из-за утечки заряда. Поэтому они и применяются, в основном, в составе смешанных или аналого-цифровых блоков. Погрешности преобразования АЦП можно классифицировать следующим образом:

- погрешность квантования;
- погрешность смещения нуля;
- погрешность коэффициента передачи;
- интегральная и дифференциальная нелинейности;
- температурная погрешность;
- временная нестабильность.

По характеру зависимости от значения входного сигнала (измеряемой величины) эти погрешности можно разделить на следующие группы:

- аддитивные погрешности, не зависящие от значения входного сигнала;
- мультипликативные погрешности, значения которых прямо пропорциональны входному сигналу;
- нелинейные погрешности, значения которых связаны со значением входного сигнала нелинейной зависимостью.

Погрешность нелинейности АЦП в основном определяются погрешностью нелинейности ЦАП в цепи обратной связи. На рис. 4 приведена зависимость погрешности от разрядности при современном технологическом уровне точности элементов, образующих АЦП. Из результатов, приведенных на рис. 4, следует, что в АЦП с поразрядным уравновешиванием можно обеспечить достоверность лишь 10 разрядов, поэтому для обеспечения большей разрядности требуется автоматическая коррекция [2, 3]. Требуемая разрядность для совре-

менных АЦП составляет 14...16 разрядов. Обеспечить такую разрядность без применения специальных методов коррекции можно только с помощью отбора годных микросхем на этапе производства, однако, учитывая практический технологический разброс емкостей конденсаторов, процент выхода годных может составить недопустимо малую величину [4]. Поэтому единственно возможным методом обеспечения высокой

разрядности в АЦП и, в частности, в АЦП с поразрядным уравновешиванием может служить автоматическая коррекция ошибок, которая осуществляется либо при каждом включении АЦП, либо по специальному сигналу.

Будем считать, что выходной сигнал АЦП формируется при равенстве входного сигнала и сигнала обратной связи  $V_{\rm oc}$ , присутствующего на выходе ЦАП (методической погрешностью и ошибкой компаратора в данном случае пренебрегаем). Тогда необходимо выполнение следующего условия:

$$\begin{split} &(\Delta V_{\text{CBX}} + V_{\text{BX}})(K_{\text{CBX}} \pm \Delta K_{\text{CBX}}) = \\ &= N_{\text{BMX}}(K_{\text{ЦА}\Pi} \pm \Delta K_{\text{ЦА}\Pi}) + \Delta V_{\text{ЦА}\Pi} + \Delta V_{\text{ЦА}\Pi.\text{HЛ}}, (2) \end{split}$$

где  $\Delta V_{\rm CBX}$  — ошибка выходного сигнала схемы выборки и хранения (CBX), приведенная на вход;  $V_{\rm BX}$  — входной сигнал АЦП;  $K_{\rm CBX}$  и  $\Delta K_{\rm CBX}$  — коэффициент передачи CBX и его погрешность соответственно;  $N_{\rm BMX}$  — выходной код АЦП;  $K_{\rm ЦАП}$  и  $\Delta K_{\rm ЦАП}$  — коэффициент передачи ЦАП и его погрешность соответственно;  $\Delta V_{\rm ЦАП}$  — ошибка смещения передаточной характеристики ЦАП;  $\Delta V_{\rm ЦАП, нл}$  — ошибка ЦАП, связанная с его нелинейностью. Считая, что  $K_{\rm CBX}$  = 1, можно определить из (2) погрешность сигнала обратной связи в АЦП как

$$\Delta V_{\rm oc} = N_{\rm BMX} \Delta K_{\rm IIA\Pi} + \Delta V_{\rm IIA\Pi} + \Delta V_{\rm IIA\Pi.HJ} + (\Delta V_{\rm CBX} + V_{\rm BX}) \Delta K_{\rm CBX}. \tag{3}$$

На рис. 5 идеальная передаточная характеристика (ПХ) дифференциального ЦАП с однопо-

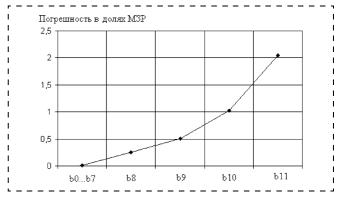


Рис. 4. Зависимость погрешности от разрядности АЦП

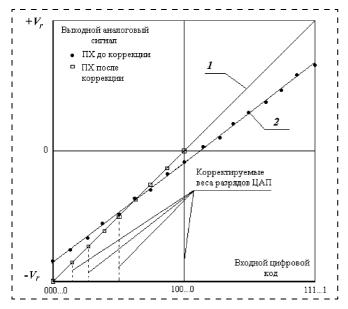


Рис. 5. Передаточная характеристика ЦАП

лярным питанием в цепи обратной связи АЦП, входной сигнал которого изменяется в диапазоне  $\pm V_{ref}$ , соответствует линии 1. Предположим, что реальная передаточная характеристика ЦАП соответствует передаточной характеристике, представленной линией 2. Автоматическая коррекция проводится за несколько этапов. Для коррекции используются дополнительные ЦАП, которые включаются "параллельно" с основным ЦАП.

На первом этапе коррекции на вход АЦП подается сигнал, равный  $-V_{ref}$ , а на вход основного ЦАП подается код 000...0. Далее осуществляется цикл выработки выходного сигнала АЦП в соответствии со штатным алгоритмом, для чего в сдвиг передаточной характеристики дополнительного ЦАП вносится предварительное смещение, поскольку компенсируемая ошибка может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Особо следует остановиться на выборе этой величины. Для оценки воспользуемся эквивалентной схемой ЦАП, которая приведена на рис. 6 (на рисунке  $C_{\rm oc}$  — конденсатор обратной связи,  $C_{\rm cд}$  — конденсатор, обеспечивающий сдвиг передаточной характеристики ЦАП в середину выходного динамического диапазона операционного усилителя (ОУ),

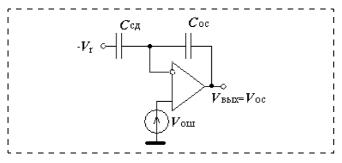


Рис. 6. Эквивалентная схема ЦАП для первого этапа коррекции

 $V_{\rm om}$  — ошибка ОУ). На практике  $C_{\rm oc} = C_{\rm cg} = C$ , а  $V_{\rm om}$  определяется рассогласованием входной пары транзисторов. Ошибку  $\Delta V_{\rm oc}$  на выходе ЦАП можно оценить следующим образом:

поскольку

$$V_{\rm oc} = -V_r \frac{C_{\rm c, I} + \Delta C}{C_{\rm oc} + \Delta C} + V_{\rm om} \left(1 + \frac{C_{\rm c, I} + \Delta C}{C_{\rm oc} + \Delta C}\right),$$

можно считать, что

$$\Delta V_{\rm oc} \approx 2\delta C (V_r + V_{\rm out}),$$
 (4)

где  $\delta C$  — относительная погрешность емкости конденсаторов, которая определяется нормами технологии изготовления.

Ошибка ОУ в основном определяется разбросом пороговых напряжений транзисторов входной дифференциальной пары и не превышает 10 мВ · мкм. Считая, что ток стока МОП-транзистора опреде-

ляется как 
$$I_{\text{ст}} = k(V_{\text{3и}} - V_{\text{пор}})^2 \sim \frac{W}{L}(V_{\text{3и}} - V_{\text{пор}})^2$$
,

можно сделать вывод, что его разброс будет пропорционален разбросу геометрических размеров затворов, а рассогласование напряжений между истоком и затвором будет зависеть от режима:

$$\Delta V_{\text{nop}} \approx \frac{V_{\text{3M}} - V_{\text{nop}}}{2} \delta k,$$

где k и  $\delta k$  — крутизна и ее относительная погрешность соответственно BAX транзисторов в дифференциальном каскаде;  $V_{\rm 3M}$  — напряжение между затвором и истоком;  $V_{\rm пор}$  — пороговое напряжение; W и L — длина и ширина затвора соответственно.

Добавочная ошибка из-за разбросов крутизны ВАХ транзисторов, приведенная на вход, незначительна, можно считать, что ошибка сигнала обратной связи ОУ в ЦАП при ширине затворов транзисторов около 100 мкм и длинах, превышающих предельные для данного типа технологии в несколько раз, определяется из (4) как

$$\Delta V_{\rm oc} \approx 2\delta C V_r.$$
 (5)

При относительном рассогласовании емкостей конденсаторов  $\delta C \leqslant 0,2$ %, что отвечает современному уровню для технологий с предельными нормами 0,18...0,25 мкм, и полной шкале преобразования ЦАП ( $V_r=2$  В) ошибка  $\Delta V_{\rm oc}$  составит 4 мВ, при этом ошибками компаратора и схемы выборки и хранения с учетом вышесказанного можно пренебречь. Таким образом, максимальный сдвиг передаточной характеристики ЦАП в начальной точке можно оценить по формуле (5), минимальное число m разрядов дополнительного ЦАП для компенсации указанного сдвига определяется из следующего условия:

$$m \geqslant \frac{\log \frac{\Delta V_{\text{oc}}}{h}}{\log 2} \,, \tag{6}$$

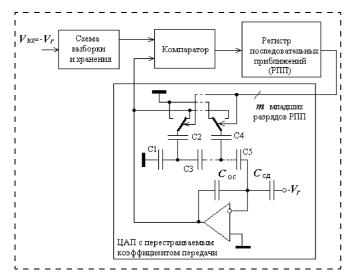


Рис. 7. Структурная схема АЦП на первом этапе коррекции

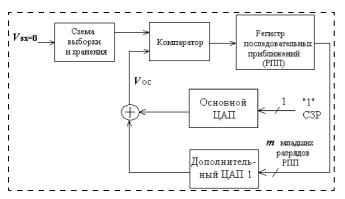


Рис. 8. Структурная схема АЦП на втором этапе коррекции

где h — вес МЗР АЦП. На практике для повышения точности коррекции целесообразно выбирать в формуле (6) значение h, равное половине веса МЗР АЦП. Например, для 14-разрядного АЦП с  $V_r = 2$  В значения  $m \ge 7$ . Структурная схема для

первого этапа коррекции представлена на рис. 7. В результате первого этапа коррекции вырабатывается код NI для коррекции коэффициента передачи ЦАП, который используется на всех последующих этапах коррекции и при работе АЦП в целом. Упомянутое выше смещение передаточной характеристики ЦАП удобно ввести путем соответствующего изменения емкости конденсатора  $C_{\rm oc}$  в цепи обратной связи ОУ ЦАП или емкости конденсатора  $C_{\rm cn}$ .

На втором и последующих этапах коррекции происходит коррекция веса отдельных разрядов ЦАП, т. е. по сути, коррекция нелинейности АЦП. Для этого сначала на вход АЦП подается входной сигнал, равный нулю, что соответствует половине полной шкалы АЦП. На вход ЦАП в цепи обратной связи АЦП подается код с единицей только в одном старшем значащем разряде (СЗР). "Параллельно" основному ЦАП включается дополнительный, который в штатном режиме работы АЦП вырабатывает код коррекции нелинейности СЗР. Структурная схема АЦП для этого случая приведена на рис. 8. Код коррекции, выработанный на данном этапе, записывается в ОЗУ и используется только в том случае, если включается СЗР. Коррекция нелинейности младших разрядов осложняется тем, что отсутствуют эталонные сигналы, соответствующие весу данного разряда. Для решения проблемы можно воспользоваться следующим приемом. На вход основного ЦАП подается код с единицей в разряде, вес которого необходимо скорректировать. Выходной сигнал основного ЦАП подается на вход АЦП и в схему выборки и хранения (СВХ) происходит его интегрирование за необходимое число тактов таким образом, что по их истечению в СВХ формируется сигнал, равный минимальному сигналу на входе АЦП. Для того чтобы достигнуть такого результата, необходимо использовать более сложную конфигурацию СВХ. Пример принципиальной схемы приведен на рис. 9.

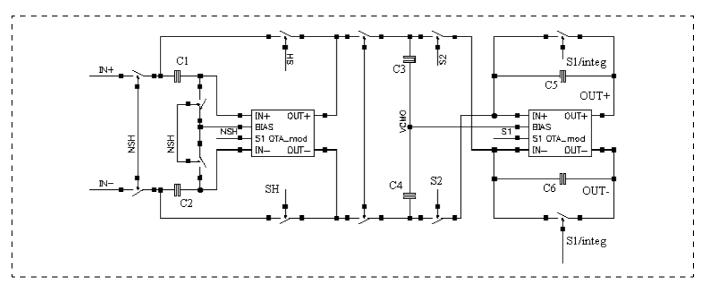


Рис. 9. Принципиальная схема устройства выборки и хранения с возможностью интегрирования входного сигнала

Устройство содержит две СВХ (в их основе используется макромодель операционного усилителя с токовым выходом [3, 4]), вторая из которых может работать в режиме интегрирования или накопления заряда при замене сигнала управления для ключей, закорачивающих конденсаторы С5 и С6, на сигнал integ = 0. Число тактов интегрирования определяется номером обрабатываемого разряда. Для следующего за СЗР число тактов интегрирования равно 2, затем 4 и т. д. Выработанный и запомненный аналоговый сигнал используется для выработки кода коррекции по аналогии с кодом коррекции для СЗР. В ОЗУ запоминается код коррекции, поделенный на число тактов интегрирования, что достигается путем соответствующего сдвига кода вправо. Таким образом, для каждого из корректируемых весов в результате этапа коррекции вырабатывается свой код. Во время работы АЦП корректирующий код учитывается при формировании выходного кода путем соответствующей суперпозиции кодов для отдельных скорректированных разрядов.

Для иллюстрации предлагаемого метода коррекции был проведен расчет 14-разрядного АЦП поразрядного уравновешивания с дифференциальным входом на коммутируемых конденсаторах с относительным разбросом емкостей, не превышающим 0,2 %. Задавался случайный разброс емкостей следующих конденсаторов: конденсаторов в цепи обратной связи ОУ ЦАП —  $C_{\rm oc}$ , конденсаторов сдвига передаточной характеристики ЦАП —  $C_{\rm cn}$ , конденсаторов в ЦАП, определяющих вес СЗР и следующего за ним, конденсаторов в СВХ. Коррекция веса осуществлялась только для тех разрядов, разброс в которых выходил за рамки допустимых погрешностей АЦП. Как указывалось выше, необходимость в коррекции существует лишь для нескольких старших разрядов. Результаты расчета представлены в таблице.

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что применение предложенного метода автокоррекции приводит к сни-

Входной дифференциальный	Выходной код АЦП		
сигнал АЦП, В	До коррекции	После коррекции	
-1,0	00 0000 0110 0110	00 0000 0000 0000	
-0,5	01 0000 0100 0110	00 1111 1111 1111	
0,0	10 0000 0100 0100	10 0000 0000 0000	
+0,5	11 0000 0110 1001	11 0000 0000 0000	

жению погрешностей АЦП до вполне приемлемого значения. В качестве недостатка можно отметить некоторое усложнение устройства и, как следствие, увеличение потребляемой мощности и площади, занимаемой на кристалле. Однако увеличение площади незначительно и не превышает 20 % площади собственно АЦП. Если же АЦП, что часто бывает, используется как периферийный блок в СБИС типа "система-на-кристалле", указанные недостатки тем более ничтожны.

### Список литературы

- 1. Ален Ф., Санчес-Синенсио Э. Электронные схемы с переключаемыми конденсаторами: Пер. с англ. / Под ред. В. И. Капустяна. М.: Радио и связь, 1989.
- 2. **Куликов Д. В., Рогаткин Ю. Б.** Вопросы автокалибровки высокоразрядных АЦП конвейерного типа // Вопросы радиоэлектроники, АН РФ. Сер. Общая техническая, 2006. Вып. 2. С. 81—91.
- 3. **Kunihiko I., Hirofumi M., Masaya U., Mutsuo D.** A 14-bit Digital Self-Calibrated pipelined ADC With Adaptive Bias Optimization for Arbitrary Speeds Up to 40 MS/s // IEEE J. Solid-State-Circuits. 2006. V. 41. N 4. P. 883—890.
- 4. **Рогаткин Ю. Б.** Опыт разработки и методология проектирования смешанных МЭС на примере быстродействующего 10-разрядного АЦП // Всероссийская научно-техн. конф. "Проблемы разработки перспективных микроэлектронных систем 2005". Сб. науч. тр. / Под общей ред. А. Л. Стемпковского. М.: ИППМ РАН, 2005.
- 5. **Рогаткин Ю. Б.** Операционный усилитель для быстродействующего АЦП конвейерного типа // Электроника, микрои наноэлектроника. Сб. науч. тр. М.: МИФИ, 2003. С. 63—67.
- 6. **Рогаткин Ю. Б.** Макромодель операционного усилителя с токовым выходом // Электроника, микро- и наноэлектроника. Сб. науч. тр. М.: МИФИ, 2006. С. 10—15.

### Вниманию читателей!

В журнале № 9, 2006 г. в статье А. Ф. Штырлина имеется опечатка в шапке таблицы на с. 46, шапка таблицы должна выглядеть так:

№	<i>т</i> , кг/с	$\frac{q}{m}$ , Кл/кг	<i>V</i> , м/с	Р, Н	<i>N</i> , Вт	$M_{ m p.t}$ , кг

### ${\mathcal M}$ ОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.28

**А. И. Желонкин**, канд. техн. наук, доц., Московский государственный открытый университет

# МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ОБЪЕМОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

Основными составляющими молекулярно-электронных электрокинетических и диффузионных преобразователей являются инертные электроды и рабочая жидкость. Основные физические процессы, характерные для молекулярно-электронных преобразователей, сопровождаются дополнительными процессами взаимодействия рабочей жидкости с конструктивными элементами. Рассматриваются способы технологической обработки элементов и преобразователей, направленные на уменьшение влияния дестабилизирующих факторов.

В области измерения параметров механического движения, механических и акустических воздействий и волновых полей преимущественно в инфранизкочастотном диапазоне применяют молекулярно-электронные (МЭ), электрокинетические и диффузионные преобразователи. Основными составляющими таких преобразователей являются инертные электроды и рабочая жидкость. Электроды служат для подвода и отвода электронов, участвующих в реакции. Сила тока, протекающего через такой преобразователь, зависит от природы реагирующих частиц, состава и концентрации жидкости (полярол — в первом случае и электролит — для диффузионных систем), приложенного напряжения, способов подачи и реагентов к поверхности электродов и их отвода. Процессы переноса вещества определяются миграцией, диффузией и конвекцией. Разработка преобразующих ячеек с выполнением определенных условий — пренебрежимо малым влиянием миграции, естественной конвекции и постоянным процессом диффузии определило построение систем преобразования, использующих зависимость вынужденной конвекции от действия направленных внешних факторов

Основные физические процессы, характерные для МЭ-преобразователей [1], сопровождаются дополнительными процессами взаимодействия рабочей жидкости с конструктивными элементами. Различные способы технологической обработки элементов и преобразователя направлены на

уменьшение влияния дестабилизирующих явлений. Одним из эффективных способов повышения стабильности и долговечности МЭ-преобразователей является применение инертных стойких материалов. В работах [1—3] проведено исследование ряда металлов и обосновано применение таких металлов, как тантал и титан.

Изоляционные оксидные покрытия, позволяющие обеспечить минимальное расстояние между электродами ( $\sim 10^{-2}...10^{-3}$  нм), улучшают динамические характеристики. Различные способы обработки и очистки конструкционных материалов, конструктивных элементов и устройств позволяют повысить инертность поверхностных контактов. На заключительной стадии, как правило, применяют гидродинамическую очистку, которая не охватывает пристеночный слой, толщина которого определяется вязкостью рабочей жидкости, шероховатостью внутренней поверхности микроканалов, а также их формой и составляет не менее  $10^3$  нм, т. е. на три порядка больше толщины двойного слоя. Более эффективным является применение электрохимических способов. В этом случае при подаче на электроды преобразователя переменного напряжения образуется поток жидкости через преобразующий элемент, который возникает в результате воздействия электрического поля на заряды двойного слоя в жидкой фазе, образованного непосредственно у поверхности твердого тела. При этом толщина его составляет приблизительно 10 нм и все микрочастицы, адсорбированные на поверхности твердого тела и выделяемые им, выносятся из микроканалов. Для электрокинетических преобразователей — это электроосмотическая прокачка жидкости переменным напряжением, эффективное значение которого определяется физическими и геометрическими параметрами преобразователя:

$$U_{\ni \Phi} \geqslant \frac{h^2 f}{K_0}; \quad K_0 \geqslant \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi}{2\mu},$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость рабочей жидкости;  $\xi$  — электрокинетический потенциал; h — толщина преобразующего элемента; f — частота;  $\mu$  — вязкость рабочей жидкости.

Данный прием эффективен как для технологической обработки, так и для контроля стабильности основного параметра в целях отбраковки изделий в производстве. В первом случае напряжение подается до установления постоянного значения, измеряемого между электродами внутреннего сопротивления  $R_{\rm BH}$ , по изменению  $\Delta R_{\rm BH}$  которого ус-

танавливается погрешность коэффициента преобразования по току  $\Delta K$ :

$$\Delta K = \frac{K \Delta R_{\rm BH}}{R_{\rm BH}} \, ; \quad K = \frac{\epsilon \epsilon_0 \xi F_\Pi \sigma_\Pi}{\mu h} \, , \label{eq:deltaK}$$

где  $F_{\Pi}$  и  $\sigma_{\Pi}$  — площадь преобразующего элемента и его пористость.

При реализации данного приема напряжение устанавливается в зависимости от физико-химических и конструктивных параметров преобразователя таким образом, чтобы за каждый полупериод протекания тока через преобразующий элемент в его объеме полностью менялась бы жидкость. Для систем с параметрами

$$K_{\text{MCX}} = \mu/\epsilon \epsilon_0 \xi = \text{const}$$

это напряжение определяется частотой f и толщиной преобразующего элемента h и находится из выражения для скорости потока жидкости

$$V = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi U}{\mu h}$$
:

$$U_{\Rightarrow d d} = 2K_{\text{HCX}} h^2 f.$$

Осуществляемая таким образом очистка — выведение из микропор преобразующего элемента примесей — приводит к стабилизации параметров преобразователя. Контроль стабилизации проводится постоянным или периодическим измерением внутреннего сопротивления между электродами считывания. При достижении минимально допустимого (в пределах погрешности измерения) изменения сопротивления  $\Delta R_{\rm BH}$  переменное напряжение отключается и определяется погрешность коэффициента преобразования

$$K = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi F_{\Pi} \sigma_{\Pi}}{\mu h} \frac{\Delta R_{\text{BH}}}{R_{\text{BH}}}.$$

Такими приемами устраняется многие дестабилизирующие факторы — выщелачивание ионов примесей, механическое загрязнение микроканалов, конвективный переток жидкости при термоциклировании, ионизирующее излучение и др.

Взаимодействие различных веществ и электромагнитных излучений (ЭМИ) практически в любом случае ведет к частичному поглощению веществом энергии [1]. Процессы, происходящие при этом, и приобретенная веществом энергия определяются структурой вещества (составом, молекулярным строением и т. п.), характеристиками ЭМИ (мощностью, частотой, плотностью, интенсивностью потока), характером воздействия (точечным, направленным, объемным) [2]. ЭМИ не обладают ионизирующей способностью, воздействуют только на активные вещества и составы, уже имеющиеся свободные заряды и диполи. Такие вещества характеризуются диэлектрическими свойствами, определяемыми химическим составом, частотой и

интенсивностью электрических процессов, происходящих внутри объема вещества [3].

При взаимодействии ЭМИ с такими веществами возникают два основных эффекта, определяющих изменение начальных свойств вещества. Колебания свободных зарядов (ионов) приводит к увеличению токов проводимости и потере энергии, связанной с электрическим сопротивлением вещества. Вращение дипольных молекул с частотой приложения электромагнитного поля влияет на токи смещения и диэлектрические потери, обусловленные вязкостью среды. Соотношение между этими двумя видами преобразования энергии выражается комплексной диэлектрической проницаемостью или тангенсом угла потерь. Диссипация магнитной энергии в веществах зависит от их электрических свойств и размеров объекта. Зависимость диэлектрических свойств многокомпонентных объектов от частоты действующего поля различна [4].

При воздействии постоянного или инфранизкочастотного электрического поля (до единиц герц) в электрохимической ячейке протекают ионные токи (без учета процесса поляризации) — процесс, являющийся основополагающим для измерительной ячейки преобразователей [5]. Статические и динамические характеристики различных типов преобразователей могут быть представлены в виде передаточных функций

$$W(p) = \frac{K(T_1^n p^n + T_1^{n-1} p^{n-1} + \dots + T_1 p + 1)}{T_2^n p^n + T_2^{n-1} p^{n-1} + \dots + Tp + 1},$$

где K — соответствующий обобщенный коэффициент преобразования;  $T_1,\ T_2$  — постоянные времени процесса преобразования; p — оператор дифференцирования.

Порядок характеристических уравнений определяется свойствами конкретного преобразователя и его структурой.

Для ячейки с полярной жидкостью основными процессами при этом являются электроосмос и электрофорез. Расчет характеристик этих процессов строится на основе термодинамического соотношения

$$dS/dt = G\Delta p/T + I\Delta U/T > 0$$
,

где S — энтропия; t — время; G — расход жидкости;  $\Delta p$  — перепад давления; I — сила электрического тока;  $\Delta U$  — разность потенциалов; T — температура.

При протекании переменного тока низкой частоты (от герц до килогерц) на границе раздела фаз, в двойном электрическом слое происходят колебания концентрации, распространяющиеся в глубь раствора с постепенно затухающей частотой, что определяет частотную зависимость проводимости ячейки МЭ-преобразователей:

$$Z_d = W\omega^{-1/2}(1 - j),$$

где  $W = RT/n^2 F^2 C \sqrt{2D}$  — постоянная Варбурга; n — валентность образующего иона; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; C — концентрация электролита; D — коэффициент диффузии.

При воздействии электромагнитных колебаний частотой порядка 10<sup>3</sup> Гц период колебаний еще достаточен для того, чтобы двойной электрический слой успел перезарядиться. Это определяет довольно низкую ионную удельную проводимость. При этом ионный заряд и диэлектрическая проницаемость ячейки за период колебаний также весьма велики. Последующий рост удельной проводимости происходит вследствие уменьшения емкостного сопротивления с увеличением частоты. Неполная перезарядка двойного слоя приводит к процессу образования ионных токов, и проводимость плавно увеличивается, а диэлектрическая проницаемость падает. Релаксация ионов у заряженных поверхностей двойного электрического слоя определяется как механизм а-дисперсии [5].

Лавинное вовлечение глубинных сред в процесс образования ионных токов на частотах  $10^4 - 10^5$  Гц вызывает резкое возрастание удельной проводимости. Кроме того, поляризация молекул воды (и других компонентов) приводит к возникновению токов смещения, значительно увеличивая токи обмена при тех же амплитудах напряженности электрического поля, т. е. уменьшает удельное сопротивление ячейки.

На частотах  $10^5 - 10^7$  Гц двойной слой все меньше и меньше перезаряжается. В итоге емкостное сопротивление падает — все большее число заряженных ионов перезаряжается, увеличивая ионный ток, т. е. проводимость продолжает возрастать, а диэлектрическая проницаемость уменьшается. При этом значительно возрастают поляризация молекул и обусловленные ею токи смещения, что приводит к увеличению суммарных токов в ячейке.

При частоте электромагнитных колебаний выше  $10^8$  Гц емкостное сопротивление становится настолько малым, что ячейку можно считать короткозамкнутой. Поляризация молекул и токи смещения становятся преобладающими. Характерные частоты молекул воды, как связанной (гидратированной), так и свободной, оказываются равными или ниже частот воздействующего поля. Релаксационная область в диапазоне  $10^4$ — $10^8$  Гц определят β-дисперсию.

Процессы в области более высоких частот (γ-дисперсия) характеризуются возбуждением дипольных молекул воды. Такие молекулы приходят в колебательное движение, сталкиваются с псевдовозбужденными, передавая им энергию, которая расходуется на дополнительное тепловое движение частиц. Проводимость вновь резко возрастает, а диэлектрическая проницаемость меняется незначительно.

Рассмотренный механизм воздействия электромагнитного поля показывает, что с возрастанием частоты индуцирование ионных токов постепенно заменяется поляризацией молекул. Диэлектриче-

ские потери в объеме вещества при этом увеличиваются. В практических расчетах необходимо учитывать и температурную зависимость диэлектрических свойств веществ, которая меняется с частотой, но в определенной полосе может быть принята постоянной. Так, для СВЧ диапазона относительное изменение удельной проводимости и диэлектрической проницаемости воды  $\Delta \delta/\delta = 2$  %/°C и  $\Delta \epsilon/\epsilon = 0.5$  %/°C соответственно.

Ограничения эксплуатационных возможностей МЭ-преобразователей связано с наличием в электрохимической ячейке примесей, которые обусловлены адсорбированием на электродах поверхностно активных веществ (ПАВ), снижающих значение предельного тока  $I_{\rm пр}$  относительно значения диффузионного тока  $I_{\rm п}$ :

$$I_{\rm np} = I_{\rm A} S_{\rm B} (1 - \theta) / S_{\rm B} = I_{\rm A} (1 - \theta),$$
 (1)

где  $S_9$  — рабочая площадь электрода;  $\theta$  — часть поверхности, заполненная ПАВ.

При наложении на работающую на переменном токе ячейку преобразователя переменного тока, интегральное значение которого за каждый период достаточно для возникновения электрохимической реакции, у поверхности электродов возникают вихревые перемещения слоев электролита [1]. Скорость тангенциального движения электролита  $V_{\rm T}$  определяется из соотношения для средней плотности предельного тока  $I_{\rm ID}$  в сферической капле:

$$V_{\rm T} = I_{\rm IID} d^2 / (0.72 n^2 D C^2 F^2);$$
  
 $I_{\rm IID} = 2nDCF \sqrt{8\pi CF / (\epsilon RT)},$  (2)

где d — характерный размер измерительного канала; n — валентность электроактивных ионов.

Для образования движения электролита со скоростью  $V_{\rm T}$  частота f переменного тока должна определяться выражением

$$f = V_{\rm T}/(2nL_{\rm e}) = V_{\rm T}/(nL_{\rm g}L_{\rm e}) = 0.5L_{\rm g},$$
 (3)

где  $L_{\rm e}$  — глубина распространения вихря от электрода по оси ячейки;  $L_{\rm 9}$  — расстояние между электродами.

Из выражений (2), (3) находим:

$$f = 44,444 \, DCF^2 d/(\epsilon RTL_{\rm e})$$
 или  $f = a'DCd/(\epsilon TL_{\rm e});$   $a' = 4,96 \cdot 10^{10} \, [{\rm H \cdot K \cdot c^2/m^3 \cdot monb}].$  (4)

Данное выражение определяет частоту переменного тока f, необходимую для образования вихревого движения электролита в объеме межэлектродного пространства с максимальной скоростью при среднем значении амплитуды переменного тока, равном предельному диффузионному току  $i = I_{\rm пр}$ . При других значениях i частота устанавливается по следующей зависимости:

$$f = a'b^2DCd/(\varepsilon TL_{\rm e}), \tag{5}$$

где  $b = i/I_{\text{пр}}$ .

При этом  $i \ge I_{\rm пр}$ , так как образование вихревого движения электролита определяется интегралом тока. С учетом зависимости коэффициента диффузии D и концентрации C от температуры

$$D = D_0 \sqrt{1 \pm \Delta T / T_0}; \quad C = C_0 / (1 \pm K_c \Delta T)$$

выражение (5) принимает вид

$$f = a'b D_0 C_0 d / \left( T_0 L_e \sqrt{\frac{1 \pm \Delta T / T_0}{1 + K_c \Delta T}} \right), \tag{6}$$

где  $D_0$ ,  $C_0$  — исходные значения коэффициента диффузии и концентрации, соответственно при температуре  $T_0$ ;  $K_c = 5 \cdot 10^{-4}$  — коэффициент зависимости концентрации от температуры.

Для рабочего температурного диапазона от -20 °C до +50 °C с практически достаточной точностью ( $\pm 5$  %) получим выражение для определения частоты f переменного тока i от параметров электрохимической ячейки:

$$f = ab^2 D_0 C_0 d/(\varepsilon L_3)$$
, Ги;  
 $a = 3.4 \cdot 10^8$ ,  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}/(\mathbf{M} \cdot \mathbf{MOЛb})$ ; (7)  
 $b = i/I_{\Pi D}$ .

Таким образом, при полученных соотношениях (7) силы и частоты переменного тока, пропускаемого через измерительную ячейку наряду с выходным сигналом, создается оптимальный режим работы электрохимической ячейки преобразователя — максимально достижимая скорость вихревого движения электролита позволяет уменьшить до минимума адсорбцию поверхностно активных веществ на электроды. Произведение  $S(1-\theta)$  в выражении (1) для определения силы максимального предельного тока стремится к S. Учитывая, что такая адсорбция при отрицательных температурах наибольшая, данный способ обеспечивает расширение рабочего температурного диапазона, повышает точность и стабильность работы МЭ-преобразователей.

Для двухэлектродной электрохимической ячейки с характерными размерами  $d=2L_{\rm e}=2L_{\rm 3}$ , иодиодидным электролитом с концентрацией электроактивных ионов  $C_0=10^3$  моль/кг при  $i=I_{\rm np}$  получаем: f=48,57 Гц. Таким образом, для такой системы с достаточной степенью точности можно считать оптимальной промышленную частоту f=50 Гц.

Экспериментальные исследования показали снижение внутренних шумов, повышение стабильности и увеличение срока сохранности МЭ-преобразователей при наложении на основной процесс переменного тока. Для более сложных электродных систем частота рассчитывается по данной методике с учетом особенностей конструкции электрохимической ячейки.

Разработанный способ контактной электромагнитной обработки различных веществ, в первую

очередь жидких, позволяет с учетом молекулярного строения и физических свойств вещества установить оптимальный режим технологического процесса электромагнитной обработки определенного объема конкретного вещества [117, 119].

При непосредственном воздействии электромагнитной волны на вещество, например жидкость, в ее пограничной зоне, толщина которой определяется размером единичных молекул, образуется повышенное давление

$$\Delta p = \sqrt{2I\rho V}$$

где I — интенсивность электромагнитного воздействия;  $V = \sqrt{E/\rho}$  — скорость распространения волны в веществе; E — модуль упругости вещества;  $\rho$  — плотность вещества.

Этот процесс вызывает изменение плотности в пограничной зоне

$$\Delta \rho = \Delta p \rho / K$$

где K — объемный модуль (величина, обратная сжимаемости).

Образуемый при этом градиент плотности является источником диффузионного процесса в объеме вещества. Масса диффундирующего вещества M определяется также по известному выражению [1, 4-6]:

$$M = D\Delta p S_{\kappa} t/\delta$$
,

где  $\delta = \sqrt{D/2\pi f}$  — толщина диффузионного слоя;  $S_{\rm K}$  — площадь контакта вещества с электромагнитным полем; t — время процесса диффузии;  $D = \eta/\rho$  — коэффициент диффузии;  $\eta$  — вязкость вещества при заданной температуре.

Решая уравнение диффузии относительно времени *t*, получим выражение, определяющее время протекания процесса диффузии по всей массе вещества, обеспечивающего его окончательную и одинаковую для единицы массы (объема) обработку электромагнитным полем. Выразив интенсивность электромагнитного поля через его напряженность, получим следующую зависимость времени обработки, напряженности и частоты воздействия от физических и геометрических параметров обрабатываемого вещества:

$$t = 0.141 NMKH^{-1} S_{\kappa}^{-1} Z^{-1/2} \eta^{1/2} f^{1/2} \rho^{3/4} E^{-1/4} \Delta_{\tau}, (8)$$

где t — время воздействия электромагнитного поля на вещество; M — масса вещества; K — объемный модуль вещества; f — частота электромагнитного воздействия;  $\rho$ ,  $\eta$  — плотность и вязкость вещества, соответственно; E — модуль упругости вещества;  $S_{\rm K}$  — площадь контакта вещества с электромагнитным полем; Z — волновое сопротивление линии передачи; H — напряженность электромагнитного поля; N — степень обработки;  $\Delta_{\tau}$  — коэффициент, учитывающий влияние температуры.

Зависимость (8), определяющая режимы способа контактной электромагнитной обработки веществ, может быть выражена и через выходную мощность P источника электромагнитного поля, определяемую по напряженности:

$$H=2\sqrt{P/(S_{_{\rm II}}Z\Omega)}\,;\quad \Omega=\sqrt[4]{1-(f'/f)^2}\,,$$

где f' — критическая частота для цепи передачи;  $S_{\rm II}$  — площадь цепи передачи.

Данный способ реализуется с помощью устройства, содержащего стандартный генератор электромагнитных излучений, выход которого через цепь передачи соединяется с обрабатываемым объемом вещества. Способ апробирован на экспериментах. Сравнительные данные подтвердили оптимальность расчетного режима. Экспериментальные отклонения от этого режима, а именно, уменьшение времени обработки того же объема вещества, увеличение объема при том же времени, изменение площади контакта, напряженности поля и изменение состава снижали степень обработки и уменьшали время сохранения приобретенных качеств. Оценка степени обработки проводилась путем сравнения спектров поглощения (пропускания) ультрафиолетового облучения исходной и обработанной жидкости на спектрофотометре. Максимальное отклонение спектральных характеристик обработанной жидкости от исходной наблюдалось при выполнении расчетного режима. Обработка внутреннего объема преобразователей активированной по данному способу жидкостью и использование ее при приготовлении рабочих реагентов увеличило срок сохраняемости МЭ-преобразователей.

### Список литературы

- 1. Галуза А. А., Мазманишвили А. С. Инвариантные временные свойства электромагнитных импульсов, распространяющихся в рассеиваемой поглощающей неоднородной среде // Электромагнитные волны и электронные системы. 2001. № 1. Т. 6. С. 21—27.
- 2. **Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.** Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях // Тр. Новосиб. ун-та. Новосибирск: 1973.
- 3. **Шван Х. П., Фостер К. Р.** Воздействие высокочастотных полей на биологические системы: Электрические свойства и биофизические механизмы // ТИИР. 1980. Т. 68. № 1. С. 121—132.
- 4. **Желонкин А. И.** Механизм электромагнитной коррекции преобразователей // LV Научная сессия, посвященная Дню радио "Радиотехника, электроника на рубеже тысячелетия". Российское НТО "Радиотехника, электроника и связь им. А. С. Попова". М. 2000.
- 5. **Желонкин А. И.** Суперпозиционное электродинамическое воздействие на характеристики МЭ преобразователей // Электродинамика и техника СВЧ, КВЧ и оптических частот. 2002. Т. 10. № 3 (35). С. 216—220.
- 6. **Желонкин А. И.** Взаимодействие электрохимических процессов, электрических и электромагнитных полей // Журнал НИИ "Квант". "Автономная энергетика. Технический прогресс и экономика". 2000. № 10—11.
- 7. **Желонкин А. И., Михеев В. Ю.** Способ электромагнитной обработки веществ // Патент РФ № 2091324, 1997.

УДК 544.72.023.2 + 621.382.049.772.1

- Т. Ю. Русанова, канд. хим. наук,
- А. А. Невешкин,
- Д. А. Горин, канд. хим. наук,
- С. Н. Штыков, д-р хим. наук,
- Б. Н. Климов, д-р техн. наук,
- **К. В. Подкосов, И. С. Рыжкина\***, д-р хим. наук,
- С. С. Лукашенко\*,

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,

\* Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН

### МОНОСЛОИ И ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ

Изучены монослои трех дифильных каликс[4]резорцинаренов с различной длиной углеводородных радикалов на границе раздела фаз воздух—вода. Получены пленки Ленгмюра—Блоджетт (ПЛБ) указанных каликс[4]резорцинаренов на подложках из кварца и монокристаллического кремния. Методами УФ-спектроскопии и эллипсометрии исследованы оптические свойства ПЛБ каликс[4]резорцинаренов.

### Введение

Каликс[4]резорцинарены (КРА) являются представителями молекул-рецепторов, имеющих чашеобразную форму и сквозную полость. Такие молекулы способны к селективному комплексообразованию по типу "гость-хозяин" путем включения в полость ионов металлов или небольших молекул органических соединений [1-3]. Комплексообразующие свойства КРА могут быть использованы на твердой поверхности при организации дифильных молекул этих соединений с помощью технологии Ленгмюра—Блоджетт. Преимуществом данной технологии является возможность получения высокоупорядоченных наноразмерных пленок с точно регулируемой толщиной, строением и химическим составом [4]. Такие пленки используют в молекулярной электронике и оптике, а также в качестве ультрафильтрующих мембран и чувствительных слоев химических сенсоров [5-7]. В последнем случае эти пленки улучшают избирательность определения различных соединений с помощью химических сенсоров. Целью данной работы явилось получение монослоев и пленок Ленгмюра—Блоджетт (ПБЛ) на основе трех синтезированных представителей КРА (рис. 1) и исследование их свойств методами эллипсометрии и электронной абсорбционной спектроскопии.

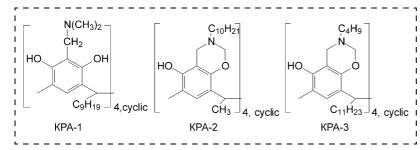


Рис. 1. Структурные формулы каликс[4] резорцинаренов

#### Экспериментальная часть

Дифильные производные КРА были синтезированы по известной методике [8].

Формирование и изучение поведения монослоев КРА проводили на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО "НИОПИК", Россия), оснащенной микровесами Вильгельми. В качестве водной субфазы использовали дистиллированную воду. Растворы КРА в хлороформе (х. ч.) с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  М готовили по точной навеске вещества,  $\pi$ —А-изотермы получали ступенчатым сжатием монослоев. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Перенос монослоев осуществляли методом Ленгмюра—Блоджетт со скоростью движения твердой подложки 11 мм/мин в автоматическом режиме поддержания необходимого поверхностного давления. Первый мономолекулярный слой наносили из водной субфазы, т. е. пластину погружали в объем субфазы до внесения раствора дифильного КРА на ее поверхность. Таким методом

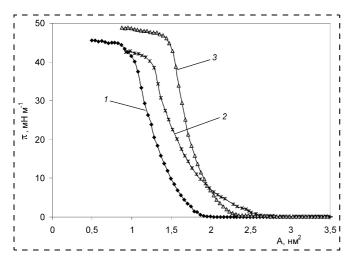


Рис. 2.  $\pi$ —А-изотермы КРА-1 (1), КРА-2 (2) и КРА-3 (3) на поверхности дистиллированной воды

Таблица 1 **Характеристики монослоев на основе КРА на границе раздела фаз воздух/вода** 

Вещество	<i>A</i> , нм <sup>2</sup>	$\pi_{\text{колл}}$ , мН/м	<i>K</i> , м/мН
KPA-1	1,50	45,0	0,009
KPA-2	1,79	40,7	0,008
KPA-3	1,94	47,5	0,005

получали мультислойные молекулярные ПЛБ, содержащие от 20 до 100 монослоев. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния (КЭФ-5) и кварца. Кремниевые пластины предварительно обрабатывали кипячением в течение 15 мин в смеси четыреххлористого углерода и изопропилового спирта (1:1 по объему), кварцевые — в перекисно-аммиачном растворе.

Эллипсометрические измерения полученных ПЛБ выполняли на воздухе с помощью нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М-1 (632,8 нм) при двух углах падения (60 и 70°). Показатель преломления и толщину пленки рассчитывали по номограммам Арчера при решении прямой задачи эллипсометрии в соответствии с моделью "поглощающая подложка — непоглощающая оптически изотропная однослойная пленка". Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ-46.

### Результаты и их обсуждение

**Монослои КРА.** Изотермы сжатия монослоев КРА на поверхности водной субфазы представлены на рис. 2. Анализ характеристик монослоев (табл. 1) позволяет сделать следующие заключения:

- все исследованные KPA образуют стабильные монослои на границе раздела фаз воздух/вода с давлением коллапса π<sub>колл</sub> более 40 мH/м;
- с увеличением длины углеводородного радикала и усложнением строения головных групп КРА, т. е. при переходе от КРА-1 с обычной аминогруппой в гидрофильной части молекулы к КРА-2 и КРА-3 с оксазиновой структурой полярных групп, предельная площадь *A*, приходящаяся на одну молекулу, возрастает, а сжимаемость *K* монослоя, определяемая по формуле

$$K = \frac{1}{A_0} \left( \frac{dA}{d\pi} \right)_{T = \, {
m const}}$$
 , уменьшается.

На основе изотерм сжатия было выбрано оптимальное поверхностное давление переноса монослоев на твердую подложку, которое составило 25 мН/м.

Пленки Ленгмюра—Блоджетт. ПЛБ получали последовательным переносом монослоев дифильных КРА на поверхность твердых подложек из монокристаллического кремния и кварца при постоянном поверхностном давлении. Значения коэффициентов переноса монослоев КРА на монокристаллический кремний приведены в табл. 2. Видно, что эффективность переноса монослоев КРА существенно различается: монослои КРА-2 и КРА-3 переносятся достаточно стабильно, в то время как монослои КРА-1 сползают, вероятно, с подложки в воду, что следует из небольших значений коэффициентов переноса не только на кремний, но также на кварц и арсенид галлия. Это можно объяснить значительной гидратацией молекул КРА-1, имеющих по восемь гидроксильных групп, и, вследствие этого, их достаточно высокой раство-

Таблица 2 Коэффициенты переноса мнослоев КРА на пластины монокристаллического кремния

		KPA-1		
Движение подложки	Крем- ний	Кремний, обработан- ный 10 монослоями стеариновой кислоты	KPA-2	KPA-3
Погружение	-0,6	-0,2	0,8	0,9
в субфазу Извлечение из субфазы	0,7	0,8	0,9	1,0

Таблица 3 Значения показателя преломления n и толщины монослоя d, полученные методом эллипсометрии для ПЛБ на основе KPA

Параметр	KPA-1	KPA-2	KPA-3
<i>n</i> <i>d</i> , нм	$1,34 \pm 0,09 \\ 0,98 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,03 \\ 1,39 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,02 \\ 1,82 \pm 0,03$

римостью в воде, а также их сильным взаимным межмолекулярным взаимодействием. Последнее предположение подтверждается тенденцией, описанной в работе [9], где показано, что при повышении температуры субфазы коэффициент переноса увеличивался вследствие ослабления сил взаимодействия. Влияние строения полярных головных групп КРА отмечалось и в случае образования ими мицелл и смешанных мицелл [10].

Установлено, что модификация поверхности кварца несколькими слоями арахиновой или стеариновой кислот уменьшает сползание монослоя, однако не в полной мере.

Методом эллипсометрии определены средняя толщина монослоя d и показатель преломления n пленок KPA, нанесенных на монокристаллический кремний, и рассчитана средняя толщина одного монослоя ПЛБ (табл. 3).

Показатели преломления пленок Ленгмюра—Блоджетт КРА-2 и КРА-3 наибольшие, т. е. слой более плотный, что подтверждается небольшой сжимаемостью монослоя (см. табл. 1). Данный факт можно объяснить тем, что с увеличением длины алкильных цепей увеличивается плотность ПЛБ [11]. Отмечено также, что толщина монослоя практически линейно растет в ряду КРА-1, КРА-2 и КРА-3 при увеличении длины углеводородного радикала.

На основании данных о толщине монослоя d, значении высоты конуса каликсарена h и длины углеводородного радикала l можно оценить угол его наклона  $\alpha$  относительно нормали к плоскости подложки (рис. 3) [12]. В нашем случае высота "чаши" h составляет приблизительно 0,7 нм. Рассчитанные значения углов приведены в табл. 4 (для KPA-3 расчет проводили без учета радикалов, привитых к нижнему ободу каликсарена). Как видно из данных таблицы, с увеличением длины радикала угол его наклона относительно перпендикуляра

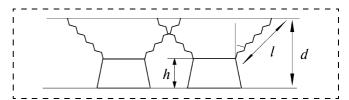


Рис. 3. Схематичное изображение расположения молекул KPA в однослойной пленке при вычислении угла наклона углеводородных радикалов (соотношение оснований конуса для KPA-1, KPA-2, KPA-3 различно)

Таблица 4 Результаты расчета углов наклона углеводородных (УВ) радикалов в молекулах КРА

Вещество	Число атомов С в УВ радикале	Длина УВ радикала, нм	Угол наклона УВ радикала, °
KPA-1	9	~1,125	76
KPA-2	10	~1,25	56
KPA-3	11	~1,375	36

к поверхности воды уменьшается, что соответствует результатам работы [12].

Спектры поглощения **КРА.** Спектры поглощения ПЛБ на основе **КРА** получали через каждые 20 перенесенных монослоев. Спектры поглощения пленок сравнивали со спектрами растворов **КРА** в хлороформе (рис. 4, *a*). Видно, что в растворе **КРА** 

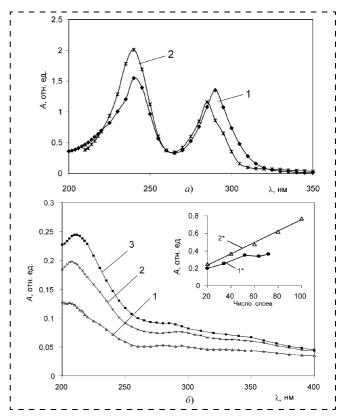


Рис. 4. Спектры поглощения:

a — растворов КРА в хлороформе (1 — КРА-1, 2 — КРА-2);  $\delta$  — пленок КРА, нанесенных на пластины кварца (1 — КРА-1, 2 — КРА-1 с десятью слоями стеариновой кислоты, 3 — КРА-2). В верхнем правом углу рисунка — зависимость значения оптической плотности ( $\lambda$  = 210 нм) от числа монослоев:  $I^*$  — КРА-1,  $2^*$  — КРА-2

имеют две полосы поглощения с максимумами при 240 нм и в области 290 нм. Их наличие, согласно работе [13], объясняется различными конформациями молекул КРА: конус (290 нм) и сплющенный конус (240 нм). В последнем случае два бензольных кольца расположены параллельно плоскости основания конуса КРА, а два других — перпендикулярно.

Анализ спектров ПЛБ, состоящих из 60 монослоев КРА (рис. 4,  $\delta$ ) позволяет сделать следующие выводы:

- спектры поглощения КРА в ПЛБ, как и в растворе, имеют две полосы поглощения, однако коротковолновый максимум сдвинут гипсохромно с 240 до 210 нм, а интенсивность максимума при 290 нм значительно уменьшена;
- оптическая плотность ПЛБ при 210 нм линейно растет при увеличении числа монослоев для КРА-2 (аналогичная ситуация наблюдается и для КРА-3), что свидетельствует об однородности нанесенных пленок по толщине; для КРА-1 такая зависимость нелинейна;
- для одинакового числа монослоев оптическая плотность ПЛБ на основе КРА-1 меньше, чем таковая для КРА-2, что согласуется с данными о плохом переносе монослоев КРА-1 (см. табл. 2); обработка подложки стеариновой кислотой увеличивает коэффициент переноса монослоев КРА-1, что приводит к увеличению оптической плотности для того же числа монослоев (кривая 2\* на рис. 4, б).

Следует отметить, что как наличие двух полос, так и их положение в электронном спектре поглощения KPA в целом соответствует спектрам бензола и его производных [14, 15]. Например, фенол и резорцин имеют максимумы при 211, 216 нм (p-полоса) и 270, 273 нм (бензольная полоса) соответственно [14—16]. Причинами батохромных сдвигов обеих полос резорцина, образующего KPA, могут быть электронные и стерические эффекты, обеспечивающие наилучшее перекрывание p- и  $\pi$ -орбиталей молекулы, а также межмолекулярная водородная связь. Так, для KPA-1, имеющего большее число ОН-групп, максимум длинноволновой полосы лежит на 10 нм батохромнее по сравнению с другими KPA.

Известно также, что интенсивность коротковолновой полосы обычно в 4—5 раз больше интенсивности длинноволновой, например,  $\varepsilon_{\text{мол}}$  для полос фенола при 211 и 270 нм равны 6200 и 1450 соответственно. Из рис. 4 следует, что интенсивность поглощения в хлороформе в максимумах полос КРА, образующих циклы из четырех резорциновых колец, с одной стороны, раза в полтора-два выше, с другой — для обеих полос она практически выровнялась за счет сильного увеличения молярного коэффициента поглощения бензольной полосы (290 нм).

Стерические эффекты, вероятно, также ответственны за гипсохромный сдвиг коротковолновой полосы KPA с 240 до 210 нм (уменьшение p— $\pi$ -со-

пряжения) в ПЛБ, а водородная связь — за батохромный сдвиг на 8-10 нм длинноволновой полосы в твердом состоянии.

### Заключение

Показано, что исследуемые дифильные аминометилированные производные KPA способны образовывать стабильные монослои на поверхности водной субфазы.

Впервые получены наноразмерные пленки Ленгмюра—Блоджетт на основе данных КРА на пластинах монокристаллического кремния и кварца, изучены спектральные характеристики планарных структур, определены их толщины и показатели преломления.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Федеральное агентство по образованию (проект № 4029) и Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 04-03-32946).

### Список литературы

- 1. **Matsuzawa Y.** Formation of hybrid floating films composed of hydrophobic guests and amphiphilic calix[4]resorcinarenes at the air/water interface // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. Vol. 247. P. 47—53.
- 2. **Capuzzy G., Fratini E., Dei L.** et al. Counterion complexation of calixarene ligands in monolayers and micellar solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect. 2000. Vol. 167. P. 105—113.
- 3. **Santos J. P., Zaniquelli M. E. D., Dutton P. J.** Calixresorcinarene complexation of rare earth ions in liquid monolayers and multilayer Langmuir—Blodgett-films // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect. 2002. Vol. 198—200. P. 605—611.
- 4. **Petty M. C.** Langmuir—Blodgett films // Cambrige University Press. 1996. 234 p.
- 5. **Kenichi Yagi** et al. Channel mimetic sensing membranes for alkali metal cations based on oriented on monolayers of calixarene esters // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 401. P. 65—79.
- 6. **Pignataro B., Conoci S., Valli L.** et al. Structural study of meso-octaethylcalix[4]pyrrole Langmuir—Blodgett films used as gas sensors // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. C 19. P. 27—31.
- Chemical selectivity of self-assembled monolayers of calix[4]resorcinarene // Thin Solid Films. 2003. Vol. 440. P. 129—137.
   Matsushita Y., Matsui T. Synthesis of Aminomethilated ca-
- 8. **Matsushita Y., Matsui T.** Synthesis of Aminomethilated calix[4]resorcinolarenes // Tetrahedron Letters. 1993. Vol. 34, № 46. P. 7433—7436.
- 9. **Moreira W. C., Dutton P. J., Aroca R.** Spectroscopic characterization and the effect of metal ions on Langmuir-Blodgett films of octasubstituted calix[4]resorcinarenes // Langmuir. 1995. Vol. 11. P. 3137—3144.
- 10. **Рыжкина И. С., Паширова Т. Н., Филиппова Я. А.** и др. Агрегационное поведение и каталитическая активность систем на основе производных каликс[4]резорцинарена и поверхностно-активных веществ // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2004. № 7. С. 1462—1469.
- 11. **Штыков С. Н., Климов Б. Н., Науменко Г. Ю.** и др. Получение и исследование пленок Ленгмюра—Блоджетт на основе полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда // **ЖФХ**. 1999. Т. 73, № 9. С. 1711—1713.
- 12. **Nabok A. V., Lavrik N. V., Kazantseva Z. I.** et al. Complexing properties of calix[4]resorcinarene LB films // Thin Solid Films. 1995. Vol. 259. P. 244—247.
- 13. **Moreira W. C., Dutton P. J., Aroca R.** Langmuir—Blodgett monolayers and vibrational spectra of calix[4]resorcinarene // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 4148—4152.
- 14. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 144 с.
- 15. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 121 с.
  - 16. Химия. Справочное руководство. Л.: Химия, 1975. 576 с.

## Применение МНСТ

УДК 776.47

**Я. И. Точицкий**, канд. техн. наук, УП "КБТЭМ-ОМО", г. Минск, Республика Беларусь

# ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОЕ И КОНТРОЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ В МСТ-ТЕХНОЛОГИИ МЭМС-И МОЭМС-УСТРОЙСТВ

Рассмотрены технологические процессы фотолитографии, применяемые при изготовлении МЭМС- и МОЭМС-устройств. Предложены пять вариантов технологических маршрутов и комплекты оптико-механического оборудования для выполнения основных и контрольных фотолитографических операций для изготовления МСТ-приборов.

Планарная технология микроминиатюризации с использованием фотолитографии — это основ-

ной процесс при изготовлении МЭМС- и МОЭМС- устройств. Эти изделия, как показано на рис. 1, применяются во всех современных отраслях промышленности, телекоммуникаций, медицины и т. д. Мировой объем производства этих изделий растет с каждым годом. По данным фирмы Crace Associates производством МЭМС и МОЭМС занимаются 80—100 промышленных предприятий и многие сотни и тысячи исследовательских лабораторий. При изготовлении изделий МЭМС — всевозможных датчиков, гироскопов, дисплеев, микронасосов и других изделий, применяются методы планарной технологии. Элементы структур МЭМС формируются с помощью фотолитографии с изотропным или анизотропным травлением, а также различных методов осаждения диэлектрических, полупроводниковых и металлических пленок. Отличительная особенность технологии МЭМС — это двухсторонняя фотолитография с совмещением структур на двух сторонах подложки, применение жертвенных слоев для расположения элементов в трехмерном пространстве. Пример подобной технологии показан на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

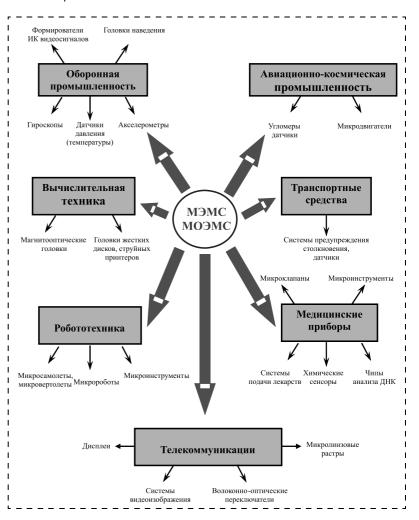
При изготовлении МЭМС и МОЭМС в большинстве случаев применяют ранее

Рис. 1. Области применения изделий микросистемной техники и их типы

созданное для микроэлектроники оборудование, зачастую устаревших конструкций. Ряд известных фирм-производителей фотолитографического оборудования разработал и предлагает для изготовления МЭМС специальное оборудование: для проекционной фотолитографии — фирмы Ultratech, ASML, Canon; для фотолитографии с зазором — фирмы Karl Suss, EVG Group, для контроля — фирмы Ultratech и др.

В результате анализа различных технологических маршрутов изготовления МЭМС- и МОЭМС-изделий предлагается фотолитографическое и контрольное оборудование для производства этих изделий, как при крупносерийном, так и при мелкосерийном производстве, в том числе для изготовления опытных партий при выполнении НИР и ОКР в лабораторных условиях, разработанных УП "КБТЭМ-ОМО" (г. Минск).

Предложены пять технологических маршрутов фотолитографии, как с применением фотошаблонов, так и для непосредственного формирования микроструктур на подложке. Для фотолитографии с использованием фотошаблонов предлагается тех-



### Таблица 1 Разработка и изготовление фотошаблонов для МСТ/МЭМС

Технологический процесс	Оборудование
1. Разработка маршрут- ной технологии	
2. Разработка топологии слоев для последовательных фотолитографий	Рабочая станция автомати- зированного проектирования
3. Генерирование топологии фотошаблона (ФШ)	Лазерный генератор изображений ЭМ-5009БМ, ЭМ-5109 (рис. 3, 4): элемент 1300 мкм, совмещаемость комплекта ФШ 0,5 мкм, производительность 1,5 млн элементов/ч
4. Травление хрома. Снятие фоторезиста	
5. Контроль топологии ФШ	Телевизионный микроскоп ЭМ-6005 (рис. 5). Установка автоматического контроля топологии ФШ ЭМ-6029Б (рис. 6): мин. дефект 0,5 мкм, производительность 1,5 ФШ/ч
6. Устранение дефектов ФШ	Установка лазерного устранения дефектов ФШ ЭМ-5001Б (рис. 7): мин. дефект 0,5 мкм



Рис. 3. Лазерный генератор изображений на фотошаблонах ЭМ-5009БМ



Рис. 4. Лазерный генератор изображений на фотошаблонах ЭМ-5109



Рис. 5. Автоматизированный микроскоп для контроля фотошаблонов ЭМ-6005



Рис. 6. Установка автоматического контроля топологии фотошаблонов ЭМ-6029Б



Рис. 7. Установка лазерного устранения дефектов шаблонов ЭМ-5001Б

нологический процесс и оборудование для изготовления фотошаблонов (табл. 1). Операции подготовки подложек, нанесения и сушки фоторезистивных пленок, проявления, травления и удаления остатков фоторезистивной пленки выполняются на оборудовании различных фирм. Информация об этом оборудовании приведена на сайтах соответствующих фирм. В настоящей статье описано только оптико-механическое оборудование для формирования топологии микроструктур и технологического контроля, а также приведены его основные технические характеристики. Более подробные данные можно получить на сайте www.planar.by или по e-mail: val@kbtem.avilink.net.

Ниже приведены технологические процессы и оборудование для изготовления МСТ-изделий (табл. 2—6).

### Таблица 2

### Первый вариант фотолитографии для технологического маршрута изготовления MCT/MЭMC

Технология	Оборудование
1. Формирование знаков совмещения на двух сторонах подложки 2. Фотолитография первого и последующих слоев на подложке 2.1. Подготовка подложки 2.2. Нанесение и сушка фоторезиста 2.3. Совмещение и экспонирование 2.4. Проявление и задубливание 2.5. Травление изотропное (жидкостное) или анизотропное (плазмохимическое) 2.6. Удаление фоторезистивной маски	Установка ЭМ-5086 (рис. 8): погрешность двухстороннего совмещения 0,3 мкм Установка контактной и зазорной печати ЭМ-5026АМ (рис. 9): мин. элемент 1 мкм
<ol> <li>Контроль</li> <li>Устранение дефектов</li> </ol>	Телевизионный микроскоп ЭМ-6239 (рис. 10). Установка визуального контроля макродефектов ЭМ-6379 (рис. 11) Установка ЭМ-5001К (рис. 12):
	мин. элемент 1 мкм



Рис. 8. Установка двухстороннего совмещения и экспонирования знаков совмещения ЭМ-5086



Рис. 9. Установка совмещения и экспонирования ЭМ-5026АМ



Рис. 10. Телевизионный микроскоп ЭМ-6239

Рис. 11. Установка визуального контроля макродефектов ЭМ-6379



Рис. 12. Установка ЭМ-5001К

Таблица 3 Второй вариант фотолитографии для технологического маршрута изготовления МСТ/МЭМС

Технология	Оборудование
1. Формирование знаков совмещения на двух сторонах подложки	Установка ЭМ-5086 (см. рис. 8): погрешность двухстороннего совмещения 0,3 мкм
2. Фотолитография первого и последующих слоев на подложке 2.1. Подготовка подложки 2.2. Нанесение и сушка фоторезиста 2.3. Совмещение и проекционное экспонирование в масштабе М 1:5 2.4. Проявление и задубливание 2.5. Травление изотропное (жидкостное) или анизотропное (плазмохимическое) 2.6. Удаление фоторезистивной маски	Установка совмещения и мультипликации ( <i>Stepper</i> ) ЭМ-5084Б (рис. 13): мин. элемент 0,8 мкм, рабочее поле 16 × 16 мм, погрешность совмещения 0,1 мкм
3. Контроль	Телевизионный микроскоп ЭМ-6239 (см. рис. 10) Установка визуального контроля макродефектов ЭМ-6379 (см. рис. 11)
4. Устранение дефектов	Установка ЭМ-5001К (см. рис. 12): мин. эле- мент 1 мкм



Рис. 13. Автоматическая установка совмещения и мультипликации  $\Im M\text{-}5084 \Bar{E}$ 

Таблица 4 Третий вариант фотолитографии для технологического маршрута изготовления МСТ/МЭМС

Технология	Оборудование
1. Формирование знаков совмещения на двух сторонах подложки 2. Фотолитография первого и последующих слоев на подложке	Установка ЭМ-5086 (см. рис. 8): погрешность двухстороннего совмещения 0,3 мкм
2.1. Подготовка подложки 2.2. Нанесение и сушка фоторезиста	
2.3. Совмещение и проекционное экспонирование в масштабе М 1 : 1	Установка совмещения и мультипликации ЭМ-5434М (рис. 14): мин. элемент 10 мкм, рабочее поле 70 × 250 мм, погрешность совмещения 2 мкм. Установка совмещения и мультипликации ЭМ-5634 (рис. 15): мин. элемент 1 мкм, рабочее поле 35 × 100 мм, 50 × 50 мм, погрешность совмещения 0,2 мкм
2.4. Проявление и задуб- ливание	,
2.5. Травление изотропное (жидкостное) или анизотропное (плазмохимическое) 2.6. Удаление фоторезистия	
тивной маски 3. Контроль	Телевизионный микроскоп ЭМ-6239 (см. рис. 10). Установка визуального контроля макродефектов ЭМ-6379 (см. рис. 11)
4. Устранение дефектов	Установка ЭМ-5001К (см. рис. 12): мин. элемент 1 мкм

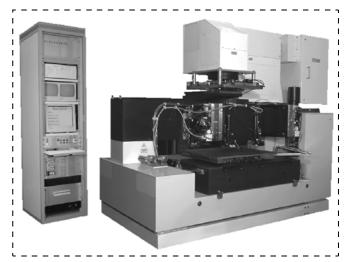


Рис. 15. Установка совмещения и мультипликации ЭМ-5634

Таблица 5 Четвертый вариант фотолитографии для технологического маршрута изготовления МСТ/МЭМС

	· 
Технология	Оборудование
1. Формирование знаков совмещения на двух сторонах подложки	Установка ЭМ-5086 (см. рис. 8): погрешность двухстороннего совмещения 0,3 мкм
2. Фотолитография первого и последующих слоев на подложке	
2.1. Подготовка подложки	
2.2. Нанесение и сушка фо- торезиста	
2.3. Фотолитография слоев с совмещением непосредственным и генерированием топологии на подложке	Лазерный генератор изображений ЭМ-5009К (рис. 16): элемент 1—300 мкм, погрешность совмещения 0,2 мкм, производительность 1,5 млн элементов/ч
2.4. Проявление и задубливание	
2.5. Травление изотропное (жид- костное) или анизотропное (плазмохимическое)	
2.6. Удаление фоторезистивной маски	
3. Контроль	Телевизионный микроскоп ЭМ-6239 (см. рис. 10). Установка визуального контроля макродефектов ЭМ-6379 (см. рис. 11)
4. Устранение дефектов	Установка ЭМ-5001К (см. рис. 12): мин. элемент 1 мкм

Таблица 6

### Пятый вариант фотолитографии для технологического маршрута изготовления МСТ/МЭМС

Технология	Оборудование
1. Формирование знаков совмещения на двух сторонах подложки	Установка ЭМ-5086 (см. рис. 8): погрешность двухстороннего совмещения 0,3 мкм
2. Непосредственное формирование топологии методами лазерографии	Лазерная мини-фабрика для изготовления МСТ с использованием абляции ЭМ-5201: мин. элемент 1 мкм (в стадии разработки)
3. Контроль	Телевизионный микроскоп ЭМ-6239 (см. рис. 10)



Рис. 14. Автоматическая установка совмещения и мультипликации для печатных плат высокой плотности соединения ЭМ-5434M

### Заключение

Выбор технологического маршрута фотолитографических процессов при изготовлении конкретных МЭМС приборов зависит от размеров минимальных элементов, допускаемых отклонений этих размеров, размера прибора и подложки, а также масштаба производства и выхода годных. Для производства МЭМС на подложках размером не более 100 мм с погрешностью совмещения 3 оболее 100 мм и более может применяться первый вариант маршрута. Для производства МЭМС на подложках больших размеров с погрешностью совмещения 3 обольших размеров с погрешностью с погрешностью



Рис. 16. Лазерный генератор изображений ЭМ-5009К

менее 300 нм с высоким выходом годных целесообразно применять проекционную фотолитографию по второму и третьему маршруту. При малых объемах производства либо большом разнообразии типов приборов, особенно при разработке новых типов приборов, целесообразно генерировать топологию прибора непосредственно на подложке по четвертому и даже пятому маршруту.

#### Список литературы

1. **Точицкий Я. И.** Фотолитографическое и контрольное оборудование в технологии МЭМС- и МОЭМС-устройств // Материалы и конференции "MEMS/MST", 28 September 2005.

### Справочные страницы

УДК 802.0(075.8)

**К.** Д. Яшин, канд. техн. наук, доц., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск), **Е.** В. Лапапнёв.

Белорусский национальный технический университет (г. Минск)

# АНГЛО-РУССКИЙ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО МИКРО-И НАНОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКЕ

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

 $\mathbf{0}$ 

Ohmic contact — омический контакт. Контакты между металлическими пленками и полупроводниковой подложкой в основном являются выпрямляющими (др. название — омическими). Контакт имеет низкое сопротивление. Характеристики контакта подчиняются зако-

ну Ома: сила тока прямо пропорциональна напряжению и обратно пропорциональна сопротивлению контакта. В микроприборах, где необходимо, чтобы контакт обладал характеристиками диода, должен быть создан барьерный переход. В других случаях у контакта должно быть малое сопротивление. Примеры омических контактов к Si: PtSi—Si, AlSi—Si, Al—Si, контакты на основе Си и др.

**Operating temperature** — рабочая температура. Мера измерения — градусы Цельсия. Это диапазон температур, в рамках которого устройство будет соответствовать техническим требованиям, например, от -50 до +125 °C.

**Optical attenuator** — оптический аттенюатор. Пассивное радиотехническое устройство, например, в виде волновода. Предназначен для понижения напряжения, мощности или амплитуды сигнала без существенного искажения формы сигнала.

**Optical lithography** — оптическая литография. Эта технология использует линзы и свет для точного проецирования и экспонирования изображения маски на покрытую фоторезистом полупроводниковую пластину.

Optical Proximity Correction (OPC) — оптическая корректировка близости. Фотолитографическая операция, которая представляет собой выборочное изменение изображения элемента и превращение его в изображение сетки. Цель — компенсация дифракции света и его интерференции между близко расположенными топологическими элементами.

Optical pyrometer — оптический пирометр. Прибор для бесконтактного измерения температуры. Действие

пирометра основано на использовании теплового излучения нагретых тел. Широко применяется в технологии микрообработки.

Орtoceramic materials — оптокерамические материалы. Класс запатентованных корпорацией Согпіпд (США) материалов, обладающих высоким электрооптическим коэффициентом. Пример: легированные редкоземельным металлом эрбием пленки фторидного стекла. Изготовляют эти материалы, используя процесс химического осаждения из газовой фазы. Эти материалы применяются для уменьшения размеров оптических микроустройств за счет своих уникальных свойств. Такими свойствами являются: высокий электрооптический коэффициент (в 100 раз лучше, чем у LiNbO<sub>3</sub>), быстрый электрооптический отклик, высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн (500—7000 нм), очень малые оптические потери, керамическая выносливость и т. д.

**Ordinary Differential Equations (ODEs)** — обыкновенное дифференциальное уравнение. Связывает значение функции со значениями ее производных по одной переменной в некоторой точке. Обыкновенным дифференциальным уравнением называется уравнение вида F(x, y, y', ..., y(n)) = 0, где F — известная функция, x — независимая переменная, y = y(x) — неизвестная (искомая) функция, n — порядок уравнения. Так, примером простейшего дифференциального уравнения является уравнение y = y', решением которого является экспонента  $y = \exp x$ . Обыкновенные дифференциальные уравнения используются для математического моделирования микроустройств на разных уровнях, например, для описания на системном уровне.

**Osmosis** — осмос. Движение (поток) жидкости через полупроницаемую мембрану из раствора с более высокой концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. Полупроницаемая мембрана — диафрагма, пропускающая вещество (молекулы или ионы) преимущественно только в одну сторону. Движение (поток) происходит до тех пор, пока не сравняется концентрация жидкости по обе стороны мембраны. В отличие от диффузии, в случае осмоса состояние химического равновесия между двумя граничащими растворами достигается посредством потока скорее растворителя, чем растворенного вещества. Характеризуется осмотическим давлением. Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует приложить со стороны жидкости (раствора), чтобы прекратить осмос. Играет важную роль в физиологических процессах. Его используют при исследовании биологических структур.

**Outgassing** — дегазация. Освобождение материалов от абсорбированных газов или паров с помощью нагревания или в вакууме. Пример: отжиг графитовых подложкодержателей эпитаксиальных реакторов в  ${\rm H_2}$  при  ${\rm 1250~^{\circ}C}$  для удаления из графита газов перед нанесением на поверхность подложкодержателя газоплотной пленки карбида кремния SiC.

Overlay — наложение, перекрытие, перекрывание. В фотолитографии — это наложение рисунка с маски (фотошаблона) на уже существующий рисунок на подложке. Более широко — это перекрытие (степень перекрытия) одного рисунка другим, наложенным сверху. Теоретически перекрытие (степень перекрытия) может быть нулевым (рисунки в точности совпали), положительным или отрицательным (два последних случая — рисунки не совпадают и один вписывают в другой). На практике в МЭМС-технологии второй (верхний) рисунок обычно вписывают внутрь первого (нижнего). Особенно это касается точности вписывания фотолитографических меток одних слоев в фотолитографические метки других слоев.

Overlay budget — запас наложения. Фактически это допуск на смещение рисунков друг относительно друга. В литографии — это максимально допустимое смещение между новым, только что сформированным изображением в слое, и изображением в ранее полученном слое. (см. Overlay). Чтобы уменьшить допуск на совмещение, необходимо свести к минимуму ошибку наложения, изменения размеров элементов и число отдельных этапов совмещения между критическими уровнями.

**Oxidation** — окисление, оксидирование. Процесс формирования окислов (оксидов) химических элементов. Например, окисление Si, поли-Si, оксидирование Al. При описании физико-химических явлений — это удаление одного или нескольких электронов в атоме химических элементов с передачей этих электронов атомам окислителя.

**Oxygen** — кислород. Газ, используемый в полупроводниковом производстве для окисления кремния или для формирования оксида, осажденного из газовой фазы. Примеры:  $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ ;  $SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + H_2O$ .

### P

**Package** — упаковка. Широкое понятие. Так называют: корпус для электронной детали или чипа; контейнер для транспортировки готовых микроизделий при продажах; контейнер для транспортировки полупроводниковых подложек или пластин при продажах; реже так называют защитный контейнер (тару) для межоперационной транспортировки пластин с одной технологической операции на другую и т. д. Корпус для электронной детали или чипа представляет собой керамическое, пластмассовое или металлическое (точнее, оксидированное) изделие с внешними выводами для обеспечения электрического доступа к внутренней части чипа. Корпус обеспечивает: распространение энергии и необходимых сигналов; рассеяние мощности; электрическую связь; физическую и химическую защиту полупроводникового микроизделия (см. также Packaging).

**Packaging** — процесс упаковки, монтажа в корпусе. Так называется сложнейший технологический процесс сборки чипов электронных микроизделий в корпусе. Другими словами, это процесс посадки чипа в корпус, монтаж чипа в корпусе, герметизация корпуса (см. также *Package*).

В технической литературе встречаются другие определения, например: Packaging — герметизация. Герметизация электронных микроизделий включает в себя: операции сборки на чипе (монтаж кристалла и выполнение проволочных соединений); технологические операции по изготовлению корпусов, в которые заключают кристаллы; измерение рабочих характеристик корпусов. Герметизация может значительно влиять на общую стоимость, рабочие характеристики и надежность герметизированных микроизделий. Расширение функциональных возможностей микроизделий, естественно, приводит к повышению числа входов-выходов на кристалле и, следовательно, к возрастанию числа выводов корпуса. Для кристаллов с повышенным числом входоввыходов требуются корпуса большого размера, которые часто рассеивают значительное количество тепла. При выпуске высококачественных корпусов предпочтение отдается керамическим корпусам на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одно из интересных направлений — корпуса из ВеО (берилиевая керамика), которая характеризуется высокой диэлектрической постоянной и средней теплопроводностью. Совершенствование технологического процесса сборки чипов в корпуса происходит непрерывно. Пример: разработка и применение сверхтонких корпусов (см. Flat pack).

**Partial Differential Equations (PDEs)** — дифференциальные уравнения в частных производных. Если z = f(x, y) — функция двух переменных x и y, то зафиксировав для y какое-либо значение, можно дифференцировать z по x.

Полученная производная  $\frac{dz}{dy} = f_y'$  . Аналогично опреде-

ляются частные производные высших порядков. С точки зрения механики производную можно использовать как скорость прямолинейно движущейся точки. Дифференциальные уравнения в частных производных имеют многочисленные применения при моделировании микроизделий и их микродеталей.

**Passivation** — пассивация, пассивирующий слой. Обычно это слой диоксида кремния  $SiO_2$ . Реже для специальных целей применяется: нитрид кремния  $Si_3N_4$ ; оксинитрид кремния  $Si_3N_4$  ·  $SiO_2$ ; легированный двуоксид кремния, например  $P_2O_5$  ·  $SiO_2$ ; алюмосиликатное стекло  $Al_2O_3$  ·  $SiO_2$ ; различные многослойные комбинации слоев. В любом случае это всегда диэлектрические пленки. Пассивирующий слой осаждают последним после металлизации. Его используют для герметизации кристалла микроизделия в целях защиты последнего от загрязнения, влаги, от некоторых повреждений при сборке чипов в корпусе. В пассивирующем слое сформировано и протравлено изображение для получения контактных площадок.

Patterned etching — травление, формирующее изображение. Процесс травления, который использует маскирующий слой для формирования изображения на поверхности пластины, т. е. для удаления только избранных участков материала на пластине.

**Pattern generator** — генератор рисунков. Так называют генератор изображений оригиналов фотошаблонов. Это такая технологическая система, которая получает информацию из САПР и генерирует шаблоны маски. Оборудование обычно имеет источник света, уменьшающие линзы, регулируемые отверстия и шаговую аппаратуру. Поясним. В производстве фотошаблонов значительные усилия инженеров были направлены на разработку интерактивных графических систем, с помощью которых можно электрически описать топологию микроизделия. Это так называемые системы машинного проектирования. Геометрическая топология воспроизводится на экране электроннолучевой трубки и видоизменяется с помощью светового карандаша для формирования желаемых размеров элементов схемы. Система машинного проектирования выдает выходные результаты в виде цифровых данных, записанных на магнитной ленте. Последняя используется для управления генератором изображений, формирующим топологический рисунок в масштабе 1:1 или 10:1. Технология и оборудование постоянно совершенствуются.

**Pattern wafers** — пластины со сформированным изображением. Это пластины, на которых уже сформировано изображение матрицы чипов в слое фоторезиста или постоянное изображение, протравленное в рабочих слоях на пластине.

**Patterning** — формирование изображения. Передача изображения с маски (фотошаблона) для нанесения этого изображения сверху на фоторезист, а затем — на пластину.

**Pellicle** — тонкая оболочка, пленка, мембрана. Тонкая, прозрачная пленка, которая герметизирует и предохраняет поверхность маски (фотошаблона или фотооригинала) от воздушных загрязнителей.

**Perovskite** — перовскит. Известен класс веществ, широко применяемых в функциональной микроэлектронике, а именно: ферромагнетики, сегнетоэлектрики, сверхпроводники. Общее у этих химических соединений то, что они имеют кристаллическую структуру типа перовскита. Перовскит — минерал подкласса сложных оксидов,

СаТіО<sub>3</sub>. Содержит примеси церия и других редкоземельных элементов, а также примеси Nb, Fe, Na. Твердость перовскита 6—7. По происхождению — магнетический.

Phase transition — фазовый переход. Другое название фазовые превращения. Это переходы вещества из одной фазы в другую. В термодинамике рассматриваются только равновесные фазовые переходы. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовые переходы первого рода — это фазовые превращения, при которых плотность вещества, термодинамические потенциалы, энтропия меняются скачком, выделяется или поглощается теплота фазового перехода. Примеры: испарение, плавление и обратные им процессы — конденсация, кристаллизация, а также полиморфные превращения веществ. При фазовых переходах первого рода в однокомпонентной системе зависимость температуры равновесного перехода от давления (кривая фазового перехода первого рода) определяется уравнением Клайперона-Клаузиуса. Фазовые переходы второго рода — это фазовые превращения, при которых плотность вещества, энтропия и термодинамические потенциалы не испытывают скачкообразных изменений, а теплоемкость, сжимаемость, коэффициент термического расширения фаз меняются скачком. Примеры: переход гелия в сверхтекучее состояние, железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное (в точке Кюри).

**Phonon** — фонон. Это квант энергии звуковой волны, определяемый по аналогии со световыми квантами фотонами. Одновременно это квазичастица, представляющая собой квант упругих колебаний среды. Понятие фонона играет важную роль в описании свойств твердого тела: кристаллическая решетка по тепловым свойствам аналогична газу фононов. Квантовые свойства звуковых волн в кристалле проявляются в том, что существует наименьшая порция энергии колебаний кристалла с данной частотой. Это и позволяет сопоставить звуковой волне в кристалле квазичастицы — фононы. Таким образом, квазичастицы — понятие в квантовой теории систем многих взаимодействующих частиц (кристаллов, жидкостей, плазмы, ядерной материи и т. д.); это кванты возбуждений, распространяющиеся в системе; подобно обычным частицам, они могут быть охарактеризованы энергией, импульсом, спином и т. д. Приближенно совокупность взаимодействующих между собой частиц оказывается аналогичной по свойствам идеальному газу квазичастиц. Концепция квазичастиц используется как в конкретных расчетах, так и для наглядного описания процессов в конденсированных средах. Понятие фонона играет важную роль при рассмотрении физических свойств кристалла (теплоемкости, теплопроводности, электросопротивления и др.) как энергии одного из возможных нормальных колебаний кристаллической решетки. Колебания кристаллической решетки разделяются на акустические и оптические. Акустические фононы это кванты обычного звука в кристалле. Оптические фононы лежат в диапазоне более высоких частот, сравнимых с оптическими, и существуют в кристаллах со сложной структурой элементарной ячейки. Временные характеристики фононов: время инициации; время существования; время деградации; время оптимального проявления. Фононы взаимодействуют как между собой, так и с другими частицами (электронами проводимости, магнонами и т. п.), полностью или частично передавая им свою энергию; при этом возникают новые фононы, импульс и направление распространения которых отличаются от направления первичных фононов, т. е. имеет место рассеяние фононов. Спектром фононов и их взаимодействием определяются тепловые свойства кристаллов: теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и др. Следствием взаимодействия с тепловыми

фононами является рассеяние когерентных фононов, от которого зависит поглощение звука в кристалле. Тепловые фононы существуют в кристалле всегда. Наряду с ними могут быть возбуждены когерентные фононы — гиперзвуковые волны.

**Phosphine** — фосфин. Химическая формула PH<sub>3</sub>. Бесцветный, очень токсичный газ с неприятным запахом, температура кипения -87,42 °C. Сильный восстановитель. Известен жидкий фосфин, называемый дифосфином, P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, температура кипения 56 °C. Фосфин самопроизвольно воспламеняется на воздухе. РН3 используется как легирующий газ в ходе процессов осаждения из газовой фазы и как источник легирующей примеси для ионной имплантации. Примеры: эпитаксия Si с добавкой PH<sub>3</sub> для получения эпитаксиальных пленок *n*-типа проводимости; получение борофосфоросиликатного стекла  $B_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$  для его последующего оплавления и планаризации поликремниевых слоев. Фосфин транспортируется в баллонах под давлением 100 атм, но чаще всего в виде технологических смесей с  $H_2$ , Ar или  $N_2$ . Концентрация РН<sub>3</sub> в таких смесях составляет от нескольких десятых до нескольких единиц объемных процентов.

**Phosphorus** — фосфор. Атомный символ Р. Пятнадцатый элемент периодической системы Д. И. Менделеева. Атомная масса 30,91 а. е. м. Имеет кубическую кристаллическую решетку. Фосфор используется как донорная примесь для кремния, делая его *n*-типа проводимости. Фосфор используется не только для формирования эмиттерных и базовых областей биполярных транзисторов, но и для геттерирования быстродиффундирующих примесей, таких как Си и Аи.

Рhoto-Acid Generator (PAG) — генератор фотокислоты. Так называют химическое вещество или химическую добавку, используемую в резистах, чувствительных к дальнему УФ излучению. Это химическое вещество увеличивает чувствительность фоторезиста к дальнему УФ излучению (200—300 нм против 310—450 нм для стандартной фотолитографии). Вещества: диарилиодиевые, триарилсульфониевые, простые ониевые соли, флороглюцинил, бензилсульфон и т. д. Эти добавки влияют на скорость растворения фоторезиста после экспонирования без дополнительных средств усиления реакции.

Photodiode — фотодиод. Это приемник оптического излучения, который преобразует попавший на его фоточувствительную область свет в электрический ток за счет процессов в p-n-переходе. Входит в состав МОЭМС-изделий и оптоэлектронных микросхем. Но может применяться и как дискретный прибор. Таким образом, это полупроводниковый диод, обладающий односторонней фотопроводимостью, возникающей при воздействии на него оптического излучения. Важнейшие характеристики фотодиодов (как фотоприемников): чувствительность (крутизна преобразования светового потока в электрическую величину — напряжение, ток); зависимость чувствительности от длины волны света; интенсивность собственного шума (темновой ток); частотный спектр собственного шума; инерционность (время установления фототока); собственная постоянная времени (она определяет максимальную частоту модуляции); интервал рабочих температур; напряжение питания; мощность питания; выходное сопротивление; размеры и др. Различают фотодиоды: обычные; с барьером Шоттки; p-i-n-фотодиоды; лавинные фотодиоды. Постоянная времени у обычных фотодиодов составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  с, у фотодиодов с барьером Шоттки и p-i-n-фотодиодов —  $10^{-8}-10^{-9}$  с. Когда требуется высокая фоточувствительность, применяются лавинные фотодиоды. Они обладают свойством усиления фототока. Основные материалы для фотодиодов: кремний, германий.

Photolithography — фотолитография. Базовая "свет—

шаблон-фоторезист" технология, используемая для получения микроэлектронных и микросистемных устройств с определенными размерами и формами. Другое название — оптическая литография. В отличие от электронно-лучевой, рентгеновской литографии и литографии в глубокой УФ области, оптическая литография является наиболее широко распространенной в микроэлектронном производстве. И это несмотря на то, что оптическая литография имеет физические и технологические ограничения по разрешающей способности. Стандартная фотолитография проводится в спектральном диапазоне 310—450 нм с фактическим разрешением порядка 1 мкм. Непрерывное совершенствование технологического оборудования, фоторезистов, технологических приемов позволило с помощью фотолитографии получить размеры элементов, значительно меньшие 1 мкм. Это обусловило подавляющий приоритет фотолитографии перед другими разновидностями литографических процессов. Основными методами фотолитографического экспонирования являются: контактный; бесконтактный (другое название — с зазором) и проекционный. Последний метод экспонирования (так называемая проекционная печать) позволяет полностью исключить повреждения поверхности фотошаблона. Проекционные устройства печати, в которых изображение на шаблоне перемещается над поверхностью пластины, называют системами с непосредственным перемещением по пластине или фотоштампами. Такое технологическое оборудование называется пошаговыми мультипликаторами. Мировые производители этого оборудования: Nicon (Япония), Integrated Solutions, Inc. (США), Планар (Белоруссия) и др. В большинстве современных проекционных систем печати оптические элементы являются настолько совершенными, что их характеристики точности отображения ограничены дифракционными эффектами, а не аберрацией линз. Эти устройства печати называют системами с дифракционным ограничением. Современные фотолитографические устройства используют глубокий ультрафиолет с длиной волны от 248 до 193 нм и позволяют получать топографические элементы с размерами до 50 нм. Иммерсионная литография с высокими индексами (high-index immersion lithography) последняя технологическая разработка литографии, использующей длину волны 193 нм. В 2006 г. компания ІВМ (США) продемонстрировала получение элементов с размерами менее, чем 30 нм, с помощью данной технологии. Резисты для фотолитографии могут быть как негативными, так и позитивными. Негативные фоторезисты обладают меньшей разрешающей способностью по сравнению с позитивными; имеют высокую чувствительность; их использование позволяет экспонировать большее число пластин в час; это повышение производительности экспонирующего оборудования может значительно уменьшить стоимость микроизделий. Позитивные фоторезисты проявляются значительно медленнее; это приводит к уменьшению производительности и увеличению стоимости микроизделий; однако эти резисты обладают более высокой разрешающей способностью.

**Photomask** — фотошаблон. Топологический рисунок микроизделия переносят на фоточувствительные стеклянные пластины, называемые фотошаблонами или просто шаблонами. Шаблоны изготавливают из стеклянных, покрытых эмульсией пластин или стеклянных пластин с твердым поверхностным покрытием. Все шаблоны, сформированные электронным лучом, имеют покрытия из твердых материалов, таких как хром, оксид хрома, оксид железа или кремний. Эти шаблоны дороже эмульсионных, но обладают значительно более высоким разрешением (много меньше 1 мкм).

**Photopolymerization** — фотополимеризация. Реакция, в ходе которой мономеры преобразуются в полимеры посредством экспонирования комбинации мономеров естественным или искусственным светом с катализатором или без него. Пример: в качестве негативного резиста при фотолитографии применяют циклополиизопреновый полимер, смешанный с фоточувствительным соединением. Сенсибилизатор, или фотоинициатор, активируется при поглощении энергии в диапазоне длин волн 200-450 нм. Активированный сенсибилизатор передает энергию молекулам мономера. Последнее способствует образованию полимерных связей между мономерами, а главное, образованию поперечных связей между цепочками полимера. Увеличение молекулярного веса полимера приводит к нерастворимости резиста в проявителе. Кислород препятствует протеканию реакции полимеризации. Поэтому экспозицию (фотополимеризацию) часто проводят в атмосфере  $N_2$ .

Photoresist — фоторезист. Светочувствительный материал, используемый для переноса рисунка. В фотолитографической технологии производства СБИС, МЭМС и НЭМС различают фоторезисты: негативные, позитивные, многослойные и неорганические. Некоторые характеристики фоторезистов: получаемые разрешения при использовании позитивных фоторезистов < 1 мкм, негативных фоторезистов > 3 мкм; максимальная толщина позитивного резиста — несколько микрометров, негативного > 10 мкм; стабильность: низкая для позитивного и хорошая для негативного; после воздействия экспонирующего облучения растворимость негативных фоторезистов в проявителе уменьшается, позитивных фоторезистов — увеличивается. Например, позитивный фоторезист — это новолак, негативный — полиизопрен. Многослойные фоторезисты: в связи с тем, что использование очень тонких пленок резиста приводит к улучшению разрешения, а согласно требованиям технологии изготовления микроизделий, требуется применение толстых пленок, возникает необходимость в разработке систем многослойных резистов. Системы многослойных резистов могут быть разделены на две категории: когда не менее двух слоев используются в качестве резиста и эти слои экспонируются и проявляются; когда только один верхний слой служит резистом, а другие слои удаляют, при этом верхний резист служит шаблоном. Неорганические фоторезисты: резистами могут служить стеклообразные пленки германия GeSe. Применение резистов GeSe в системе многослойных резистов позволяет создавать микроизделия с размерами элементов много менее 1 мкм на существующих оптических литографических установках.

Photostrictive actuator — фотострикционный микроактюатор. Актюатор, который использует механическую деформацию от энергии излучения, вызванной поглощением света. PLZT (Lead-Lanthanum-Zirconate-Titanate, лантансодержащая керамика на основе титанатацирконата свинца)-элемент — это пьезоэлектрический элемент. Он генерирует деформацию при приложении напряжения. Предполагается, что комбинирование этих эффектов преобразует световое излучение в механическую деформацию. Фотострикционные микроактюаторы обладают следующим преимуществом: им не нужен силовой кабель. Применяют такие микроактюаторы в качестве переключателей и фотоакустических устройств. Например, создан оптически управляемый переключатель, который усиливает десятки маленьких (в несколько десятков микрометров) оптических деформаций; при этом использует механизм усиления смещения. Недостаток данных микроустройств — это очень медленный отклик, до нескольких минут.

Photostrictive effect — фотострикционный эффект. Генерация деформации, вызванной облучением светом. Современная теория фотострикционного эффекта придерживается мнения, что ультрафиолетовое излучение, попадая на асимметричный пьезоэлектрический сегнетоэлектрик, возбуждает в нем электрическое поле вследствие фотогальванического эффекта, который, в свою очередь, вызывает механическую деформацию материала из-за пьезоэлектрического эффекта. Наиболее известное вещество, обладающее фотострикционными свойствами — это PLZT (лантансодержащая керамика на основе титаната-цирконата свинца).

Photovoltaic cell — фотоэлектрическая ячейка. Фотоприемник, в котором используется фотогальванический эффект — возбуждение электродвижущей силы вследствие облучения светом. Поскольку существует потенциал на интерфейсе (границе раздела), то через барьерный слой (такой, как p—n-переход в полупроводнике) возникает электрическое поле. Если фотон с энергией, большей, чем разность энергии между валентной зоной и зоной проводимости, попадет на границу раздела, он создаст электрон и дырку. Последние начнут движение друг от друга из-за наличия электрического поля на границе раздела, вызывая появление дополнительного потенциала (фотогальванический эффект). Высокое напряжение в микроустройстве можно получить путем интеграции (соединения) множества фотоэлектрических ячеек посредством технологии микрообработки. Фотоэлектрические ячейки используются в фотодиодах, фототранзисторах и солнечных батареях.

Physical Liquid Deposition (PLD) — физическое осаждение из жидкой фазы. Так называется технология получения тонких пленок какого-либо вещества на поверхности подложки. Технология основана на осаждении (физическом выделении) этого вещества из жидкой фазы. Пример: получение (осаждение, формирование) пленок фоторезиста. Вещество как бы переносится из жидкого состояния и осаждается на поверхности полупроводниковой пластины, превращаясь в тонкую пленку. Другой пример: осаждение эпитаксиальных пленок GaAs на полупроводниковую подложку методом жидкофазной эпитаксии. Здесь, правда, осаждение идет из расплава и по более сложному механизму, чем в первом примере.

**Piezoceramic** — пьезокерамика. Это поликристаллические сегнетоэлектрики, обладающие (после их поляризации в электрическом поле) устойчивыми и хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами (см. Piezoelectric material.) По структуре неполяризованная пьезокерамика представляет собой совокупность кристаллитов-зерен со случайной ориентацией кристаллографических осей, причем каждый кристаллит имеет сложную доменную структуру, а полная спонтанная поляризация равна нулю. Большинство составов пьезокерамики основано на химических соединениях с формулой АБО<sub>3</sub> (например, ВаТіО<sub>3</sub>, РьТіО<sub>3</sub>) с кристаллической структурой типа перовскита и различных твердых растворов на их основе (например, системы ВаТіО3-CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>—CaTiO<sub>3</sub>—CoCO<sub>3</sub>). Особенно широко используются в качестве пьезоэлектрических материалов системы PbTiO<sub>3</sub>—PbZrO<sub>3</sub> (так называемая система PZT). Практический интерес представляет также ряд соединений с формулой  $AE_2O_6$ , например  $PbNb_2O_6$ , имеющих высокую точку Кюри (~570 °C). По электромеханическим свойствам различают: сегнетомягкую пьезокерамику, обладающую высокими значениями пьезомодуля и диэлектрической проницаемости, однако имеющую высокие электрические потери, низкую механическую добротность и сильно выраженную нелинейность; сегнетожесткую пьезокерамику с низкими электрическими и механическими потерями и слабовыраженной нелинейностью при относительно невысоких пьезоэлектрических модулях. Наиболее перспективная форма применения пьезокерамических материалов — в виде тонких пленок. Для получения керамических пленок используют напыление либо физическое или химическое вакуумное осаждение. Возможные применения пьезокерамики: создание элементов микроактюаторов (микродвигателей, микродвижителей, микроприводов). Преимущества пьезокерамических преобразователей: работают с небольшими входными напряжениями. Недостатки: относительно низкая эффективность электромеханических преобразований.

Piezoelectric actuator — пьезоэлектрический актюатор. Актюатор, который использует пьезоэлектрический материал. Различают следующие пьезоэлектрические микроактюаторы: однодисковые; биморфные; блочные; пьезоэлектрические двигатели (ультразвуковые - стоячей волны и бегущей волны; шаговые); резонансные устройства. Самый часто используемый материал — это сплав титанат-цирконат-свинца (РZТ). Характерные особенности пьезоэлектрических микроактю аторов: быстрый отклик; большое выходное усилие по отношению к объему; простота миниатюризации вследствие простоты конструкции; узкий диапазон смещения для простого управления микросмещением; высокая эффективность преобразования энергии. Пьезоэлектрические микроактюаторы используются для микромашин, таких как ультразвуковые микродвигатели, микровентиляторы, микронасосы, микрогироскопы, микровесы. Например, сконструирован пьезоэлектрический актюатор для механизма перемещения, который приводится в движение посредством резонансного колебания пьезоэлектрической биморфной консоли. Другой пример — это пьезоэлектрический микроактюатор микропозиционирования, который усиливает смещения блочного пьезоэлектрического устройства по уровню. Ультразвуковые двигатели бегущей волны используются в автоматической фокусировке камеры фирмы Сапоп (Япония). Основные производители пьезоэлектрических микроактюаторов: AlliedSignal Aerospace (CIIIA), Kansas City Division (США) и др.

Piezoelectric constant — пьезоэлектрическая постоянная.

Ріеzoelectric linear actuator — пьезоэлектрический линейный актюатор. Разновидность пьезоэлектрических микроактаторов. Так называются микроактюаторы, которые используют пьезоэлектрические элементы для генерации линейного движения. Пьезоэлектрические элементы используются для создания различных линейных актюаторов из-за их преимуществ в получении высокой силы тяги и быстрого отклика, вопреки относительно малому смещению. Например, смещение блочных (многослойных) пьезоэлектрических элементов непосредственно используется для получения высокого разрешения позиционирования в сканирующих зондовых микроскопах.

Piezoelectric material — пьезоэлектрический материал. Широкое понятие. В первую очередь, это материал, обладающий хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэффект был впервые обнаружен на кристаллах кварца братьями Ж. и П. Кюри (Франция). Применяются такие материалы для изготовления пьезоэлементов для акустоэлектронных и акустооптоэлектронных микроизделий. Пьезоэлектрик — это кристаллический диэлектрик, способный поляризоваться под воздействием механического напряжения (прямой пьезоэлектрический эффект); деформироваться под воздействием приложенного внешнего электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект). Пьезоэлектриками называют вещества, кристаллы которых не имеют центра симметрии. Различают две группы пьезоэлектрических материалов: пьезоэлектрические материалы (на-

пример, пьезокварц SiO<sub>2</sub>) и пьезокерамика. Другая классификация: монокристаллы или материалы в виде тонких пленок. Есть еще одна классификация пьезоматериалов: пьезодиэлектрики (это другое название тех же пьезоэлектриков); пьезополупроводники; слоистые структуры пьезодиэлектрик-полупроводник. Пьезоэлектрики (пьезодиэлектрики): кварц SiO<sub>2</sub>, ниобат лития LiNbO<sub>3</sub>, оксид цинка ZnO, оксид теллура TeO<sub>2</sub> и др. Пьезополупроводники: сульфид кадмия CdS, селенид кадмия CdSe, арсенид галлия GaAs, антимонид индия InSb, теллурид индия InTe и др. Пьезокерамика: берилий-германиевая керамика Be<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, PZT-керамика на сложной основе из оксидов свинца, циркония и титана и другие виды керамики. Наиболее перспективные структуры всех пьезоматериалов всех перечисленных видов — это пленочные структуры, т. е. структуры в виде тонких пленок. Пьезоэлектрические кристаллы достаточно широко распространены в природе в виде естественных минералов (кварца, турмалина, цинковой обманки и др.). Однако в подавляющем большинстве важных для практики случаев пьезоэлектрические материасинтезируются в лабораторных условиях или промышленными методами (сегнетова соль, пьезокерамика, ниобат лития и др.). Свойства пьезоэлектрических материалов характеризуются следующими основными величинами: матрицами пьезомодулей и диэлектрической проницаемости; коэффициентами упругой податливости; скоростью распространения звуковых волн (продольных, сдвиговых, поверхностных); тангенсом угла диэлектрических потерь; механической добротностью; плотностью; предельно допустимой температурой (температурой Кюри для сегнетоэлектриков).

**Pinhole** — пора, прокол, микроотверстие. Пора, про-- так, как правило, обозначают дефект микроизделия. Поры. При исследовании технологических процессов получения диэлектрических пленок (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $Si_3N_4$  и др.) инженеры часто прибегают к контролю пористости осаждаемых пленок методом электрографии. Контроль заключается в подсчитывании числа пор, приходящихся на 1 см<sup>2</sup> поверхности пленки. Полупроводниковая пластина с нанесенной пленкой и слоем фотобумаги укладывается на плоский электрод, по площади равный площади подложки. На пластину подается электрическое напряжение. На фотобумаге отпечатываются не только следы сквозных пор в пленке, но и потенциально ослабленные места в этих пленках. Поры могут быть сквозные по толщине пленки и несквозные. Они могут возникать из-за частиц загрязнений на поверхности подложки, а также из-за микрочастиц, попадающих из реакционной газовой фазы в растущую пленку. Микрочастицы могут осыпаться со стенок реактора, попадать в пленку с поверхности технологической оснастки (держателей пластин) и т. д. И те, и другие ухудшают качество формирующегося диэлектрического покрытия. Наличие микропор в пленке Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к дефектам (браку) при создании изопланарной изоляции (или LOCOS-изоляции) элементов микроизделий, к уменьшению процента выхода годных изделий, к удорожанию себестоимости продукции. Проколы. В технологии микрообработки есть такое понятие — прокол перехода. Он возникает в результате проникновения проводящего канала через поверхность раздела p-n-перехода. Проблема связана с хорошим растворением кремния в некоторых металлах (например, в алюминии). Материал металла мигрирует по каналу в полупроводниковой подложке и "прошивает" p-n-переход. Проблема проколов переходов может быть решена путем осаждения сплава Al c Si либо вообще заменой алюминия на другой металл, например, медь). Существуют и другие экзотические примеры проколов: прокол металлизации игольчатыми шипами с нижних технологических слоев и др. *Микроом-верстие* — чаще так называют технологическое отверстие в пленке или в электронной детали, выполненное, скажем, методом фотолитографии. Реже так могут называть микродефект в виде сквозного отверстия.

Pipe inspection microrobot — микроробот для исследования труб. Относится к так называемым биоподобным робототехническим микросистемам. На основе исследований живых природных организмов создаются биоподобные микророботы. Существует два типа микророботов по принципу перемещения внутри трубы: плавающий тип, при котором микроробот перемещается внутри трубы вместе с потоком жидкости, и самоперемещающийся тип, при котором микроробот имеет механизмы для самостоятельного перемещения по трубе. Каждый из этих типов подразделяется на микророботы с использованием кабеля (для подведения питания, осуществления связи и т. д.) и без него. Наибольший практический интерес возник к разработке змееподобного робота для сложных инспекционных работ. Микроробот помещают внутрь трубы, в которой он перемещается для нахождения аварийных участков. Микророботы находят аварийные участки, определяют их вид и места их расположения. Вот описание одной из конструкций. Микроробот имитирует движение биологической змеи. В автономном режиме работает до 30 мин от батарей. Может двигаться со скоростью 10 см/с. Структурно микроробот может включать до 15 типовых унифицированных секций. Секции соединены универсальным микрошарниром. Каждая секция имеет три микродвигателя, двенадцать колес (шесть колесных пар), шесть дистанционных датчиков, три моментных датчика, один датчик наклона, два угловых датчика для измерения положения шарнира. Головная секция микроробота снабжена микровидеокамерой, которая передает видеоизображения оператору на удаленный монитор, а также ультразвуковыми датчиками для обнаружения препятствий. В хвостовой секции расположены батареи питания.

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) плазмостимулированное химическое осаждение из газовой (паровой) фазы. Так называют процесс обработки полупроводниковых пластин, в ходе которого в реакторе создается плазма. Последняя предназначена для увеличения энергии, необходимой для протекания химической реакции на границе раздела "газовая фаза — поверхность подложки". В результате химической реакции на поверхности полупроводниковой пластины из газовой фазы осаждается тонкая пленка требуемого вещества. При этом температура подложки составляет 100—400 °C. Другое название технологии — плазмохимическое осаждение. Примеры пленок: двуоксид кремния SiO<sub>2</sub>, нитрид кремния  $Si_3N_4$ , оксинитрид кремния  $SiO_2 \cdot Si_3N_4$  и др. Основное применение пленок — для пассивации кристаллов микроизделий. Исходные вещества для химического осаждения пленок: моносилан SiH<sub>4</sub>, дихлорсилан  $SiH_2Cl_2$ , кислород  $O_2$ , аммиак  $NH_3$ , закись азота  $N_2O$  и др.

Рlasma etching — плазменное травление. Для формирования топологии микроизделия необходимо перенести рисунки фоторезиста на соответствующие слои полупроводниковой структуры. Один из методов такого переноса заключается в селективном удалении немаскированных участков фоторезиста. Этот процесс называют травлением. Сухое травление называют также плазменным травлением. Подразумевается использование в этих методах плазмы в виде газовых разрядов при низком давлении. Была обнаружена возможность применения плазменного травления как способа, отличающегося высокой анизотропией травления. Зафиксировано значительное превышение скорости вертикального травления над скоростью бокового травления. Анизотропия явля-

ется важным фактором, обусловливающим высокое разрешение при переносе рисунка. Особенно большой интерес анизотропия плазменного травления вызывает у инженеров, работающих в направлении повышения степени интеграции за счет уменьшения размеров схемных элементов. Другим серьезным положительным фактором плазменного травления является высокая селективность (избирательность) травления. Селективность это отношение скоростей травления различных материалов. Процессы травления, применяемые для переноса рисунков, должны быть в высокой степени селективными: в идеальном случае ни маска фоторезиста, ни созданные на предыдущих этапах технологические слои не должны подвергаться воздействию травящей среды. Методы плазменного (сухого) травления, основанные на использовании реакционноспособных газов, наилучшим способом обеспечивают эти требования, предъявляемые к селективности.

Plastic deformation — пластическая (неупругая) деформация. Деформация (от латин. "искажение") — изменение взаимного расположения точек твердого тела, при котором меняется расстояние между ними в результате внешних воздействий. Деформация считается упругой, если она исчезает после окончания воздействия, и пластической, если она полностью не исчезает после окончания воздействия. Наиболее простые виды деформаций — растяжение, сжатие, изгиб, кручение. Пластичность (от греч. "податливый") — свойство твердых тел необратимо деформироваться под действием механических нагрузок. Пластичность определяет возможность обработки материалов давлением. Широко используется в технологии микрообработки при изготовлении 3D микроизделий. Кроме того, некоторые тонкие пленки определенных веществ (например, полиSi) используются в технологии создания движущихся 3D микрообъектов в качестве пластических смазок для уменьшения трения микродеталей (антифрикционные смазки). При относительно небольших нагрузках эти смазки проявляют свойства твердых тел. При относительно больших нагрузках они ведут себя как аномально вязкие жидкости.

**Plasticizer** — пластификатор. Полимер с малой молекулярной массой, добавлением которого можно увеличить гибкость и обрабатываемость, а также уменьшать жесткость и хрупкость некоторых органических веществ. Пластификаторы (мягчители) полимеров — вещества, которые вводят в состав пластмасс, лаков, клеев для повышения их пластичности и эластичности. Примеры таких добавок: дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.

**PLZT** — первые буквы от химических символов Pb, La, Zr, Ti. Лантансодержащая керамика на основе титанат-цирконата свинца. Наибольшее распространение материал получил в ультразвуковых приборах.

Pneumatic rubber actuator — пневматический каучуковый актюатор. Микроактюатор, который выполняет механическую работу за счет изменения атмосферного давления в каучуковой микрокамере. Пример конструкции микроактюатора: каучуковый микроцилиндр в оплетке; оплетка выполнена из витого синтетического жгута, сотканного в форме сетки; оба торца микроцилиндра зафиксированы в металлических основаниях. Когда каучуковый микроцилиндр подвергается давлению, он увеличивается в диаметре и сужается по оси, таким образом выполняя механическую работу. По сравнению с другими типами микроактю аторов такого же размера пневматические каучуковые микроактюаторы имеют меньший ход рабочего органа, но имеют меньшую массу и большую генерируемую силу. Этот микроактюатор применяют в ногах микророботов для получения ножного контакта микроробота с поверхностью пола при их перемещении, а также в качестве двигательного механизма

для получения человеческой мускульно-скелетной миметической двигательной системы.

Point defects — точечные дефекты. Это дефекты, встречающиеся в кристалле, в отдельных его узлах решетки, но влияющие, тем не менее, на большие области кристалла. Дефекты оказывают влияние на оптические, электрические и механические свойства полупроводников. Любой инородный атом, оказавшийся в решетке кремния, рассматривается как точечный дефект вне зависимости от того, является ли он атомом замещения или атомом внедрения. Это справедливо как для легирующих, так и для остаточных примесей. Различают: дефекты Шоттки (недостающий в решетке атом создает вакансию); дефекты Френкеля (атом кремния в межузельном положении и оставленная им вакансия). На возникновение дефектов в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, влияет, например, скорость вытягивания кристалла. Диффузия в кремнии может быть описана за счет механизма, предполагающего взаимодействие примеси и точечных дефектов. Точечные дефекты могут быть электрически активными в тех случаях, когда они захватывают или теряют электроны. Когда точечные дефекты находятся в различных заряженных состояниях, степень их ионизации и поведение в процессе отжига могут быть исследованы с помощью электронного парамагнитного резонанса. Нейтральные дефекты могут быть исследованы с применением спектрального анализа поглощения света в ИК диапазоне. Есть и другое понятие точечных дефектов. К точечным дефектам относят многие виды технологических дефектов. Одна из наиболее распространенных причин появления таких дефектов — это пыль и другие частицы из окружающей среды. Они могут попадать на поверхность пластин при перемещении пластин по технологической зоне. Твердые частицы могут присутствовать в растворах резистов. В этих случаях точечный дефект — это несовершенная область пластины, размер которой мал по сравнению с размерами кристалла.

Poisson's ratio — коэффициент Пуассона. Упругие свойства изотропного вещества можно описать постоянными, связанными с модулем Юнга, коэффициентом Пуассона, модулем сдвига и модулем объемного сжатия. Коэффициент Пуассона — это мера одновременного изменения длины образца и площади его поперечного сечения (в пределах упругих деформаций в ходе испытания этого образца на растяжение или сжатие). В ходе испытания на растяжение (в зоне упругой деформации) — уменьшение площади поперечного сечения образца пропорционально увеличению его длины на некоторый безразмерный коэффициент, коэффициент Пуассона.

**Polimer** — полимер. От греч "многочисленный". Органическое вещество. Примеры некоторых синтетических полимеров: полиакрилаты (стойки к действию кислорода, применяются в производстве пленочных материалов, лаков, клеев и в стоматологии); полиамиды (стеклообразные вещества, применяются для производства волокон (нитрон) для тканей, фильтров, а также для производства химически устойчивых и электроизоляционных пленок); поливинилацетат (хорошая адгезия к различным поверхностям, применяется в производстве эмульсионных красок, клеев и др.); поливинилхлорид (высокие механические свойства); полиизопрен (используется для производства синтетического каучука); полистирол (ударопрочен, применяется в аппаратостроении и автомобилестроении); полиуретан (прочен, износостоек, устойчив к кислотам, маслам, бензину, применяется для производства износостойкой резины). В МЭМС-технологии различают структурные и функциональные полимеры. Структурные полимеры применяются в основном для толстопленочных покрытий, на-

пример, покрытий готовых микроизделий для тонкопленочных литографических покрытий, а также в качестве структурных материалов — наполнителей для операций горячей формовки, отливки и т. п. Главные свойства структурных полимеров: эластичность, хорошие оптические характеристики, биосовместимость и др. Примеры структурных полимеров: полиимид, силиконовый каучук, полиметилметакрилат (РММА), полидиметилсилоксан (PDMS), эпоксидная смола, полиэфир, полисульфон, полиакрилат, полиуретан и др. Функциональные полимеры применяются для создания чувствительных элементов датчиков и микроприводов. Некоторые примеры функциональных полимеров: композиция терфенол (terfenol) обладает магнитострикцией и применяется для создания микроприводов; композиции на основе полиимида и феррита применяются как полимерные магниты в магнитных приводах; поливинилденфторид (PVDF) характеризуется пьезоэлектрическими свойствами и применяется для создания датчиков и микроприводов; фторсиликон и полиуретан обладают электрострикцией и применяются для создания микроприводов МЭМС-устройств. На основе некоторых полимеров реализуют не только датчики и микроприводы, но и электронные компоненты микроустройств, например, полимерные транзисторы. Разрабатываются полимерные микросистемы, включающие в себя полимерные датчики, микроприводы и электронные микросхемы. Основное применение таких полимерных микросистем — это создание биосовместимых микроустройств для вживления их в живой организм (см. также PolyMethylMethAcrylate (PMMA), PolyDiMethylSiloxane (PDMS), PolyVinyliDene-Flouride(PVDF).)

Polishing — полировка. Специальная технологическая операция, предназначенная для получения более высокой чистоты поверхности с минимальными потерями материала подложки и минимальным воздействием на ее плоскостность. Широко применяется для изготовления полупроводниковых пластин. Целью полирования является получение зеркально гладкой поверхности, на которой с помощью фотолитографии можно будет воспроизводить топологические рисунки полупроводниковых структур. Поверхность полупроводниковых подложек должна иметь высокую плотность и минимальную волнистость, чтобы удовлетворять требованиям литографии.

Polishing pads — полировальник. Платформа, применяемая для удержания полирующей суспензии. Назначение полировальника — выравнивание поверхности полупроводниковой подложки (см. Polishing.) Материалы для изготовления полировальников: замша из полиэстера; многослойный полиуретан; двухслойный винил и др. Смесь полирующей суспензии с водой постоянно капает на полировальник, обеспечивая одновременно протекание процессов химического и механического полирования. Поэтому необходимым свойством полировальника должна быть его высокая пористость, что требуется для доставки полирующей суспензии в зону полирования.

Polycide — полицид. Вещество, получаемое в результате реакции тугоплавкого металла (вольфрам, титан) с поликремнием, является низкоомным материалом. Это составной слой, содержащий пленку силицида металла, нанесенную на пленку поликристаллического кремния. Для уменьшения сопротивления материала затвора стали использовать тугоплавкие металлы и их силициды — как совместно с поликремнием, так и без него. К преимуществам метода, при котором используется нанесение силицидов тугоплавких металлов на поверхность легированного поликремния (именно такая структура получила название полицид), относится общее сниже-

ние поверхностного сопротивления такой структуры до 1-3 Ом/квадрат.

**PolyDiMethylSiloxane (PDMS)** — полидиметилсилоксан. Это наиболее широко используемый органический полимер, содержащий кремний. Особенно известен своими реологическими свойствами. (Реология — наука о деформациях и текучести сплошных сред, обнаруживающих упругие, пластические и вязкие свойства в различных сочетаниях.) Типичный реологический процесс — это сравнительно медленное течение вещества, в котором обнаруживаются упругие, пластические или высокоэластические свойства. Оптически прозрачен, высокоинертен, нетоксичен, биосовместим, газопроницаем. Химическая формула  $(CH_3)_3SiO[SiO(CH_3)_2]_nSi(CH_3)_3$ . Эластомер, который применяется в ходе процесса мягкой литографии (см. также *Soft lithography*). Используется в биоМЭМС.

**Polyimide** — полиимид. Это синтетический полимер, содержащий имидную группу. Полиимиды образуются при поликонденсации тетракарбоновых кислот или их производных с диаминами (например, пиромеллитового диангидрида и ароматического диамина). Полиимиды обычно принимают одну из двух форм: линейная структура, в которой атомы имидных групп являются звеньями линейной цепочки; гетероциклическая структура, в которой атомы имидной группы входят в состав циклического элемента полимерной цепи. Наиболее известный полиимид — это полипиромеллитимид. Это термои радиационностойкий материал с хорошими электроизоляционными свойствами. Из него получают пластмассы, пленки, волокна, клеи, используемые главным образом в авиации и космической технике. Полиимид популярный материал для изготовления МЭМС-структур. Обладает следующими особенностями: легкость получения пленки покрытия методом центрифугирования; отличная термостойкость; низкая упругость; хорошие электроизоляционные свойства; радиационностойкость. Полиимид используется, например, в некоторых конструкциях электростатических линейных микроактюаторов и микроактюаторов, действие которых основано на тепловом расширении консоли.

Polymer actuator — полимерный актюатор. Микроактюатор, в котором в качестве функционального материала используется какой-либо полимер (см. Polimer). Пример: полимерный гель (например, поливиниловый спирт) сжимается или расширяется (разбухает) вследствие некоторого внешнего воздействия, такого как концентрация ионов водорода, температура или электромагнитная энергия. Полимерные микроактюаторы используются для рук роботов; в сенсорах; в переключателях; в системах доставки лекарственных средств. Особенности полимерных микроактюаторов — упрощение микросистем вследствие их многофункциональности; компактность; хорошая формируемость (прессуемость); хорошая биосовместимость.

РоlyMethylMethAcrylate (РММА) — полиметилметакрилат. Это линейный термопластичный полимер метилметакрилата. Полиметилметакрилат исключительно прозрачен, обладает высокой проницаемостью для лучей видимого и УФ света, хорошими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, атмосферостоек, устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей, воды, спиртов, жиров и минеральных масел; физиологически безвреден и стоек к биологическим средам. Выпускается главным образом в виде оргстекла. Кроме того, полиметилметакрилат — это фоторезист с изоляционными свойствами, используемый для шаблонов МЭМС. Например, используется в качестве рентгенорезиста для LIGA-шаблонов. При толщине в несколь-

ко сотен микрометров обеспечивает характеристическое отношение до 100 (см. *Aspect ratio*).

Polysilicon (polycrystalline silicon) — поликристаллический кремний. Широко используется как структурный материал для МЭМС-устройств. Поликремний применяется: в качестве затворов для МОП-приборов; для формирования высокоомных резисторов; в качестве диффузионных источников для создания p-n-переходов; для формирования проводящих дорожек; для обеспечения невыпрямляющих контактов к монокристаллическому кремнию. Поликремний используется в технологии поверхностной микрообработки с жертвенными слоями при изготовлении МЭМС-устройств. Технологические структуры при этом: поликремний/двуоксид кремния или нитрид кремния/поликремний. В первом случае раствор HF растворяет  $SiO_2$ , не оказывая влияния на полиSi. Во втором случае Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> играет роль структурного материала, а полиSi — жертвенного слоя. В этой комбинации для растворения полиЅі используются растворы на основе КОН. Пленки поликремния осаждаются путем пиролиза моносилана SiH<sub>4</sub> при температуре 600—700 °С в реакторах, работающих при пониженном давлении. Плотность поликремния  $\approx 2.3$  г/см³, термический коэффициент линейного расширения  $\sim 2\cdot 10^{-6}$  °C $^{-1}$ , температурный коэффициент сопротивления  $\sim 1\cdot 10^{-3}$  °C $^{-1}$ . Еще о применении поликремния, но не в виде тонких пленок, а в виде монолитных "стержней". Электронный кремний, используемый для выращивания монокристаллического кремния по методу Чохральского, представляет собой поликристаллический материал сверхвысокого уровня чистоты. Кроме того, из поликремния изготавливается технологическая оснастка, например, диффузионная: диффузионные трубы, лодочки для размещения пластин в диффузионной трубе и др.

**PolyVinyliDene Chloride (PVDC)** — поливинилиденхлорид. Синтетический полимер, продукт полимеризации винилиденхлорида; твердое вещество белого цвета. Химическая формула  $(CH_2-CCl_2)_n$ . Термопластичен, негорюч, физиологически инертен; имеет низкую теплои светостойкость. Некоторые характеристики: плотность 1,3 г/см<sup>3</sup>; диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 3,5$ ; пьезоэлектрический коэффициент  $0,7 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н; пироэлектрический коэффициент  $0,1 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup>К. Применяется ограниченно. Чаще используют сополимеры этого вещества.

PolyVinyliDene Flouride (PVDF) — поливинилиденфторид. Поликристаллический сегнетоэлектрический полимер на основе мономера  $(CH_2-CF_2)_n$ . Фторопласт с повышенной степенью кристаллизации, характеризуется хорошими механическими, термическими, электрическими свойствами и высокой химической стойкостью; обладает низким акустическим импедансом, сравнимым с импедансом жидкостей и биологических тканей, малой диэлектрической проницаемостью и большой устойчивостью к влажному окружению. Имеет высокую стойкость к сильному радиационному излучению и УФ лучам. Обладает пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами. Некоторые характеристики: плотность 1,76 г/см<sup>3</sup>; диэлектрическая проницаемость 12; пьезоэлектрический коэффициент 28: 10-12 Кл/Н; пироэлектрический коэффициент  $4 \cdot 10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup>К. Применяется для создания микродатчиков и микроприводов (микроактюаторов). Кроме того, применяется для создания электроакустических преобразователей — генераторов ультразвука, волоконных оптических сенсоров, основанных на взаимодействии света и акустических волн, распространяющихся в волокнах.

**Porosilicon** — пористый кремний. Кремний, имеющий пористую структуру. Пористый кремний впервые был получен А. Улиром (А. Uhlir, США) в 1956 г. в ходе

исследований процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах НГ. Пористый кремний классифицируют по размеру пор R: микропористый кремний  $R \le 2$  нм; мезопористый кремний 2 нм < R < 50 нм; макропористый кремний R > 50 нм. Традиционным способом получения пористого кремния является электрохимическое травление пластин монокристаллического кремния в этаноловом растворе плавиковой кислоты НF. При положительном потенциале на кремниевом электроде (аноде) протекают многоступенчатые реакции растворения и восстановления кремния. Вторым электродом (катодом) обычно служит платиновая пластина. При подходящем выборе плотности электрического тока на поверхности монокристаллического кремния (c—Si) происходит формирование пористого слоя. Установлено, что толщина пленки пористого кремния практически линейно зависит от времени травления и может меняться от долей до сотен микрометров. Структура пористого слоя определяется плотностью тока, концентрацией НГ в электролите и характером легирования кремниевой подложки. Основные свойства степень пористости, или пористость, определяющая большинство физических параметров пористого кремния. Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до  $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , для мезопористого — от  $100 \text{ до } 300 \text{ м}^2/\text{см}^3$  и для микропористого — от 300 до 800  $\text{м}^2/\text{см}^3$ . Пористый кремний в зависимости от условий травления характеризуется широким диапазоном удельного сопротивления ( $10^{-2}...10^{11}$  Ом · см). Теплопроводность высокопористого кремния более чем на порядок ниже, чем у монокристаллического. Оптические свойства пористого кремния также существенно отличаются от таковых для объемного материала. В частности, край спектра поглощения пористого слоя, отделенного от подложки, в зависимости от пористости смещен в сторону больших  $h_V$ относительно запрещенной зоны  $E_{g0}$  на 100—500 мэВ. Наиболее удивительным свойством пористого кремния является его способность эффективно люминесцировать в видимой области спектра. Эффективность фотолюминесценции может достигать десятков процентов. Длиной волны излучения можно управлять, изменяя условия анодирования. Оказалось возможным получать красный, зеленый и синий цвета, необходимые для изготовления цветных дисплеев. Электролюминесценция в пористом кремнии изучена в меньшей степени, чем фотолюминесценция. В то же время именно с электролюминесценцией связаны наиболее заманчивые перспективы практического использования пористого кремния как материала для создания светоизлучающих устройств (светодиодов, плоских цветных дисплеев). Предполагается, что светодиоды из пористого кремния будут значительно дешевле, чем производимые сейчас на базе других полупроводниковых соединений. Пористый кремний применяют также для создания толстых диэлектрических пленок толщиной более 10 мкм. Процесс формирования диэлектрических пленок с использованием пористых слоев происходит при температурах, более низких, чем при традиционном термическом окислении кремния. Применяется для получения изолирующей основы для структур "кремний-на-изоляторе". Низкопористый кремний (П < 30 %) оказался эффективным буферным слоем при эпитаксии монокристаллических пленок других полупроводников на кремнии. Использование буферного слоя пористого кремния позволило решить задачу получения качественных пленок полупроводников GaAs, PbS, PbTe и др. при выращивании этих структур на подложке кремния. Пористый кремний ис-

пользуется также для выращивания наноразмерных структур. В пористом кремнии в ходе электрохимического травления можно получать квантовые точки, квантовые нити, элементы с различной фрактальной размерностью. Поэтому пористый кремний с пористостью > 50 % следует рассматривать как один из материалов наноэлектроники. Более того, перспективным может оказаться заполнение пор другими химическими соединениями, что даст возможность формировать дополнительные низкоразмерные элементы в объеме пористого кремния. Еще раз об использовании пористого кремния для создания светоизлучающих приборов. Пористый кремний способен эффективно, в отличие от монокристаллического кремния, излучать свет в видимом диапазоне, что может быть использовано для создания значительно более дешевых светоизлучающих устройств (светодиодов, плоских цветных дисплеев). О создании световодов. Для целей интегральной оптики применяются планарные световоды, представляющие собой пленочную структуру, в которой свет распространяется в слое с высоким показателем преломления, ограниченном с двух сторон слоями с меньшим показателем преломления (эффект полного внутреннего отражения). Для пористого кремния этот показатель зависит от пористости (чем больше пористость, тем меньше показатель преломления), и поэтому формирование многослойных структур с разной пористостью позволяет получать на их основе волноводные элементы с низким уровнем потерь. Потери на поглощение можно дополнительно уменьшить окислением слоев пористого кремния. Пористый кремний используется при создании различных датчиков. Поскольку пористый кремний обладает очень высокой удельной поверхностью, то его можно использовать для создания датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности, что в случае пористого кремния приводит к высокой чувствительности. Обычно такие датчики фиксируют изменение емкостных, проводящих, люминесцентных свойств пористого кремния при наличии в контролируемой среде заданных молекул.

Positive photoresist — позитивный фоторезист. Резисты могут быть позитивными и негативными. После воздействия экспонирующего облучения растворимость позитивных резистов в проявителе увеличивается, а негативных — уменьшается. При экспонировании позитивных резистов необходимо облучение с большей энергией (необходимо большее время экспонирования), чем для негативных резистов. Следовательно, эффективность экспонирования позитивных резистов меньше по сравнению с эффективностью экспонирования негативных резистов.

Роѕт-Ехроѕиге Ваке (РЕВ) — термообработка после экспонирования (так называемое задубливание фоторезиста). Это процесс нагрева подложки сразу после экспонирования для стимуляции диффузии светочувствительного соединения и уменьшения эффектов стоячей волны. Для химически усиленного фоторезиста эта термообработка также приводит к катализированной химической реакции, которая изменяет растворяемость резиста. Например, управление температурой в ходе термообработки после экспонирования весьма критично для управления шириной линии в большинстве химически усиленных резистов.

**Potassium hydroxide (КОН)** — гидроксид калия. Другие названия: гидроокись калия, едкое кали. Сильная щелочь (основание). Легко и с сильным разогреванием растворяется в воде. Вызывает ожоги кожи; особенно опасно попадание в глаза. Широко применяется в технологии микрообработки: для анизотропного травления

монокристаллического кремния; для проявления некоторых фоторезистов и др.

**Powder blasting** — порошковая очистка. Технология порошковой очистки поверхности. Очистка порошком — это эрозийная технология удаления материала. Она использует кинетическую энергию частиц порошка для получения микротрещин на поверхности подложки и, следовательно, удаления материала.

**Power** — мощность. Энергетическая характеристика, равная отношению работы к интервалу времени ее свершения. Выражается в ваттах (Вт).

**Precise positioning** — точное позиционирование. Управление объектом для помещения его в указанное место в пространстве с очень узким диапазоном допуска. Примеры понятий: позиционирование пластины при фотолитографии; точность позиционирования зеркал гальванического сканера при микролитографии составляет 0.3 мкм, а платформы с формируемым микроизделием — 0.5 мкм.

**Precision** — точность. Близость соответствия между результатами последовательных измерений одной и той же измеряемой величины, выполненных в одинаковых условиях.

Precursor — исходный материал; исходное вещество. Pressure sensor — сенсор давления. Сенсор для измерения давления жидкости, газа, смесей жидкостей и газов. Типичный сенсор давления состоит из диафрагмы приемника давления и датчика деформаций (тензодатчика), встроенного в подложку. Диафрагму изготавливают по кремниевой технологии микрообработки, обычно используя технологию анизотропного травления. Данные микросенсоры используют в двигателях автомобилей. Основные изготовители: All Sensors Corp. (США), Silicon Microstructures, Inc. (США) и др.

Principal Component Analysis (PCA) — анализ основных компонент. Математическая процедура, которая преобразует множество коррелированных переменных в меньшее множество некоррелированных переменных. Основные этапы данной процедуры следующие: 1) получение некоторых данных, например, х и у от некоего микросенсора; 2) нахождение среднего значения по каждой величине и вычитание из каждого значения этого среднего значения, например, x-x, где x — среднее значение величины x; 3) расчет ковариационной матрицы; 4) расчет собственных векторов и характеристических чисел ковариационной матрицы; 5) выбор основных компонент и формирование характерного вектора; 6) порождение требуемого нового набора данных. Используется в технологии электронного носа как метод анализа данных, полученных от используемых сенсоров.

**Probing** — зондирование. Понятие, применяемое для описания методов тестирования отдельных кристаллов микроизделий, при которых используются очень тонкие зонды со специальными наконечниками для временного соединения каждого зонда с тестовым компьютером. Таким образом проверяется правильность функционирования микроустройства.

**Process design rules** — правила проектирования (технологического) процесса. Спецификации (нормы), которые обеспечивают определенные размеры, интервалы и перекрытия в геометрии микроустройства в соответствии с возможностями производственных (технологических) процессов микрообработки.

**Projection lithography** — проекционная литография. Изображение топологического рисунка с фотошаблона проецируется на пластину с фоторезистом, которая расположена на расстоянии нескольких сантиметров от шаблона. Метод позволяет полностью исключить повреждения поверхности фотошаблона. Проекционные устройства печати, в которых изображение с фотошаблона

перемещается на поверхность пластины, называют фотоштампами, или пошаговыми мультипликаторами. Установка запечатывает изображения кристаллов на пластине шаг за шагом, изображение за изображением, чип за чипом. При использовании таких установок печати фотошаблон содержит топологию одного кристалла или сразу нескольких кристаллов (например, сразу двух или четырех кристаллов). Иногда, если кристалл большой, его изображение на фотошаблоне составляет 1:1. Если кристалл относительно малых размеров, то его изображение на фотошаблоне может быть увеличено в несколько раз. В этом случае изображение этой топологии для проецирования на поверхность пластины надо предварительно уменьшить с помощью системы линз. После экспонирования изображения единичного кристалла (или сразу нескольких кристаллов относительно малых размеров) пластина сдвигается под неподвижным фотошаблоном. Пластина перемещается на столике с интерференционным управлением. И процесс экспонирования снова повторяется. Если размер кристалла очень большой и со сложной топологией, то кристалл можно запечатывать по частям, разделив его, скажем, на четыре части. Отдельные части очень большого и сложного кристалла запечатывают по очереди, чтобы получить целостное изображение всего кристалла. В МЭМС-технологии есть так называемая проекционная микростереолитография. Она применяется для изготовления трехмерных (3D) микроструктур. Различают: проекционную микростереолитографию с применением реальных фотошаблонов, а также проекционную микростереолитографию "с динамическими фотошаблонами". Первый метод. Как и в стандартной фотолитографии, изображение передается на "жидкий" фотополимер, нанесенный на рабочую пластину, при освещении его  ${\bf y}\Phi$  лучами через фотошаблон. После этого на поверхности затвердевшего полимера подготавливается очередной слой "жидкого" фотополимера. Повторяя этот процесс, получают как бы многослойную, но все же единую 3D микроструктуру. Расстояние между фотошаблоном и поверхностью смолы (фотополимера) является весьма критичным параметром для проекционной микростереолитографии. Чем больше это расстояние, тем больше поперечные размеры получаемой микроструктуры (из-за дифракции). Для уменьшения этого эффекта и получения высокой точности в проекционной установке микростереолитографии фотошаблон должен располагаться как можно ближе к поверхности пластины (поверхности фотополимера). Второй метод. Здесь вместо реальных фотошаблонов используют генератор "динамических фотошаблонов". Под динамическими фотошаблонами здесь понимается проекционные изображения, создаваемые с помощью жидкокристаллической матрицы. Применение генератора изображений фотошаблонов вместо реальных фотошаблонов позволяет значительно сократить время изготовления сложных 3D микроизделий и существенно снизить стоимость их разработки и изготовления. Изображение фотошаблона формируется на жидкокристаллической матрице, управляемой компьютером. Именно жидкокристаллическая матрица выполняет функции "динамического фотошаблона".

**Proof mass** — стандартная масса. Предопределенный тестовый вес в измеряемом устройстве или механизме. Например, в оборудовании для измерения ускорения такая масса является эталонной массой для измеряемой величины.

**Proximity aligner** — установка совмещения (и экспонирования) с (микро)зазором. Оптическая система, которая использует маску (фотошаблон), расположенную крайне близко к пластине (см. *Proximity lithography*).

**Proximity lithography** — литография с микрозазором. При контактной печати пластина кремния, покрытая резистом, находится в непосредственном физическом контакте со стеклянным фотошаблоном. Метод бесконтактного экспонирования схож с методом контактной печати, за исключением того, что во время экспонирования между пластиной и фотошаблоном поддерживается небольшой зазор. Ширина зазора порядка 10-20 мкм. Этот зазор уменьшает возможность повреждения поверхности шаблона, но не устраняет эту возможность. При отсутствии физического контакта между фотошаблоном и пластиной перенос изображения осуществляется в дифракционной области Френеля. Разрешение в этой области пропорционально  $\lambda g$ , где  $\lambda$  — длина волны экспонирующего излучения, д — ширина зазора между фотошаблоном и рабочей пластиной.

**P-type silicon** — кремний с p-типом проводимости, например, это область базы в биполярном n-p-n-транзисторе.

**Purge** — продувка. Процедура очистки, которая использует инертный газ для удаления нежелательных газов из технологической камеры. Пример: после загрузки пластин в эпитаксиальный реактор и его герметизации осуществляется продувка реактора азотом для удаления из реактора воздуха. Затем реактор продувается водородом для удаления из реактора азота. В конце технологического процесса эпитаксии реактор продувается водородом для удаления из него остатков реагентов. Потом осуществляется продувка реактора азотом для удаления из реактора водорода. Только после этого реактор открывается и пластины из него извлекаются.

**Ругех** — пирекс. Другое название — боросиликатное стекло. Тип стекла, стойкий к химическому воздействию, нагреванию и электричеству. Используется в химических реакторах, промышленном оборудовании и термометрах.

Ругоеlectric — пироэлектрик. Кристаллические диэлектрики, проявляющие спонтанную (самопроизвольную) электрическую поляризацию в отсутствие электрического поля и других внешних воздействий. Такая поляризация обычно компенсирована свободными электрическими зарядами на поверхности кристалла, однако она возникает при быстром изменении его температуры (пироэлектрический эффект) или наложении внешнего электрического поля. Пироэлектрический эффект — это изменение спонтанной поляризации диэлектрического

кристалла при однородном изменении его температуры. Все пироэлектрики одновременно являются пьезоэлектриками. Все пироэлектрики делятся на два класса. Первый — это линейные пироэлектрики, у которых поляризация линейно зависит от поля, а ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем. К ним относятся кристаллы турмалина  $NaMgAl_3B_3Si_6(O, OH)_{30}$ , сахарозы, сульфата лития моногидрата, канкринита, резорцина и др. Второй класс — это сегнетоэлектрики, материалы, у которых поляризация нелинейно зависит от поля (зависимость в форме петли гистерезиса) и ее направление может быть изменено внешним электрическим полем. Типичными представителями этого класса являются монокристаллы титаната бария ВаТіО3, ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>, триглицинсульфата, сегнетовой соли, дигидрофосфата калия. Особая группа пироэлектриков, у которых поляризация нелинейно зависит от приложенного электрического поля, называется сегнетоэлектриками. Самый известный пироэлектрик — это турмалин. Термин "пироэлектричество" ввел английский физик Д. Брюстер.

**Pyrolysis** — пиролиз. От греч. "огонь" и "разложение, распад". Превращение органических соединений, сопровождающееся их деструкцией. Пиролиз органических соединений может протекать: под действием только высоких температур (несколько сотен °С); в отсутствие химических реагентов; в результате воздействия физических факторов — света, радиации и др. Помимо деструкции при пиролизе возможны также вторичные процессы, например, полимеризация, изомеризация. Пример процесса пиролиза: пиролиз ацетилацетоната алюминия при температуре ~350 °С с образованием пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осаждаемой из газовой фазы на кремниевую подложку.

**PZT** — первые буквы от химических символов Pb, Zr, Ti. Пьезокерамика цирконат-титаната свинца. Химическая формула PbZr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>O<sub>3</sub>. Это керамика структуры перовскита, которая обладает ярко выраженными пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Это соединение имеет следующие особенности: низкие электрические потери; высокий коэффициент электрического заряда; высокий коэффициент электрической связи; высокое значение диэлектрической постоянной. Активно используется в ультразвуковых преобразователях (трансдьюсерах), сенсорах и микроактюаторах, ферроэлектрическом ОЗУ и керамических конденсаторах большой емкости.

### **Човости нанотехнологий**

## Углеродные нанотрубки открывают дорогу самовосстанавливающимся материалам

Ученые из университета Дэлавера, США, разработали новый способ мониторинга напряжений в композитных материалах. Как оказалось, внедренные в композиты пучки многослойных углеродных нанотрубок изменяют свою электрическую проводимость при механических повреждениях материала.

Как отметил ученый Тсу-Вей Чу, нанотрубки действуют "...подобно нервам в живом организме".

Микротрещины и деформации материала композита вызывают разрывы одиночных нанотрубок, вот почему электропроводность всей системы изменяется.

Пока учеными создано "умное стекло", в котором нанотрубки-сенсоры занимают около 0,15 % объема. Как утверждает Чу, новая технология позволит ученым приблизиться к созданию "умных материалов", которые смогут самостоятельно ремонтироваться при механических повреждениях.

**Источник:** Nanotechweb.org: Carbon nanotubes monitor damage in composites (http://www.nanotechweb.org/articles/news/5/10/9/1)

### Беспроводный имплант следит за состоянием импланта бедра

Микросенсор, созданный в Университете Альберты, США, поможет следить за состоянием имплантов и протезов бедра. Беспроводный микросенсор, получающий питание от кинетического движения тела пациента, настолько мал, что может уместиться на кончике шариковой ручки.

Его создание стало возможным благодаря последним исследованиям в области микро- и нанотехнологий, а также HЭMC-систем.

Имплантированный сенсор позволяет следить за процессом заживления переломов бедра, а также за состоянием имплантов и протезов искусственных суставов. Кроме того, с помощью сенсора можно проследить за процессом остеонитеграции, показывающим, насколько хорошо "прижился" тот или иной имплант.

Теперь беспроводный сенсор позволяет не использовать рентгеновские снимки, которые необходимы для контроля за состоянием протеза.

**Источник:** EurekAlert: New biomedical device uses nanotechnology to monitor hip implant healing, may reduce wait times (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2006-10/uoa-nbdl01706.php)

## Ученый, сконструировавший нанобагги, назван "Изобретателем гола"

Джеймс Тур, известный ученый в области нанотехнологий, был назван "Исследователем года" по версии авторитетного издания Small Times magazine. Этот печатный журнал и его онлайновая версия освещают новинки в области микро-, нанотехнологий и МЭМС-систем.

Джеймс Тур удостоился столь высокого звания благодаря изобретению и постройке нанобагги — четырехколесной машины, представляющей цельную молекулу.

Весной Джеймсу и его коллегам из Института Райса, США, удалось "навесить" на нее мотор, теперь нанобагги автономна и может ездить по золотой поверхности, где раньше (благодаря тепловому движению) ездили "безмоторные" машины.

Коллеги Джеймса высоко оценивают его работы, так как до сих пор никому не удавалось создать движущуюся наносистему такой сложности.

Теперь же Джеймс собирается работать над дальнейшим развитием наномашин, представив в будущем на суд общественности "наногрузовик", способный перевозить отдельные молекулы-грузы.

Все эти машины, работающие в наноразмерном диапазоне, могут стать прообразами и фундаментом для дальнейшего конструирования нанороботов, ремонтирующих живые клетки и собирающих из молекул сложные макроскопические вещи. Вот почему работа над молекулярными наносистемами важна и востребована в современном научном обществе.

Источник: 1. EurekAlert: Nanocar inventor named top nanotech innovator (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2006-09/ru-nin092106.php)

### Принцип неопределенности теперь проверен и в макромире

В микромире, среди бактерий и наночастиц, также действуют законы Ньютона, и их проявления гораздо более явственны, нежели принципы квантовой механики. Однако квантово-механические эффекты тоже можно увидеть, если располагать соответствующим измерительным оборудованием. Это и постарались сделать ученые из Университета Корнелла, США, во главе с Кейтом Швабом, профессором физики.

Ученые экспериментально показали, что квантовые эффекты присущи макроскопическим объектам. Более того, оказалось, что с помощью измерений можно понизить температуру объекта. Помогло им новое измерительное устройство, которое они сами сконструировали. Оно представляет собой полоску из алюминия длиной 8,7 мкм и шириной 200 нм, расположенную на подложке из нитрида кремния и закрепленную на ней с обоих концов. Получается, что при такой конструкции середина полосы будет находиться в подвешенном состоянии и может вибрировать, если на нее воздействовать извне.

Рядом с устройством Шваб поместил сверхчувствительный одноэлектронный сверхпроводящий транзистор, регистрирующий любое отклонение полоски на подложке от положения равновесия.

Исходя из принципа неопределенности Гейзенберга, чем точнее мы измеряем скорость частицы, тем неопределеннее становится ее положение, и наоборот, зная точное положение частицы, мы не сможем говорить точно о ее скорости. Однако заметно влияние этого принципа только при спускании "вниз" по размерной шкале — от нанометров и ниже.

Шваб и его коллеги с помощью полоски-резонатора и сверхпроводящего транзистора попытались "поймать" эффект как можно ближе "к верху" по размерной шкале — на границе теоретического предела, где можно увидеть действие принципа неопределенности Гейзенберга.

"Измерение положения объекта и сам объект тесно связаны между собой, и мы установили, что при измерении положения полоски она изменила положение в пространстве, — говорит Шваб. — Это произошло потому, что мы проводили измерения очень близко к границе, где действует принцип неопределенности. Законы квантовой механики гласят, что нельзя не изменить состояние объекта, за которым наблюдаешь. Именно это мы смогли показать опытным путем".

Сам принцип неопределенности, естественно, действует постоянно, просто Шваб и его коллеги постарались увидеть его проявление в крупных объектах, а не на экспериментах с элементарными частицами.

Если в доказательстве принципа неопределенности сомнений у ученых не было, то еще один эффект, который они открыли при проведении экспериментов, оказался неожиданным.

При подаче определенного напряжения на транзистор ученые замечали снижение температуры полоски. "Оказалось, что наблюдая за объектом, мы можем не только изменять его положение, но и его энергию. Мы можем охладить полоску с помощью измерений так, как это не сделал бы ни один холодильник", — говорит Шваб.

Механизм "высасывания энергии" из полоски аналогичен процессу, названному доплеровским охлаждением, с помощью которого атомные физики охлаждают красным лазером атомный пар, получая конденсат.

Шваб и его коллеги теперь пытаются использовать это открытие для охлаждения чипов и электронных компонентов, так как ни одна из современных систем охлаждения не сможет достичь аналогичных показателей.

**Источник:** 1. PhysOrg: New device tests uncertainty principle with new precision (http://www.physorg.com/news78167269.html)

### 55000 Томасов Джефферсонов демонстрируют мошь нанотехнологий

С момента изобретения сканирующего туннельного микроскопа в 1981 г. ученые надеялись, что когда-нибудь появится технология, позволяющая производить атомарно упорядоченные наноструктуры в больших количествах.

Двадцать пять лет ученые не могли сделать коммерчески пригодными различные методы, позволяющие создавать наноструктуры с атомарной точностью. А ведь молекулярная сборка и упорядочивание — одна из главнейших задач наноэлектроники. Без этого трудно представить ее дальнейшее развитие, так как закон Мура через 10—20 лет уже не сможет выполняться без перехода на атомарный уровень исполнения логических элементов.

Фундамент для будущего массового применения наносистем заложили исследователи из Северо-Западного университета США, которые разработали установку, позволяющую производить в наноразмерном диапазоне одновременно до 55 тыс. структур с атомарной точностью и одинаковым молекулярным шаблоном на поверхности.

Установка использует широко известную технологию нанолитографии глубокого пера (Dip-Pen Nanolithography — DPN), которая и позволяет делать "массовые" оттиски, как если бы наносистемы печатались на типографском станке.

В обычной DPN-нанолитографии зонд микроскопа покрыт жидкими чернилами, которые при контакте пера атомно-силового микроскопа с поверхностью образуют заданные наноструктуры. Но для типографских технологий одного пера будет недостаточно, поэтому ученые скомбинировали около тысячи независимо управляемых перьев. Благодаря такому подходу нанолитография глубокого пера стала универсальным инструментом для производства полупроводниковых компонентов со сложной структурой.

С помощью DPN можно нанести структуры размерами менее 10 нм, в то время как обычная световая нанолитография, использующаяся в полупроводниковой промышленности, не может пока обеспечить такой точности.

Для демонстрации возможностей нового метода ученые растиражировали портрет изобретателя паровоза Томаса Джефферсона с обычной пятицентовой монеты (рис. 1, см. четвертую сторону обложки), создав его с помощью отдельных молекул, в количестве 55 тыс. экземпляров, затратив на весь технологический процесс всего 30 мин.

Каждый портрет изготовлен из 8773 точек размерами 80 нм. Размер одного "нано-Джефферсона" — 12 мкм, а это в 2 раза больше, чем красная кровяная клетка.

Руководитель проекта и директор института, известный ученый-нанотехнолог Чэд Майркин, также отмечает, что нанолитография глубокого пера не зависит от первоначального маскирования, которым отличается электронно-лучевая литография. Благодаря этому с помощью DPN можно достичь большей гибкости при производстве наноструктур.

Предложенный метод найдет применение не только в микроэлектронике при массовом производстве чипов, но и в биологии и фармацевтике — так утверждают ученые. Одно из альтернативных применений "печатного станка" — исследование вирусной природы раковых заболеваний.

**Источники:** EurekAlert: 55,000 tiny Thomas Jeffersons show power of new method, PhysOrg: 55,000 tiny Thomas Jeffersons show power of new method (http://www.eurekalert.ors/pub releases/2006-09/nu-5tt092606.php, http://www.physorg.com/news 78496544.html)

### Новая технология поможет скорой коммерциализации нанотрубок

Сегодня нанотрубочная электроника — большая редкость из-за высокой стоимости ее фундамента — отдельных углеродных нанотрубок.

Современные методы производства нанотрубок основаны на получении "сырья", состоящего из спутанных и перекрученных между собой нанотрубок различных размеров. Далее происходит трудоемкая сортировка и очищение нанотрубок для того, чтобы получить более-менее одинаковые образцы.

Новый метод сортировки, разработанный учеными из Северо-Западного университета, США, позволит вывести производство углеродных нанотрубок на новый коммерческий рубеж. Этот метод использует электрофизические различия нанотрубок, связанные с их разными размерами и степенью "закрученности".

Сначала раствор с нанотрубками обрабатывают поверхностно-активными веществами, после чего нанотрубки сортируются в высокоскоростной центрифуге по градиенту плотности. Такая сортировка помогает собрать нанотрубки одного диаметра вместе.

Как утверждают ученые, новая технология сортировки нанотрубок поможет фирмам-производителям электроники. В последнее время нанотрубки все чаще и чаще используются в различных наноэлектронных устройствах, в то время как цена их производства довольно высока. Ученые надеются, что новый метод сортировки позволит снизить стоимость нанотрубок, и нанотрубочная электроника будет недорогой и вскоре появится на рынке.

**Источник:** EurekAlert: 1. Method could help carbon nanotubes become commercially viable (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2006-l0/nu-mch100206.php)

### Квантовые точки в медицинской диагностике

В последнее время в наноэлектронике и микросистемной технике появилось много продуктов, использующих квантовые наносистемы. Как оказалось, квантовые точки могут не менее широко использоваться и в медицине.

Квантовые точки — это наночастицы полупроводников (селенид кадмия, например), ведущие себя как отдельные атомы. Они могут поглощать световые волны, перемещая электроны на более высокий энергетический уровень, и выделять свет при переходе электронов на низкоэнергетический уровень. Благодаря этому свойству их и используют в качестве флуоресцентных меток. Обычно размеры квантовых точек измеряются десятками нанометров.

Квантовой точкой может служить любой достаточно маленький кусочек металла или полупроводника. Самыми первыми квантовыми точками были микрокристаллы селенида кадмия CdSe. Электрон в таком микрокристалле чувствует себя как электрон в трехмерной потенциальной яме, он имеет много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними (точное выражение для уровней энергии зависит от формы точки).

Полупроводниковые квантовые точки уже давно зарекомендовали себя в микро- и наноэлектронике. На их основе могут вскоре появиться сверхчеткие цветные дисплеи нового типа, приборы ночного видения высокого разрешения, быстродействующие процессоры и многое другое.

Однако в медицинской отрасли на квантовые точки возлагаются не меньшие надежды. В первую очередь, их применение связано с диагностикой и лечением раковых заболеваний. Диагностика рака на ранних стадиях развития заболевания может быть проведена именно с помощью флуоресцентных квантовых точек.

Ряд физических свойств квантовых точек делает их идеальными кандидатами для маркирования и последующей диагностики опухолей. Основным преимуществом квантовых точек является то, что на их поверхность можно легко нанести биологические маркеры — белки, фрагменты ДНК и РНК, обладающие сильной адгезией к определенному виду клеток. Другое, не менее важное, свойство квантовых точек — их высокая яркость при флуоресцировании.

Недавно ученым из Корнелльского Университета удалось синтезировать квантовые точки, которые могут использоваться в исследованиях клетки. С помощью оптического микроскопа мы не можем проследить за перемещением отдельных молекул внутри живой клетки, а с помощью электронного микроскопа отдельные молекулы видны, но для этого клетку приходится умертвить. Однако если снабдить квантовые точки специальными маркерами, то можно прикрепить эти наносистемы к отдельным типам молекул. Для клетки это не представляет вреда, и, что самое главное, результаты видны в оптический микроскоп благодаря флуоресценции маркеров, поэтому исследователи используют квантовые точки в биологических исследованиях.

Что же нового удалось привнести в уже отлаженную процедуру исследований ученым из Корнелла? Во-первых, обычные квантовые точки химически активны, а это может негативно повлиять на исследования, проводимые с их использованием. Во-вторых, они в 30 раз ярче обычных, что позволило "высвечивать" внутри клетки отдельные молекулы. И, в-третьих, они могут присоединяться только к тем молекулам, маркеры которых исследователи "запрограммируют" в квантовой точке. Все эти выгоды ученым принесла новая архитектура построения наночастиц: теперь квантовая точка — это довольно сложное программируемое наноустройство.

Новая технология, разработанная исследователями, заключается в том, что квантовые точки обрабатывают, нанося на них специальное кремниевое покрытие и добавляют специфические метки, которые позволяют придавать "Cornell Dot" различные свойства.

Так, например, можно сделать квантовые точки флуоресцентными и использовать их для исследования живых тканей с помощью оптической микроскопии.

"С помощью наших квантовых точек ученые могут проводить исследования, которые без их использования невозможны", — сказал Ульрих Вайснер, профессор материаловедения из Корнелльского университета.

"Cornell dots", или "CU dots" — наночастицы (рис. 2, см. четвертую сторону обложки), состоящие из ядра диаметром 2,2 нм, помещенного в кремниевую оболочку, содержащую молекулы флуоресцентной краски. Диаметр наночастицы целиком — 25 нм. Ученые назвали такое строение квантовой точки архитектурой ядро—оболочка.

Ранее для нанесения на поверхность квантовой точки белкового маркера был необходим дорогостоящий производственный процесс, который состоял в том, что квантовую точку инкапсулировали в полимер. Переход на кремний позволил значительно сократить стоимость диагностики и, как следствие, сделать ее общедоступной для больниц (для ранней диагностики рака, например).

В контрольном исследовании ученые выявили раковые клетки в образце ткани человека, больного лейкемией (рис. 3). Антитела иммуноглобулина Е (IgE), расположенные на поверхности раковых клеток, связывались с наночастицами, а результат было видно в оптический микроскоп.

Оптические свойства новых квантовых точек довольно необычны. Физики задались вопросом: почему эти квантовые точки такие яркие? Ведь суммарная яркость всех частей одной наночастицы меньше всей световой энергии, излучаемой ею. Было предложено несколько объяснений. Одно из них заключается в том, что кремниевая оболочка защищает флуоресцентные метки от контакта со средой.

Другая команда исследователей из Университета Джорджии и Университета Атланты наглядно продемонстрировала, как могут квантовые точки "ловить" опухоли и показывать их врачам.

Ученые использовали свойство, характерное только для нанокристаллов — это интенсивная люминесценция в ответ на облучение с определенной частотой. Его-то ученые и используют для нахождения и визуализации опухоли. Профессор Шумин объясняет, что сложнейшее определение точной дислокации опухоли теперь можно осуществить, всего лишь впрыснув пациенту раствор квантовых наномаркеров. Дело в том, что опухоли выращивают дополнительные кровеносные сосуды, и система этих сосудов очень пористая и разветвленная, что позволяет микроскопическим кристалликам в ней накапливаться.

Такой процесс визуализации злокачественного образования называют пассивным. Но есть и другой путь — ак-

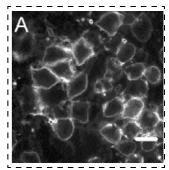


Рис. 3. Присоединение "CU dots" к антителу иммуноглобулину-G, расположенному на поверхности раковых клеток

тивный. Он дает более быстрые и, главное, более точные результаты. Квантовые точки могут быть химически связаны с биологическими молекулами типа антител, пептидов, белков или ДНК. И эти комплексы могут быть спроектированы так, чтобы обнаруживать другие молекулы, типичные для поверхности раковых клеток.

В опыте кристаллы нанометровых размеров селенида кадмия были соединены со специфическим антителом, реагирующим с молекулой-антигеном на поверхности клеток опухоли, привитой мышам (рис. 4, см. четвертую сторону обложки). В предыдущих похожих исследованиях биологи сталкивались со следующей проблемой: квантовые точки, введенные в организм, оказывались недолговечными.

Нужно было найти способ защитить их каким-то щитом, сохраняя в то же время все их способности по обнаружению и высвечиванию опухоли. Это и удалось группе ученых из Атланты.

Эти медицинские достижения, без сомнения, впечатляют. Медики вскоре получат еще один мощный инструмент диагностики — квантовые точки. Их "умное" использование в медицине только начинается.

#### Источники:

- 1. **AZoNano:** Quantum dots reviewed Could these nanoparticles hold the cure to cancer? (http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1726).
- 2. **Cornell** University: After quantum dots, now come glowing "Cornell dots", for biological tagging, imaging and optical computing (http://www.news.cornell. edu/stories/Mav05/CUdots.ws.html).
- 3. **Woodruff** Health Sciences Center: The smaller and more colorful, the better (http://www.whsc.emory.edu/\_pubs/momentum/2003-winter/big.html).

Составил Ю. Г. Свидиненко

### **CONTENTS**

Aleksenko A. G. New Electronic Image — Wireless Sensor Systems	Atuchin V. V., Kesler V. G. and Pervukhina N. V. Systematics and Relationship of Micro- and Macrostructure with Physical Properties
Bocharov L. Yu., Ivanov A. A., Maltsev P. P. About Foreign Military Programs Exploiting Nanotechnologies	of Oxide Crystals without Center of Inversion. III. Electronic Characteristics of B—O Chemical Bonding in Borate Crystals
Bormashov V. S., Leshukov M. Yu., Sheshin E. P., Blank V. D., Buga S. G., Batov D. V., Alshevskiy Yu. L. Novel Method of Field Emission Cathode Production from Nitrogenated Carbon Nanofibers	Abramov I. I. Problems and Principles of Physics and Simulation of Micro- and Nanoelectronics Devices. III. Numerical Simulation in the Framerwork of Semiclassical approach
<b>Kanunnikova O. M., Lomayeva S. F.</b> Structure of Thin Silicate Films: XPS- and AFM-Analyses	<b>Rogatkin Yu. B.</b> Automatic Updating for Successive Approximation Register Analog-to-Digital Converter
Gryazin D. G., Shadrin Yu. V. About the Micromechanical Gyroscopes Parameters Standardization	<b>Zhelonkin A. I.</b> Methods of Processing the Surfaces and Volumes Molecular-Electronic (ME) Structures
Elements Operational Characteristics and Their Time Stability 20 Petrov V. V. Investigations of Interaction Feature of Gas Molecules	Rusanova T. Yu., Neveshkin A. A., Gorin D. A., Shtykov S. N., Kli-
with the Surface of Gas Sensitive Oxide Materials24	mov B. N., Podkosov K. V., Ryzhkina I. S., Lukashenko S. S. Mo- nolayers and Langmuir-Blodgett Films Based on Amphiphlic Ami-
Vtyurin A. N., Gerasimova Ju. V., Krylov A. S., Kocharova A. G., Surovtsev N. V., Laptash N. M., Voyt E. I. Order — Disorder	nomethylated Calix[4]Resorcinarenes
Transition and Raman Spectra of Ammonium Containing Oxyfluorides	Tochizkiy Ya. I. Photolithographic and Inspection Equipment in MST
$A_2BWO_3F_3$ (A, B = K, Cs, NH <sub>4</sub> )28	Technology MEMS and MOEMS tools

### XI Симпозиум "НАНОФИЗИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА"

10 – 14 MAPTA 2007 Нижний Новгород

### ОРГАНИЗАТОРЫ:

Институт физики микроструктур РАН;

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; Нижегородский фонд содействия образованию и исследованиям.

### КОМИТЕТ ПО ПРОВЕДЕНИЮ СИМПОЗИУМА

Председатель *С. В. Гапонов*, чл.-корр. РАН, ИФМ РАН Ученый секретарь *М. В. Сапожников*, канд. физ.-мат. наук, ИФМ РАН

### Программа Симпозиума:

- магнитные и сверхпроводящие наноструктуры, гибридные системы на их основе;
- сканирующая зондовая микроскопия поверхностных наноструктур;
- оптика для рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазонов, проекционная рентгеновская литография, рентгеновская микроскопия, рентгеновская астрономия, рентгеновская диагностика высокотемпературной плазмы;
- физические явления и технологии, лежащие в основе оптоэлектронных свойств наноструктур в видимом и ИК диапазонах.

Стенды будут основной формой представления докладов на Симпозиуме. Кроме того, предполагается заслушать около 20 приглашенных докладов по ключевым разделам программы и около 30 устных сообщений, отобранных Программным комитетом из числа заявленных докладов.

Предусмотрена возможность организации рабочих совещаний по направлениям, перечисленным в программе.

По тематике Симпозиума предполагается провести заседание, посвященное конкурсу, объявленному Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере для молодых научных сотрудников, желающих воплотить свои мысли в виде реальных разработок (см. http://www.fasie.ru/ программа У.М.Н.И.К.).

Предполагается заслушать 30 десятиминутных докладов. Фонд предполагает выделить гранты для выполнения работ, которые будут рекомендованы Фонду.

Основной язык Симпозиума — русский, вспомогательный язык — английский, возможно представление докладов на любом из языков.

#### Контакты:

### Максим Викторович Сапожников, Елена Сергеевна Мотова,

тел.: (8312) 385120, (8312) 385226 + 240,

факс: (8312) 385553,

e-mail: symp@ipm.sci-nnov.ru

Институт физики микроструктур РАН 603950, Нижний Новгород, ГСП-105, Россия

#### For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEMS TECHNIQUES" (Nano- i mikrosistemnaa tehnika, ISSN 1813-8586)

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: nmst@zknet.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (495) 269-5510. E-mail: 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 T. H. Погорелова. Технический редактор U. C. Павлова. Корректор E. B. Komuccapoвa Сдано в набор 01.11.2006. Подписано в печать 06.12.2006. Формат  $60\times88$  1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 12,47. Заказ 51. Цена договорная

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