

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 12 (89) ✧ 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

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционный совет:

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

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И.
Андреевский Р. А.
Антонов Б. И.
Арсентьева И. С.
Астахов М. В.
Быков В. А.
Волчихин В. И.
Горнев Е. С.
Градецкий В. Г.
Гурович Б. А.
Журавлев П. В.
Захаревич В. Г.
Кальнов В. А.
Карякин А. А.
Квардаков В. В.
Колобов Ю. Р.
Кузин А. Ю.
Мокров Е. А.
Нарайкин О. С.
Норенков И. П.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянц К. О.
Петрунин В. Ф.
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сауров А. Н.
Серебряников С. В.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тодуа П. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

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

Учредитель:

Издательство
"Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Вернер В. Д., Иванов А. А., Коломенская Н. Г., Лучинин В. В., Мальцев П. П., Попова И. В.,
Сауров А. Н., Телец В. А. Изделия микросистемной техники — основные понятия и
термины 2

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Врублевский Э. М., Киреев В. Ю., Недзвецкий В. С., Сосновцев В. В. Нанотехнология —
путь в будущее или бренд для финансирования? 6
Кузнецов М. А., Мишина Е. Д., Морозов А. И., Сигов А. С., Головки Ю. И.,
Мухоморов В. М., Мошняга В. Т. Магнитоэлектрические и нелинейно-оптические
свойства пленок BiFeO_3 , допированных неодимом. 20

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Васильев В. А., Серегин Д. С., Воротилов К. А. Гибридные пористые силикатные пленки
с управляемой наноструктурой 23
Петрович Э. В., Кабиров Ю. В., Кофанова Н. Б., Редичкин Б. М., Куприянов М. Ф.
Фазовые переходы в системе твердых растворов на основе ЦТС 29
Лучников А. П., Лучников П. А., Сигов А. С. Микроструктура и электрофизические
свойства вакуумных фторполимерных пленок для МЭМС и наноэлектроники 34
Панахов М. М., Агасиев А. А., Сармасов С. Н. Зависимость проводимости
полупроводниковой пленки PbTe от поляризационного состояния сегнетоэлектрика 40
Печерская Е. А. Метрологический анализ установки для измерений электрофизических
свойств сегнетоэлектрических образцов с линейными размерами микрометрового
диапазона 43
Мустафаев Г. А., Мустафаев А. Г. Радиационная стойкость КНИ МОП-транзисторов
к накопленной дозе ионизирующего излучения 47

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Тонкопленочные тензорезисторные датчики давления —
изделия нано- и микросистемной техники. 49
Адамов Д. Ю., Матвеев О. С. Дестабилизирующие факторы в нанометровых КМОП-
микросхемах и методы борьбы с ними. 51
Новиков С. Г., Гурин Н. Т., Корнеев И. В., Терентьев М. А. Устройство
позиционирования на базе полупроводникового позиционно-чувствительного
фотодатчика с отрицательной проводимостью 58
Макаров В. М., Иванов П. Г., Зая В. Г. Лестничные фильтры на поверхностных
акустических волнах 60
Тимофеев В. Н., Сажнев С. В., Фомичев М. А., Миркурбанов Х. А. О термомеханической
устойчивости нитевидных преобразователей в микроэлектромеханических системах. 66
Шерстнев П. В., Шешин Е. П., Ламанов М. М. Метод экспресс-тренировки и
испытаний для автоэмиссионных катодов, изготовленных из графитовой фольги. 70
Указатель статей, опубликованных в журнале "Нано- и микросистемная техника"
в 2007 г. 80
Contents 80

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

Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала:
<http://www.microsystems.ru>. E-mail: nmst@zknnet.ru

ПОДПИСКА:

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

УДК 621.3.049.7

В. Д. Вернер¹, д-р физ.-мат. наук, проф.,

А. А. Иванов², канд. техн. наук,

Н. Г. Коломенская³, канд. экон. наук,

В. В. Лучинин⁴, д-р техн. наук, проф.,

П. П. Мальцев⁵, д-р техн. наук, проф.,

И. В. Попова⁶, д-р наук,

А. Н. Сауров¹, д-р техн. наук, проф.,

В. А. Телец², д-р техн. наук

¹ ГУ НПК "Технологический центр" (МИЭТ),

² 22 ЦНИИ Минобороны России,

³ ОАО "РНИИ "Электронстандарт",

г. Санкт-Петербург,

⁴ ГОУ ВПО СПбГЭТУ им. В. И. Ульянова,

⁵ Секция прикладных проблем при Президиуме РАН,

⁶ ЗАО "Гирооптика"

ИЗДЕЛИЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ — ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Впервые в отечественной практике публикаций по тематике изделий микросистемной техники системно представлены основные понятия, термины и определения в указанной области. Направлениями систематизации приняты виды микросистем и функциональных устройств в их составе. Предложенный к систематизации подход не имеет аналогов.

Группой ученых и специалистов ОАО "РНИИ "Электронстандарт", 22 ЦНИИ Минобороны России, ГОУ ВПО СПбГЭТУ им. В. И. Ульянова, ГУ НПК "Технологический центр" (МИЭТ), ЗАО "Гирооптика" при поддержке коллег ряда ведущих отечественных организаций и предприятий электронной промышленности, а также заказывающих органов выполнена первая, методически выверенная и прошедшая практическую апробацию разработка единой межотраслевой системы нормативных документов, регламентирующих технические требования вида общих технических условий, термины и определения, классификацию, основные параметры и характеристики, условные обозначения типов в новом классе изделий электронной техники — микросистемах или изделиях микросистемной техники.

Микросистемы в функционально завершеном виде представляют собой информационно-управляющие системы различного назначения, структурно объединяющие подсистемы сбора и обработки информации, вырабатывающие воздействия на исполнительные устройства и далее — на объект управления.

Функциональными микроустройствами информационно-управляющей части микросистем являются: преобразователи физических величин, усили-

тели, аналоговые ключи и коммутаторы, делители частоты, преобразователи цифроаналоговые и аналого-цифровые, микроконтроллеры, микропроцессоры и цифровые процессоры сигналов, цифровые и логические схемы, запоминающие устройства.

Функциональными исполнительными микроустройствами микросистем являются микродвигатели, микроэлементы гидравлики, микросопла, микропоршни, микроредукторы, микрозеркала, микроприводы, конструктивно выполненные в объеме и на поверхности полупроводникового кристалла с применением базовых и модифицированных процессов микроэлектроники, оптоэлектроники, пьезоэлектроники и др.

Публикации, устанавливающие основные понятия и обосновывающие технический статус изделий микросистемной техники, ранее неоднократно выносились на суд научно-технического сообщества [1—17] и получили поддержку отечественных и зарубежных ученых и специалистов.

Это позволило авторам настоящей статьи, руководителям творческих коллективов из перечисленных выше научных, учебных и производственных организаций вынести на широкое обсуждение серию статей по результатам проведенных совместных разработок.

Такая форма представления материала не случайна.

Изделия микросистемной техники представляют собой не только новый, но и прорывной класс наиболее сложных комплексированных электронных изделий, без развития которого невозможно построение перспективных роботизированных и "интеллектуальных" систем и комплексов радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) различного назначения.

Опыт создания, развития и применения изделий микросистемной техники в качестве комплектующих РЭА активно формируется и в нашей стране, и за рубежом, но пока все еще невелик. Предлагаемый в настоящей и последующих публикациях комплексный подход по упорядочению основополагающих положений и технических требований в области изделий микросистемной техники не имеет аналогов.

Поэтому, взяв на себя труд и ответственность по проведению первых комплексных разработок в области стандартизации и унификации изделий микросистемной техники, авторы статей и их коллеги надеются избежать возможных методических и технических неточностей по итогам обсуждения публикаций. Это позволило бы в ближайшем будущем сформировать единую государственную систему нормативной документации в области стандартизации и унификации изделий микросистемной техники, как составляющей электронной компонентной базы общего назначения.

Необходимо отметить, что авторами публикации осознанно нарушено одно из принятых в стандартизации правил, суть которого состоит в том, что не принято идентифицировать и определять объект,

исходя из его масштабного состояния. Например, "насос" и "микронасос".

Большинство авторов настоящей публикации (корректность требует отметить, что по этому вопросу у авторов нет полного единства) полагает изделия микроэлектроники в целом и изделия микросистемной техники в частности — объектами стандартизации и унификации со сложившимися особенностями.

Например, не вызывает отторжения термин "микросхема" (которым определяется "гостированная" группа однородной продукции "микросхемы интегральные") при наличии термина "схема" (в прочтении "схема электрическая"). Принят и широко используется в научно-технической литературе термин "нанобот" (в прочтении "нанолодка" — от англ. "boat", как носитель нанокolicества вводимого в живой организм вещества [18]).

Очевидно, что приведенные в качестве примеров термины не столько или не только указывают на масштабы объектов, сколько выражают их функциональную и конструктивно-технологическую суть, необходимую для правильного восприятия и понимания потребителями.

Так "микронасос", безусловно, выполняет функцию насоса, но приставка "микро" дополнительно определяет имеющиеся особенности его функционирования как масштабированного структурного элемента или компонента в составе именно микросистемы.

В среде разработчиков микросистем понимание по этому вопросу сложилось, теперь важно, чтобы оно сложилось в среде их потребителей и стало единым. Объект исследований сложен, но, как известно, "время не ждет".

Представленные ниже термины и их определения в области изделий микросистемной техники систематизированы так, что для каждого технического понятия установлен один стандартизованный термин. Определения составлены так, что их можно при необходимости изменять, вводя производные признаки, раскрывающие значения используемых в них терминов с указанием объектов, входящих в состав определяемого технического понятия.

Основные понятия в области микросистем

Микросистемная техника: совокупность научно-технических и технологических способов, обеспечивающих создание в объеме и (или) на поверхности твердого тела упорядоченной композиции микронных и субмикронных областей материалов с заданным составом, структурой и геометрией, и направленная на реализацию функций восприятия, преобразования, хранения, обработки, трансляции информации, энергии, движения и выработки управляющих воздействий в требуемых режимах и условиях эксплуатации.

Изделие микросистемной техники (микросистема): совокупность микроэлектронных управляющих и функциональных исполнительных элементов и компонентов в едином конструктивном исполнении, принцип действия которых основан на электрофизических, электромеханических, электрохимических, электронно-оптических, фотохимических процессах и явлениях с учетом эффектов масштабирования при переходе от макро- к микро- и наноразмерным уровням, и предназначенных для реализации функций приема,

преобразования, хранения, передачи информации, энергии и движения для выполнения функции конечного назначения в заданных режимах эксплуатации.

(Примечание. Эффект масштабирования заключается в изменении характера эффективности различных видов воздействий на объект, вызванном уменьшением размеров объекта. В данном случае рассматриваются объекты с микронными, субмикронными и наноразмерами.

Объем объекта пропорционален третьей степени его размера, а площадь поверхности — второй степени. В результате в микроскопическом мире влияние поверхностной силы становится сильнее влияния массовой (объемной) силы. Например, доминирующей силой при движении микрообъекта является не сила инерции, а электростатическая сила или сила вязкости.

На свойства материалов микрообъектов влияют также внутренняя структура материала и поверхности, и в результате, значения характеристик иногда отличаются от их значений в объемах.

Характеристики трения в микромире также отличаются от характеристик в макромире, поэтому изменение характеристик и эффективность воздействий тщательно учитывают при проектировании микроустройств).

Микросистемная технология: последовательность технологических операций групповой микрообработки поверхности материала заготовки в целях изготовления, сборки, корпусирования и измерения элементов, компонентов и узлов микросистемы.

(Примечание. Под микрообработкой понимают физическое, химическое или другое воздействие на поверхности заготовки, при котором происходит нанесение, удаление или изменение свойств слоев заданной площади и формы, толщиной от долей нанометров до микрометров).

Микросистемный материал: материал, непосредственно входящий в состав функциональных и конструктивных частей микросистем, упорядоченный в микрообъемах и обладающий отличительными свойствами, обусловленными эффектами субмикронного масштабирования.

Элемент микросистемы: часть микросистемы или функционального микроустройства, реализующая определенную функцию в составе функционального устройства или микросистемы, которая не может быть выделена как самостоятельное изделие с точки зрения требований к испытаниям, приемке, поставке и эксплуатации.

Компонент микросистемы: часть микросистемы или функционального устройства, реализующая определенную функцию в составе функционального устройства или микросистемы, которая может быть выделена как самостоятельное изделие с точки зрения требований к испытаниям, приемке, поставке и эксплуатации.

Виды микросистем

Интегральная микросистема: микросистема, микроустройства и элементы которой нераздельно выполнены и соединены в объеме и (или) на поверхности кристалла.

Гибридная микросистема: микросистема, содержащая компоненты, выполненные с использовани-

ем различных материалов и технологий и соединенные между собой на единой конструктивной основе.

Модульная микросистема: микросистема, конструктивно объединяющая два или более микроустройства в целях совместного применения для выполнения заданных функций.

Полная микросистема: микросистема, содержащая микроустройства или элементы, выполняющие функции приема, преобразования, хранения, передачи информации, энергии и движения и выработки управляющего воздействия в требуемых режимах и условиях эксплуатации и воздействия на окружающую среду.

(Примечание. Полные микросистемы представляют собой функционально завершенные информационно-управляющие системы различного функционального назначения).

Неполная микросистема: микросистема, не выполняющая одну из функций приема, преобразования, хранения, передачи информации, энергии и движения и выработки управляющего воздействия в требуемых режимах и условиях эксплуатации и воздействия на окружающую среду.

Информационно-управляющая микросистема: неполная микросистема, обеспечивающая восприятие, преобразование вида и формы информации, ее хранение, обработку и последующую передачу в виде управляющего сигнала для микросистемы исполнения.

Микросистема исполнения: неполная микросистема, осуществляющая преобразование видов энергии и воздействий для выполнения заданной функции под действием сигнала от информационно-управляющей микросистемы.

Виды функциональных микроустройств в составе микросистем

Функциональное микроустройство: микроустройство в составе микросистемы, неразрывно связанное с ней конструктивно, электрически, механически и обеспечивающее выполнение заданной функции.

Электромеханическое микроустройство: микроустройство, обеспечивающее выполнение функций за счет преобразования электрической энергии в механическую.

Оптоэлектромеханическое микроустройство: микроустройство, обеспечивающее выполнение функций за счет управления оптическим сигналом или преобразования оптического воздействия с помощью электромеханического микроустройства.

Теплофизическое микроустройство: микроустройство, обеспечивающее выполнение функций за счет накопления и преобразования в микрообъемах, в том числе обратимого, тепловой энергии в другие виды энергии.

Флюидное микроустройство: микроустройство, обеспечивающее выполнение функций за счет локализации, течения, разделения, хранения микро- и нанокolicеств жидкости или газа, а также их физико-химических превращений под действием внешних электрических, магнитных, оптических, механических, тепловых и химических воздействий.

Биотехническое микроустройство: микроустройство, обеспечивающее выполнение исполнительных

функций за счет интеграции с объектами и веществами биологической природы.

Корпус микросистемы: часть конструкции микросистемы, предназначенная для защиты от внешних дестабилизирующих воздействий, используемая при выполнении заданных функций и обеспечивающая соединение с внешними электрическими цепями, механическими и другими конструкциями.

Микродвигатель: микроустройство, выполняющее управляемое преобразование какого-либо вида энергии в работу.

Микродвижитель: микроустройство, выполняющее функции автономного или управляемого движения.

(Примечание. Под движителем понимают техническое устройство, обеспечивающее перемещение в пространстве или на поверхности, например, колесный движитель, гусеничный движитель, шаговый движитель и др.).

Микроактюатор: микроустройство, выполняющее работу за счет потребления и преобразования энергии.

Элементы и компоненты микросистем

Микроподвес: элемент микросистемы, соединяющий две движущиеся части микросистемы.

Микробалка: элемент микросистемы с одним закрепленным концом.

Микробалка с двухсторонней фиксацией: элемент микросистемы с двумя закрепленными или опертными концами.

Микроопора: элемент микросистемы, соединяющий подвижную часть конструкции с неподвижной основой — подложкой.

Микропривод: компонент микросистемы, используемый для приведения микрообъектов в состояние гармонических колебаний или вращений под воздействием управляющего сигнала.

Микротрансмиссия: компонент микросистемы, используемый для передачи вращения от микродвигателя к потребителям энергии.

Микроредуктор: компонент микросистемы, использующий зубчатую или червячную передачу для управляемого изменения угловой скорости и момента вращения микрообъекта.

Микропоршень: компонент микросистемы, который плотно перекрывает поперечное сечение микрообъекта и перемещается в направлении его оси при подаче управляющего сигнала или активирующей энергии.

Микроребень: элемент микросистемы в форме встречноштыревой консоли, осуществляющий заданное движение под воздействием управляющего сигнала.

Микроторсион: элемент микросистемы, работающий на изгиб и кручение под воздействием управляющего сигнала.

Микроякорь: элемент микросистемы, неподвижный и служащий для закрепления других его частей или выполняющий вспомогательные конструктивно-технологические функции.

Микроограничитель: элемент микросистемы, предназначенный для заданного уровня ограничения перемещений других подвижных частей.

Микромембрана: компонент микросистемы в виде тонкой пленки или пластины, закрепленный по контуру и работающий на прогиб или вибрацию под воздействием управляющего сигнала.

Зубчатая микропередача: компонент микросистемы, предназначенный для передачи вращательного движения, изменения частоты, направления и характера вращения под воздействием управляющего сигнала.

Зубчатое микроколесо: компонент микросистемы, имеющий форму зубчатого колеса и предназначенный для передачи линейного движения, изменения скорости, направления и характера движения под воздействием управляющего сигнала.

Микрорычаг: элемент микросистемы, имеющий точку опоры и при воздействии управляющего сигнала выполняющий функцию уравнивания большей силы меньшей.

Микрозажим: элемент микросистемы, осуществляющий управляемую фиксацию других его функциональных частей.

Микропинцет: элемент микросистемы, состоящий из двух пружинящих пластинок и выполняющий управляемую функцию захватывания и удерживания элементов микроструктуры.

Микропружина: элемент микросистемы, выполняющий функцию временного накопления энергии за счет упругой деформации при воздействии управляемой нагрузки.

Микромаховик: элемент микросистемы, выполняющий функцию аккумулятора механической энергии для выравнивания вращающих моментов и нагрузки микровалов.

Микроклапан [микрозаслонка]: элемент микросистемы, выполняющий функцию управления расходом жидкости, пара или газа путем управляемого изменения площади проходного сечения.

Микропереключатель: часть конструкции микросистемы, выполняющая функцию управляемого физического замыкания или размыкания контактов.

Переменный микроиндуктор: элемент микросистемы, выполняющий функцию преобразования электрической энергии в энергию переменного магнитного поля, индуктивность которого изменяется путем управляемого перемещения элементов микроструктуры.

Переменный микроконденсатор: элемент микросистемы, выполняющий функцию управляемого конденсатора, емкость которого изменяется путем перемещения элементов микроструктуры.

Управляемый микрофильтр: компонент микросистемы, обеспечивающий управляемое распространение механических воздействий или электромагнитных волн оптического диапазона.

Угловой кубический микроотражатель: компонент микросистемы, осуществляющий под воздействием управляющего сигнала модулирование интенсивности отраженного электромагнитного излучения оптического диапазона.

Микросопло: элемент микросистемы, представляющий собой канал специального профиля, предназначенный для управляемого разгона микрообъемов жидкостей или газов до заданной скорости и придания их потоку заданного направления.

Микродроссель: элемент микросистемы, обеспечивающий понижение давления микрообъемов жидкостей или газов при их прохождении через сужение в канале или пористую перегородку.

Микронасос: компонент микросистемы, выполняющий функцию управляемого напорного перемещения микрообъемов жидкости, пара или газа в результате сообщения им энергии.

Микрореактор: компонент микросистемы, в объеме которого проходят управляемые химические реакции.

Микроканал: элемент микросистемы, обеспечивающий управляемое перемещение микрообъемов жидкостей.

Представленные понятия, термины и определения в области изделий микросистемной техники могут быть положены в основу создания системы параметров и характеристик, классификации и типовой идентификации изделий данного класса.

Авторы выражают глубокую признательность Алфимову С. М. за поддержку в проведении исследований и практических работ по проблематике изделий микросистемной техники и благодарности коллегам Борисенко Г. И., Караваеву В. В., Митину Ю. В., Мосичевой Л. И., Негиной Ю. С., Сиряченко Н. А., Соболеву В. А., Тохтуевой Н. С. за непосредственное участие и помощь в проведении работ.

Список литературы

1. Лучинин В. В. Микросистемная техника. Направления и тенденции развития // Научное приборостроение. 1999. Т. 9. № 1.
2. Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 3—6.
3. Корляков А. В., Лучинин В. В. Перспективная элементная база микросистемной техники // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 12—15.
4. Бочаров Л. Ю., Мальцев П. П. Состояние и перспективы развития микроэлектромеханических систем за рубежом // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 41—46.
5. Шалобаев Е. В. Микросистемная техника и мехатроника: особенности соотношения микро- и макроуровней // Микросистемная техника. 2000. № 4. С. 5—9.
6. Мальцев П. П., Телец В. А., Никифоров А. Ю. Технологии и изделия микроэлектромеханики // Микросистемная техника. 2001. № 10.
7. Мальцев П. П., Телец В. А., Никифоров А. Ю. Интегрированные технологии и изделия микросистемной техники // Микросистемная техника. 2001. № 11.
8. Степанов Ю. И., Гамкрелидзе С. А., Телец В. А. Мобильные мини-роботы на основе интегрированных технологий микросистемотехники // Микросистемная техника. 2002. № 1.
9. Мальцев П. П. Перспективы разработки микросистемной техники в России // Микросистемная техника. 2002. № 8.
10. Шелепин Н. А. Кремниевые преобразователи физических величин и компоненты датчиков. Датчики и микросистемы на их основе // Микросистемная техника. 2002. № 9.
11. Королев М. А., Чаплыгин Ю. А., Тихонов Р. Д. Интегрированные микросистемы — перспективные элементы микросистемной техники // Микросистемная техника. 2003. № 7.
12. Вернер В. Д., Пурцхванидзе И. А. Технологическая модульность в микросистемной технике // Микросистемная техника. 2003. № 11.
13. Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н., Чаплыгин Ю. А. // Микросистемная техника. 2004. № 7.
14. Лучинин В. В., Степанов Ю. И., Телец В. А. Микросистемная техника. Прикладные области применения. М.: Изд. МИРЭА (ТУ). 2004.
15. Мальцев П. П., Никифоров А. Ю., Телец В. А. Микроактюаторы. М.: Изд. МИРЭА (ТУ). 2004.
16. Иванов А. А., Мальцев П. П. Микросистемная техника — основа научно-технической революции в военном деле // Микросистемная техника. 2004. № 10.
17. Мариничев В. Ю., Механцев Е. Б. Интегральный электрический микронасос // Микросистемная техника. 2004. № 12.
18. Прикладные аспекты нанотехнологий / В. А. Телец, С. М. Алфимов, А. А. Иванов, Ю. В. Митин и др. // Наноиндустрия. 2007. № 2.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 621.38:541.18.02

Э. М. Врублевский, канд. техн. наук,
В. Ю. Киреев, д-р техн. наук,
В. С. Недзвецкий, канд. хим. наук,
В. В. Сосновцев, канд. физ.-мат. наук,
НИИ системных исследований РАН

НАНОТЕХНОЛОГИЯ — ПУТЬ В БУДУЩЕЕ ИЛИ БРЕНД ДЛЯ ФИНАНСИРОВАНИЯ?

Проанализированы современные определения нанотехнологии (нанотехнологий), показано, что все они базируются на едином научном основании, а именно — коллоидном (ультрадисперсном) состоянии вещества, открытом в начале XX века и изучаемом первоначально коллоидной химией.

Рассмотрены основные типы наночастиц и основные методы получения коллоидных (ультрадисперсных, наноструктурированных) систем: диспергационные, конденсационные, диспергационно-конденсационные и конденсационно-диспергационные.

Даны рекомендации по комплектам технологического оборудования для получения структур в субнанометровой области и контрольно-измерительного оборудования для исследования таких структур. Показаны основные сферы применения нанотехнологии, перспективы их промышленного внедрения и даны рекомендации по стратегии ее развития в России.

"Я не знаю, что такое нанотехнология, но ею надо заниматься, а иначе будет плохо" — из выступления премьер-министра Фрадкова М. Е., в 2006 году на заседании Правительства Российской Федерации.

"Уточняйте понятия и вы избавите мир от половины его заблуждений".

Рене Декарт —
французский ученый и философ.

Как отмечается во всех современных работах, посвященных нанотехнологии, ее концепцию как возможность создания материалов и структур с заданными свойствами с помощью контролируемой сборки из отдельных атомов первым сформулировал американский физик, Нобелевский лауреат Ричард Фейнман (*Richard Feynman*). В своей знаменитой лекции в 1959 г. на заседании американского физического общества (*American Physical Society*) в калифорнийском технологическом институте (*California Institute of Technology*) он отметил, что принципы фи-

зики не запрещают манипулирование отдельными атомами [1]. Примечательно, что в своих комментариях он провел четкое различие между контролируемыми манипуляциями с атомами, молекулами и частицами в субнанометровой шкале и процессом миниатюризации.

Специфический термин "нанотехнология" ("нанотехнологии") (*nanotechnology*), в дальнейшем НТ, был введен профессором токийского научного университета (*Tokyo Science University*) Нориео Танигучи (*Norio Taniguchi*) в 1974 г. А в 1981 г. этот термин был всемирно популяризован сотрудником сандийской национальной лаборатории (*Sandia National Laboratory, USA*) Эриком Дрекслером (*Eric Drexler*), который сказал: "один нанометр — это на самом деле магическая точка на размерной шкале, потому что в ней рукотворные человеком нанообъекты встречаются с естественными атомами и молекулами живого мира" [2]. Особенное внимание к НТ привлек выход в свет знаменитой книги Э. Декслера [3], в которой он в научно-популярном стиле с элементами научной фантастики описал грядущую эру НТ.

Прежде всего надо уточнить, что понимается под модным в настоящее время термином "нанотехнология", потому что приводимые в научно-технической литературе ее определения крайне расплывчаты и различны в зависимости от профессиональных интересов авторов. Например:

- НТ — это технология общего назначения, обещающая радикальное преобразование в науке, промышленности, экономике, военном деле благодаря применению искусственно созданных наноматериалов и приборов на их основе, где наноматериалы — это материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками, обусловленными эффектами масштабирования [4];
- НТ — это новая наука, в которой контролируемым образом могут быть исследованы и получены процессы, материалы и структуры с фундаментально новыми свойствами, обусловленными наличием в них элементов с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении [5];
- НТ — это технология конструирования на атомарном уровне твердотельных поверхностных и многослойных наноструктур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами, которые, по существу, представляют собой искусственно созданные наноматериалы [6];
- НТ — это совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом

создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба [7];

- НТ — это новая стратегия в технологии: вместо обработки "сверху—вниз" (*top — down*) (т. е. получения деталей или готовых изделий из заготовки путем отделения ненужных частей) осуществляется сборка или самосборка (*self-assembly*) "снизу—вверх" (*bottom up*) (т. е. безотходный молекулярный дизайн изделия из элементарных "кирпичиков" природы атомов и молекул) [8];
- НТ — это наука и техника создания (разработки), изготовления, характеристики и реализации материалов и функциональных структур и устройств на атомном, молекулярном и нанометровом уровнях [9];
- НТ — это использование явления самосборки для создания наноразмерных квантовых структур молекулярной электроники [10];
- НТ — это создание наноструктур по принципу "снизу — вверх", т. е. путем группировки (сборки, самосборки, самоорганизации) атомов или молекул [11];
- НТ — это способность манипулирования отдельными атомами и молекулами в целях создания наноструктурированных материалов и нанометровых объектов, представляющих реальный интерес для технологических применений [12];
- НТ — очень широкая, не имеющая четких границ область, сущность которой заключается в манипулировании материальными объектами на кластерном (группы атомов), макромолекулярном (ансамбли молекул), молекулярном и атомном уровне в целях создания материалов, структур, приборов и устройств с качественно новыми характеристиками [13];
- НТ — это технология, в основе которой лежит целенаправленная сборка на атомно-молекулярном уровне нанообъектов, работающих на квантовых эффектах [13];
- НТ — это научно-исследовательские и технологические разработки на атомарном, молекулярном или макромолекулярном уровнях с субнанометровой шкалой по одной или более координатам для обеспечения фундаментального понимания явления и свойств материалов при таких размерах и для изготовления и использования структур, приборов и систем, которые имеют новые свойства и функции из-за их малых размеров [14].

Согласно устоявшемуся определению, приводимому в учебниках, справочниках и энциклопедиях [15—17], технология в широком смысле — это объем знаний, которые можно использовать для производства товаров и услуг из экономических ресурсов. Технология в узком смысле — это способ преобразования вещества, энергии, информации в процессе изготовления продукции, обработки и переработки материалов, сборки готовых изделий, контроля качества, управления. Технология — это также научная дисциплина, разрабатывающая и совершенствующая способы и инструменты изготовления продукции. Технология

включает в себя методы, приемы, режим работы, последовательность операций и процедур и неразрывно связана с применяемыми средствами, оборудованием, инструментами, оснасткой, используемыми материалами.

Современные технологии основаны на достижениях научно-технического прогресса и ориентированы на производство продукта: материальная технология создает материальный продукт, информационная технология (ИТ) — информационный продукт. Наиболее новые и прогрессивные технологии современности относят к высоким технологиям (*high technology — hi-tech — "хай-тек"*).

Переход к использованию высоких технологий и соответствующей им технике является важнейшим звеном научно-технической революции (НТР) на современном этапе. К высоким технологиям обычно относят самые наукоемкие отрасли промышленности: микроэлектронику, вычислительную и информационно-коммуникационную технику, робототехнику, атомную энергетику; космическую технику; самолетостроение, автомобилестроение, микробиологическую индустрию [13, 18].

Из сравнения приведенных определений НТ и технологии, очевидно, что нанотехнология — это искусственно выделенное понятие, которое включает в себя огромный набор разнородных способов, инструментов и объектов в различных отраслях науки, техники и промышленности, объединенных только контролируемым получением в объектах структурных элементов с размером, хотя бы в одном измерении, менее 100 нм.

Число объединяемых таким понятием НТ процессов, инструментов и объектов столь велико и они настолько разнородны, что если собрать по одному технологическому процессу с каждого процесса, то их численность превысит армию строителей знаменитой "вавилонской башни" при таком же уровне понимания друг друга.

Действительно, так как структурными элементами всех материалов являются атомы и молекулы, размеры которых заведомо меньше 100 нм, то все разделы химии и все направления химической промышленности можно отнести к нанотехнологии, потому что они основаны на контролируемых реакциях атомов и молекул исходных реагентов с образованием атомов и молекул заданных продуктов реакций.

Аналогичным образом к НТ можно отнести:

- такие разделы биологии и медицины, как вирусология, микробиология и генетика, а также ряд направлений пищевой, текстильной и фармацевтической промышленности;
- большинство разделов квантовой, атомной и ядерной физики (например, разделы физики и техники, изучающие и реализующие твердотельные лазеры и сверхпроводящие переходы), а также направлений атомной промышленности (например, изготовление ТВЭЛов);
- разделы физики и техники, изучающие и реализующие процессы адсорбции, десорбции, испарения, конденсации, осаждения, роста и кристаллизации атомов, молекул и кластеров на поверхности твердых тел, а также процессы ионного распыления твердых тел, ионной имплантации и диффузии примесей в объемы твердых тел;

- разделы микроэлектроники, молекулярной и функциональной электроники, изучающие и производящие приборы и структуры со субстананометровыми элементами, а также реализующие процессы нанесения и выращивания пленок и структур с толщиной менее 100 нм и процессы литографии и травления со субстананометровым разрешением в горизонтальной плоскости;
- процессы химико-механической, электрохимической и электромеханической обработки поверхностей твердых тел и функциональных слоев со субстананометровым разрешением в вертикальной плоскости;
- процессы обработки поверхностей и структур лазерными, ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, электронными, нейтронными и ионными пучками, штампами, а также иглами сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов с субстананометровым разрешением в горизонтальной или вертикальной плоскостях;
- процессы измерения размеров, а также исследование структуры и состава нанобъектов с помощью электронных, ионных, сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов, а также с помощью систем рентгеновского, электронного и ионного анализа.

Такая общирность и такая разнообразность областей применения дает основание называть НТ "третьей научно-технической революцией" и "новым индустриально-стратегическим направлением", объединяющими интересы и перспективы всех существующих отраслей материального производства [4, 12, 18]. Но все это сильно напоминает рекламные и идеологические лозунги типа: "лекарство от всех болезней", "панацея от всех бед" или "светлый путь для всего человечества".

Не является ли НТ очередной приманкой США на дорогостоящем пути в новую техническую ловушку? В 2005 г. правительствами стран всего мира и частными компаниями было выделено 9,6 млрд долл. США на развитие НТ, что на 10 % превышает сумму, ассигнованную на эти цели в 2004 г. [2]. На что выделяются такие большие деньги из бюджетов ведущих западных стран, а также Японии, Кореи и Китая? Что определяется ведущими международными организациями как ключевая потенциальная технология?

НТ не есть что-то новое, что изобретено человечеством недавно. Достаточно вспомнить фотографию и катализ, которые существуют более столетия и имеют дело с нанобъектами. А еще лучше взять любой отечественный учебник общей химии, написанный в середине прошлого века, например [19], и прочитать, что **"между миром молекул и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих этой форме новых физико-химических свойств — это ультрадисперсное или коллоидное состояние вещества, образующееся при степени его дисперсности (раздробленности) в области $(10^5—10^7)$ см⁻¹, в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы имеют размер в поперечнике в диапазоне (1,0—100) нм"**.

Количественной характеристикой дисперсности вещества является **степень дисперсности (степень раздробленности) $D = 1/a$** , где a равно либо диаметру сферических частиц и волокнистых частиц цилиндрической формы, либо длине ребра кубических частиц, либо ширине волокнистых частиц прямоугольной формы или толщине пленок. Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку для пленок) на протяжении 1 см (см. таблицу).

Если представить кубик какого-либо вещества, который будет сначала нарезаться параллельно одной из его плоскостей на пластинки, затем полученные пластинки будут нарезаться на параллельные палочки, а последние — на кубики, то в результате такого механического диспергирования (дробления, измельчения) вещества получаются соответственно пленочно-, волокнисто- и корпускулярно-дисперсные (раздробленные) системы. Если толщина пленок, поперечник волокон или частиц (корпускул) лежит в диапазоне (1,0—100) нм, то они не могут быть обнаружены с помощью оптического микроскопа и называются **коллоидными**.

До изобретения электронного микроскопа в конце 30-х годов XX века коллоидные системы наблюдали с помощью оптического **ультрамикроскопа**. В обычном оптическом микроскопе предмет наблюдается в проходящем свете, в то время как ультрамикроскоп построен на принципе наблюдения в отраженном свете. Благодаря этому становятся видимыми более мелкие объекты, чем в обыкновенном микроскопе.

Например, человеческий глаз обычно не видит содержащиеся в воздухе частицы пыли, но если в за-

Классификация состояния вещества по степени дисперсности

Состояние вещества	Раздробленность вещества	Поперечник частиц, нм	Степень дисперсности D , см ⁻¹	Число атомов в одной частице, шт.
Макроскопическое	Грубодисперсная	$10^7—10^5$	$10^0—10^2$	$>10^{18}$
Микроскопическое	Тонкодисперсная	$10^5—10^2$	$10^2—10^5$	$>10^9$
Коллоидное	Ультрадисперсная	$10^2—10^0$	$10^5—10^7$	$10^9—10^2$
Молекулярное, атомное и ионное	Молекулярная, атомная и ионная	$10^0—10^{-1}$	$>10^7$	$<10^2$

Примечания: 1. Макроскопическое состояние вещества наблюдается невооруженным глазом.
 2. Микроскопическое состояние вещества наблюдается в оптические микроскопы, имеющие разрешение 300 нм при использовании белого света и 150 нм при использовании ультрафиолетового излучения.
 3. Коллоидное состояние вещества наблюдается в ультрамикроскопы с разрешением до 5 нм, в электронные сканирующие и просвечивающие микроскопы, в атомные силовые и сканирующие туннельные микроскопы.
 4. Молекулярное, атомное и ионное состояние вещества наблюдается в высокоразрешающие (<0,1 нм) электронные сканирующие и просвечивающие микроскопы, в атомные силовые и сканирующие туннельные микроскопы.

темненную комнату проникает узкий солнечный луч, то в нем видно множество движущихся пылинок. Однако они вновь становятся невидимыми, если смотреть на луч не сбоку, а вдоль его пути. Предел видимости дисперсных частиц в оптический световой микроскоп составляет 300 нм, тогда как с помощью ультрамикроскопа можно наблюдать рассеивание света от объектов размером до 5 нм [20].

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется **внешняя среда** — вещества, окружающие систему. Обычно система физически ограничена от среды. Различают **гомогенные** и **гетерогенные** системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, а гетерогенной — система, состоящая из нескольких фаз.

Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отделенных от других частей системы **поверхностью раздела**, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Жидкие и твердые фазы называются **конденсированными**. **Равновесие** в системе, состоящей из нескольких фаз, называется **гетерогенным** или **фазовым** [20, 21].

Все **дисперсные системы** являются гетерогенными, так как состоят из сплошной непрерывной фазы — **дисперсионной среды** и находящихся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера и формы — **дисперсной фазы**. Если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, то такие системы называются **монодисперсными**, а если имеют разные размеры, то — **полидисперсными** системами.

Поскольку дисперсная (прерывная) фаза находится в виде отдельных малых частиц, то дисперсные системы, в отличие от гетерогенных со сплошными фазами, называются **микрогетерогенными**, а коллоидные системы называются также **ультрамикрогетерогенными**, чтобы подчеркнуть, что в этих системах граница раздела фаз не может быть обнаружена с помощью оптических микроскопов.

Коллоидное состояние является **предельно высокодисперсным**, или ультрадисперсным состоянием вещества.

Обязательным условием существования любых дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергированного вещества и дисперсионной среды. Дисперсные системы, в том числе и коллоидные, классифицируются по степени дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах [20, 21].

Конечной целью любых научных исследований в области химии является не синтез новых соединений, а создание на их основе материалов с требуемым комплексом свойств. Примером могут служить резины, состоящие из вулканизированных (смешанных с серой и нагретых) каучуков и сажи, количество которой достигает 50 % массы резины. В зависимости от соотношения компонентов и от распределения серы и сажи в каучуке можно получать резины с разнообразными свойствами. На этом примере полезно подчеркнуть различие понятий о веществах и материалах. Каучук, сера и сажа — это вещества, из

которых создается материал определенной структуры — резина.

Таким образом, свойства веществ и материалов зависят от их структуры, характеризующейся несколькими уровнями, которые связаны между собой, и все они влияют на свойства. **Первый уровень** структуры называется кристаллическим и характеризует пространственное расположение атомов, ионов и молекул в кристаллической решетке твердого тела, на которое может накладываться влияние точечных дефектов, а именно: наличие вакансий, атомов в междоузлиях и чужеродных атомов. Точечные дефекты подвижны и во многом определяют диффузионные и электрические свойства материалов, особенно полупроводников.

Второй уровень структуры, более удаленный от атомного состояния, связан с присутствием в твердом теле различных линейных и плоскостных дефектов структуры, называемых дислокациями, плотность (число в единице объема) которых возрастает при механических нагрузках, приводящих к появлению внутренних напряжений в материале. Дислокации, подобно точечным дефектам, подвижны, а их плотность и способность перемещения по твердому телу определяют механические свойства материалов, особенно металлов.

Третий уровень структуры — это объемные дефекты (типа пор и капилляров), связанные с отсутствием некоторых участков твердого тела, которые могут естественно и искусственно создаваться в материалах в процессе их формирования или использования [22].

В отношении внутреннего строения все вещества в твердом состоянии можно разделить на **монокристаллические**, **поликристаллические**, **аморфные** и **молекулярные твердые растворы**. Если упорядоченное расположение частиц (атомов, молекул или ионов), отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется во всем объеме твердого тела, то образуются монокристаллы. Если упорядоченность структуры сохраняется в макроскопических (> 100 мкм) и микроскопических ($> 0,1$ мкм) участках твердого тела (см. таблицу), то образуются поликристаллические вещества с кристаллами, называемыми кристаллитами, или зернами, соответствующих размеров и пространственно разориентированными друг относительно друга кристаллическими решетками.

До середины 80-х годов прошлого века считалось, что в аморфных веществах отсутствует упорядоченное расположение частиц. Однако проведенные в последующие годы исследования (особенно на металлических стеклах) с помощью высокоразрешающих электронных просвечивающих, сканирующих туннельных и силовых атомных микроскопов обнаружили у аморфных веществ кристаллиты или зерна с размерами в субнанометровом диапазоне [23].

Таким образом, аморфные вещества и материалы характеризуются ультрадисперсной (коллоидной) степенью раздробленности зерен кристаллической фазы, и их можно называть нанокристаллическими веществами и материалами.

В молекулярных твердых растворах, как и в жидких молекулярных растворах, обычно называемых истинными растворами, или просто **растворами**, распределенное вещество находится в состоянии молекулярного раздробления и полностью (равномерно) пере-

мешано с молекулами дисперсионной среды на молекулярном уровне. Поэтому молекулярные твердые и жидкие растворы, не имеющие фаз и поверхностей раздела, являются *системами гомогенными* [20, 22].

Некоторые вещества в естественных условиях могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном (нанокристаллическом) состоянии. Так, двуокись кремния (SiO_2) встречается в природе и в виде кристаллов кварца, и в аморфном состоянии — минерал кремнезем. При этом *кристаллическое состояние вещества всегда более устойчиво, чем аморфное (нанокристаллическое), поэтому самопроизвольный переход вещества из аморфного (нанокристаллического) состояния в кристаллическое состояние возможен, а обратный — нет*. Примером может служить процесс расстекловывания, т. е. самопроизвольной кристаллизации стекла при повышенных температурах [19, 20].

Кристаллическое или аморфное (нанокристаллическое) состояние вещества зависит прежде всего от его собственных свойств, а затем от условий, при которых происходит его переход в твердое состояние.

Изменяя соответствующим образом условия перехода вещества в твердое состояние, можно получить в кристаллическом состоянии такие типично аморфные (нанокристаллические) вещества, как каучук, клей, стекло, и, наоборот, можно получить в аморфном (нанокристаллическом, стеклообразном) состоянии такие типично кристаллические вещества, как металлы и поваренная соль.

Впервые такую гипотезу высказал русский химик И. Г. Борщов в 1869 г., который предположил, что одно и то же вещество в зависимости от условий может быть получено и в кристаллоидном (видимая склонность к образованию кристаллов), и в коллоидном (аморфном) состоянии [20].

Детальные исследования внутренней структуры коллоидных частиц с помощью рентгеновских лучей свидетельствуют, что они являются, как правило, образованиями нанокристаллическими, кристаллы которых не видны в оптический микроскоп. Это относится даже к таким типично аморфным веществам, как кремневая кислота, крахмал, каучук и т. п., что подтвердило гипотезу Борщова И. Г. о природе коллоидных частиц.

Таким образом, в настоящее время под коллоидами понимается не отдельный класс веществ, а особое состояние любого вещества, характеризующееся, прежде всего, определенными размерами его частиц. Окончательно это было установлено еще в 1904 г. исследованиями петербургского химика П. П. Веймарна [19].

Исходя из изложенного выше можно уточнить понятие *наноструктурирование твердого тела, под которым следует понимать перевод вещества или материала в коллоидное (ультрадисперсное) состояние, т. е. создание в их структуре физических или химических фаз субнанометровых размеров, которые можно рассматривать как своеобразные наночастицы, отделенные от остальной структуры поверхностями раздела.*

Таковыми наночастицами, кроме механически диспергированных (измельченных) частиц нанопорошков, являются [19—25]:

- нанокристаллические зерна;

- наноразмерные полиморфные фазы;
- наноразмерные структурные дефекты (наноблоки);
- поверхностные наноструктуры (наноямки, нановыступы, наноканавки, наностенки);
- объемные наноструктуры (нанопоры и наноканалы);
- наноразмерные химические фазы из чужеродных данному веществу атомов или молекул, сформированные на его поверхности или в объеме и имеющие волокнисто- или корпускулярнообразную форму;
- наноразмерные структуры, образующиеся в результате физического или химического осаждения из газовой или жидкой фазы, например, фуллерены, углеродные нанотрубки и т. д.;
- пленки разных веществ наноразмерной толщины, сформированные в периодической последовательности;
- макромолекулы (супермолекулы, мицеллы, молекулы полимеров), полимолекулярные ансамбли, молекулярные пленки, молекулярные комплексы типа "хозяин — гость" (следует отметить, что наличие распределения по размерам является признаком, отличающим наночастицы от макромолекул);
- наноразмерные биологические структуры (вирусы, белки, гены, аминокислоты, молекулы ДНК и РНК).

Коллоидное состояние вещества — это качественно особая форма его существования с комплексом присущих этой форме новых физико-химических свойств. *Поэтому область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности гетерогенного ультрадисперсного состояния вещества, высомолекулярных соединений (полимеров, комплексных соединений и молекулярных ансамблей) и межфазовых поверхностей, сформировалась в начале XX века в самостоятельную научную дисциплину, называемую коллоидной химией.* Большое значение для ее развития имели работы русских и советских химиков и физико-химиков Н. П. Пескова (1880—1940), И. И. Жукова (1880—1949), Фукса Н. А. (1895—1982), П. А. Ребиндера (1898—1972) и Б. В. Дерягина (1902—1994).

Многообразие коллоидных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний и, кроме того, иметь неорганическую, органическую и биологическую природу. В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества (дисперсной фазы) и дисперсионной среды возможны следующие девять типов дисперсных систем [20, 21]:

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1) $\text{Ж}_1 + \text{Г}_2$; | 4) $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$; | 7) $\text{Ж}_1 + \text{Т}_2$; |
| 2) $\text{Т}_1 + \text{Г}_2$; | 5) $\text{Т}_1 + \text{Ж}_2$; | 8) $\text{Т}_1 + \text{Т}_2$; |
| 3) $\text{Г}_1 + \text{Ж}_2$; | 6) $\text{Г}_1 + \text{Т}_2$; | 9) $\text{Т}_1(\Phi_1) + \text{Т}_1(\Phi_2)$, |

где буквы Г, Ж и Т обозначают соответственно газообразное, жидкое и твердое состояние, а индексы 1 и 2 относятся соответственно к дисперсной фазе и дисперсионной среде. Для девятого типа дисперсной системы буквы Φ_1 и Φ_2 обозначают разные фазы (полиморфные модификации) твердого состояния одного вещества.

В газообразной дисперсионной среде могут быть диспергированы только жидкости и твердые тела,

так как все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге, образуя *гомогенную систему*.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями. Туманы представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой (J_1-J_2), а дымы — аэрозоли с твердой дисперсной фазой (T_1-T_2). Простейшим примером аэрозоля является табачный дым, средний размер твердых частиц которого составляет 250 нм, тогда как размеры частиц сажи или вулканического пепла могут быть меньше 100 нм, и их аэрозоли относятся к ультрадисперсным (коллоидным) системам [26].

В жидкой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости и твердые тела. *Пены — это дисперсия газа в жидкости (J_1-J_2), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. Эмульсиями называются дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, не растворяющей ее жидкости (J_1-J_2).*

Наибольшее значение для химии и биологии имеют коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является жидкая фаза, а дисперсной фазой твердое вещество (T_1-J_2), называемые *коллоидными растворами*, или *золями*, часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость. Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называются *гидрозолями*, а если органическая жидкость, то — *органозолями*. Коллоидные растворы очень важны, так как с ними связаны многие процессы, протекающие в живых организмах.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости и твердые тела. *Системы (T_1-T_2) называются твердыми пенами, или капиллярно дисперсными системами, в которых газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных твердой дисперсионной средой.* К твердым пенам относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов, различные пористые материалы, такие как активированный уголь, силикагель, древесина, а также мембраны и диафрагмы, фотонно-кристаллические волокна, кожа, бумага, картон, ткани. Как своеобразные твердые пены можно рассматривать хлебобулочные изделия.

К системе ($J_1 - T_2$) относится широкий класс *кристаллогидратов* — кристаллов, содержащих в своем составе молекулы воды, называемой *кристаллизационной*. Многие соли, кислоты и основания выпадают из водных растворов в виде кристаллогидратов. Типичными кристаллогидратами являются многие природные минералы, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Натуральный жемчуг представляет собой карбонат кальция, в котором коллоидно диспергирована вода.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа ($T_1 - T_2$), к которым относятся важнейшие строительные материалы, такие как бетон, металлокерамические композиции, например керметы и ситаллы, некоторые сплавы, цветные

стекла, эмали, ряд минералов, в частности, некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие изверженные горные породы, в которых при застывании магмы выделяются кристаллы.

Цветные стекла образуются в результате диспергирования в силикатном стекле наночастиц металлов или их оксидов, придающих стеклу окраску. Эмали — это силикатные стекла с включениями пигментов SnO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , придающих эмалям непрозрачность и окраску [12, 19, 20].

С повышением дисперсности все большее и большее число атомов вещества находится в поверхностном слое (на границе раздела фаз) по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризуется *удельной поверхностью* $S_{sp} = S/V$, где S и V — соответственно площадь поверхности и объем частицы.

Для частиц сферической формы с диаметром d , $S_{sp} = 6/d$, а для частиц кубической формы с длиной ребра l , $S_{sp} = 6/l$. При дроблении 1 см^3 вещества до кубиков коллоидной дисперсности с длиной ребра $l = 10 \text{ нм}$ их число достигнет 10^{18} частиц, суммарная поверхность — 600 м^2 , а удельная поверхность — $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества (материала) все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т. е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Кроме того, если размеры коллоидных частиц вещества (материала) будут меньше критических длин, характеризующих многие физические явления, то у такого материала появляются новые уникальные физические и химические свойства квантово-механической природы.

Таким образом, своеобразие коллоидного состояния вещества, связанное с получением уникальных физико-химических свойств, определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы, физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз, а также квантово-механическими эффектами [19—23].

Поверхность твердого тела вызывает пристальный интерес как на прикладном, так и на фундаментальном уровне, поскольку она представляет собой особую разновидность дефектов твердого тела. Современное понимание свойств твердых тел во многом опирается на тот факт, что они обладают идеальной периодичностью в трех измерениях. Электронные и колебательные свойства твердых тел можно описать достаточно подробно, используя методы, основанные на такой периодичности.

Появление поверхности разрушает эту периодичность в одном направлении (измерении) и может приводить к структурным изменениям и возникновению локализованных электронных и колебательных состояний. Углубленное понимание подобных явлений представляет не только академический интерес, поскольку все большее внимание вызывают свойства низкоразмерных структур, простейшим случаем которых является свободная поверхность в полупроводниковых устройствах.

Обычно при определении поверхности используют подход Гиббса, основанный на следующей идее:

всякая величина, характеризующая поверхностные свойства, определяется как разность микроскопических величин для реального твердого тела, обладающего поверхностями, и гипотетического твердого тела без поверхностей.

Таким образом, слой, имеющий некоторые свойства, отличные от свойств массивного материала, на котором он расположен, называется поверхностью. Толщина поверхности имеет различные значения по отношению к различным свойствам.

Поверхность твердого тела можно представить в виде подложки, имеющей соответствующую трехмерно-периодическую структуру объема, и нескольких атомарных слоев кромки, которые могут включать атомные узлы, отличные от атомных узлов объема (например, уменьшение параметров кристаллической решетки относительно параметров объема). У многих веществ в кромке в направлении, параллельном поверхности, может происходить перестройка структурных единиц (структуры элементарной ячейки), например, на атомарно чистых поверхностях кремния, германия, золота, платины и др. [27, 28].

Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава и структуры, например, с паром, другой жидкостью или твердым телом. Свойства вещества в этой межфазовой поверхности толщиной несколько диаметров атомов или молекул отличаются от свойств внутри объема фазы.

Внутри объема чистого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии любая молекула окружена себе подобными молекулами, тогда как в пограничном слое молекулы находятся во взаимодействии или с разным числом молекул (например, на границе жидкости или твердого тела с паром), а также одной фазы твердого вещества с другой фазой этого же вещества или с молекулами различной химической природы, например, на границе двух взаимно нерастворимых жидкостей. Чем больше различие в напряженности межмолекулярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности, называемой *поверхностной энергией*.

Работа, затрачиваемая на изотермическое и обратимое образование единицы новой поверхности раздела фаз и равная изменению *изобарного потенциала* (изобарно-изотермического потенциала, или энергии Гиббса) в соответствующем процессе, называется *удельной свободной поверхностной энергией* σ . В случае границы двух конденсированных фаз эта величина называется *пограничным натяжением*, а для границы жидкости с ее парами — *поверхностным натяжением*.

Поверхностное и пограничное натяжение σ имеет размерность энергии, отнесенной к единице площади (эрг/см² или Дж/м²), и ее значение зависит от природы соприкасающихся фаз, температуры и добавок растворенных веществ, например, для большинства жидкостей на границе с воздухом $\sigma = (1,0...5,0) \cdot 10^{-2}$ Дж/м², для ртути при комнатной температуре $\sigma = 0,48$ Дж/м², для других металлов в расплавленном состоянии σ достигает 1,0 Дж/м² и более [19].

Так как согласно термодинамике все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения изобарного потенциала, то в дисперсных системах на границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения *свободной поверхностной энергии*, равной произведению σS_s , где S_s — площадь межфазной поверхности. Во всех системах свободная поверхностная энергия стремится к минимальному значению, возможному для данной системы при сохранении постоянства ее объема.

Вследствие этого все ультрадисперсные (коллоидные) системы принципиально термодинамически неустойчивы.

Если значение σ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения площади суммарной межфазной поверхности S_s , т. е. укрупнения частиц. Поэтому осуществляется слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются росой и дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы *коагулируют*, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы — *коагулят* и дисперсионную среду или в случае волокнистых или пленочных частиц дисперсной фазы превращаются в *гель*. В твердых веществах происходит укрупнение зерен (кристаллитов) или фазовых образований.

Способность дисперсных (раздробленных) систем сохранять присущую им степень дисперсности называется *агрегативной устойчивостью*. Агрегативная неустойчивость коллоидного состояния вещества отличает его от агрегативно устойчивых грубо дисперсных и молекулярных систем и именно она является причиной изменчивости коллоидных систем как во времени, так и под влиянием добавок различных веществ.

Если в той или иной дисперсной системе площадь суммарной межфазовой поверхности S_s не может изменяться, то самопроизвольное уменьшение свободной поверхностной энергии, т. е. произведения σS_s осуществляется путем уменьшения значения σ на границе раздела фаз. Это является причиной *адсорбционных процессов*, состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз.

Общая направленность самопроизвольных процессов к уменьшению свободной поверхностной энергии не только является причиной неустойчивости (*лабильности*) ультрадисперсных (коллоидных) систем, но и открывает способы стабилизации их дисперсности путем изменения межфазовых поверхностей.

Для получения устойчивых, т. е. длительно сохраняющихся, коллоидных систем необходимо создать условия для их стабилизации. Ввиду этого устойчивые ультрадисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и стабилизатора коллоидной системы. Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, в том числе высокомолекулярную, природу [19, 20].

Коллоидные системы в соответствии с их промежуточным положением между миром атомов и молекул и миром микроскопических и макроскопиче-

ских тел (см. таблицу), могут быть получены двумя основными путями: путем диспергирования, т. е. измельчения (дробления) крупных тел, и путем конденсации, т. е. образования наночастиц (агрегатов) из отдельных атомов и молекул. Методы получения коллоидных (ультрадисперсных, наноструктурированных) систем по первому пути называются **диспергационными** методами, а по второму — **конденсационными** методами [29]. Следует отметить, что наноструктурированные системы, полученные конденсационными методами, более устойчивы, чем системы, полученные диспергационными методами.

Существуют также смешанные методы получения ультрадисперсных систем, основанные на использовании сразу двух основных методов, которые называются соответственно **диспергационно-конденсационными** и **конденсационно-диспергационными** методами.

К диспергационным методам получения коллоидных (наноструктурированных) систем относятся следующие.

1. **Механическое наноструктурирование**, которое может осуществляться в варианте **механического диспергирования** (дробление, измельчение) объемного исходного вещества, в варианте **механического создания и диспергирования линейных и плоскостных дефектов структуры (дислокаций)** в объемном исходном веществе путем его деформации кручением с одновременным всесторонним сжатием и в варианте **механического создания и диспергирования объемных дефектов структуры (пор и капилляров)** путем его специальной обработки с использованием газовых сред.

Например, с помощью коллоидных мельниц или ультразвуковых ванн могут быть получены нанопорошки с размером частиц до 10 нм, а в деформированных металлах образуются наноблоки, которые увеличивают их прочность и твердость. Следует отметить, что из нанопорошков способами компактирования (применением давления сжатия, температуры и различных связей и дисперсионных сред) могут быть получены пористые сверхпрочные металлы, нанокompозиты, ситаллы, нанокерамика.

2. **Наноструктурирование внутренней кристаллической структуры материалов** путем резкого (со скоростями больше 10^6 °C/с) охлаждения капель расплава материалов в целях получения наноразмерных зерен (кристаллитов) в их структуре. Например, с помощью такого охлаждения расплава, содержащего медь с добавками либо Fe, либо Ni, либо Co можно получать наноразмерные частицы ферромагнитных металлов в медной матрице. При этом магнитные свойства этих структур можно существенно изменять, увеличивая размеры частиц ферромагнетиков путем отжига [30].

3. **Литографическое наноструктурирование (паттернирование)** материалов — создание с помощью процессов литографии топологических рисунков с элементами субнанометровых размеров в проявленных резистивных масках на поверхности материалов. Перенос созданных топологических рисунков на поверхность материала или в функциональные слои, расположенные на поверхности материала, осуществляется с помощью процессов травления, а в объем материала — с помощью процессов диффузии и ионной имплантации с последующим удалением резистивной маски.

Возможен также вариант "взрывной" литографии, осуществляемый нанесением функциональных слоев на проявленную резистивную маску с последующим удалением маски вместе с участками слоев, расположенными на поверхности маски. В результате функциональные слои остаются только на поверхности материала в проявленных участках маски.

4. **Наноструктурирование с помощью матриц** — осаждение функциональных слоев на поверхность искусственно созданных или естественных матриц, в качестве которых используются пористые материалы (например, пористая окись алюминия или цеолиты) с последующим удалением функционального слоя с участков поверхности с помощью травления или химико-механической полировки (*chemical mechanical polishing* — CMP). В результате функциональный слой остается только внутри рельефа матриц.

В качестве матриц могут быть использованы полимолекулярные системы (супрамолекулярные образования), например, клатраты, кавитанды, сферанды, мицеллы.

5. **Нелитографическое** (без использования резистивных масок) **наноструктурирование (паттернирование)** — создание топологических рисунков непосредственно в слоях обрабатываемых материалов с помощью сфокусированных или локализованных до субнанометровых размеров электронных, ионных, нейтронных, лазерных и рентгеновских пучков, а также наноразмерных зондов сканирующих туннельных и атомных силовых микроскопов. Топологические рисунки могут создаваться как удалением наноразмерных участков материалов, так и модификацией таких участков, например, окислением или нитрированием путем выбора соответствующих газовых и жидких сред.

6. **Наноструктурирование материалов путем образования в них пор и капилляров в процессах их электрохимического осаждения и электрохимического травления.**

7. **Наноструктурирование с помощью набора последовательно наносимых пленок разных материалов нанометровой толщины.**

К конденсационным методам (методам синтеза) получения коллоидных (наноструктурированных) систем относятся следующие.

1. **Получение наночастиц методами ХОГФ** (химического осаждения из газовой фазы) в результате термических или стимулированных плазмой или излучениями химических реакций газовых реагентов, приводящих к образованию пересыщенного пара твердого вещества, из которого путем снятия его пересыщения образуется конденсат из наночастиц на подложках или в специальных коллекторах реакторов. Например, $\text{BF}_3(\text{газ}) + \text{NH}_3(\text{газ}) = \text{BN}$ (наночастицы) + $3\text{HF}(\text{газ})$.

2. **Получение специфических углеродных наноструктур типа фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) методами ХОГФ** в результате термических химических реакций газовых реагентов, стимулированных катализаторами на подложках. Например, $\text{CH}_4(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ}) = \text{C}(\text{фуллерен или УНТ}) + 3\text{H}_2$.

3. **Получение коллоидных растворов целевых веществ с помощью химических реакций смешиваемых**

растворов реагентов в специальных условиях. Могут быть использованы различные химические реакции (обмена, гидролиза, восстановления, окисления), ведущие к образованию практически нерастворимых в избранной среде веществ. Если проводить эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, то получаются не осадки, а коллоидные растворы. Регулируя условия протекания процесса, можно добиться выделения этих веществ в виде коллоидных частиц тех или иных размеров или их распределения на подложках с помощью центрифуг.

4. Получение наноструктурированных материалов методами послойного электрохимического осаждения из растворов.

5. Получение наночастиц и наноструктурированных материалов методами самосборки (self-assembly) и самоорганизации (self-organization).

Супрамолекулярная самосборка заключается в спонтанной ассоциации как минимум двух или более компонентов, приводящей к образованию или дискретных супермолекул, или протяженных полимолекулярных ансамблей (молекулярные слои, пленки и т. п.). При этом процесс ассоциации происходит за счет межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий.

Самоорганизация — это многокомпонентная межмолекулярная упорядоченная самоассоциация, включающая системы, в которых возможно спонтанное возникновение порядка в пространстве (структурного порядка) и/или во времени (временного (динамического) порядка). Таким образом, самоорганизация включает взаимодействия и интеграцию, обуславливающие коллективное поведение, и является более узким термином, чем самосборка [25].

6. Получение наночастиц методами ФОГФ (физического осаждения из газовой фазы) с помощью объединения атомов паров вещества в кластеры с последующей конденсацией кластеров в специальных коллекторах в виде наночастиц.

7. Образование локальных наноструктур внутри твердого тела с помощью ионной имплантации чужеродных атомов с последующим их объединением в наноструктуры в результате термического отжига.

8. Образование локальных наноструктур восстановленных металлов внутри твердых оксидов металлов с помощью воздействия низкоэнергетических (менее 5,0 кэВ) пучков ионов водорода [31].

9. Образование локальных наноструктур в материалах в виде пустот, наполненных водородом с помощью воздействия высокоэнергетических (более 100 кэВ) пучков ионов водорода [32].

Наиболее известным **диспергационно-конденсационным методом** получения наночастиц (нанопорошков) является метод **электростатического разрыва капель (метод Рэлея)**. В указанном методе между электрокапилляром и плоской металлической обкладкой прикладывается высокое постоянное напряжение, т. е. в пространстве между ними создается высокое электростатическое поле. Истинный (молекулярный) раствор целевого вещества подается через капилляр, выходит из него в виде микрокапли, которая заряжается электрически и после отделения

от капилляра начинает электростатически разрываться. Причем процесс разрыва происходит много раз, пока капля не достигнет металлической обкладки, при этом раствор в измельченных каплях становится пересыщенным, и в нем начинают конденсироваться наночастицы, которые выпадают на металлическую обкладку в виде порошка. Таким образом, для получения наночастиц используется вначале процесс диспергирования, а затем процесс конденсации.

Типичным примером **конденсационно-диспергационных методов является метод ионно-кластерного осаждения пленок**. В этом методе вещество вначале переводится в парообразное состояние (например, термическим испарением или ионным распылением), потом в специальных соплах атомы пара конденсируются в кластеры, которые заряжаются с помощью потока электронов или УФ излучения, сепарируются по отношению заряд/масса, а затем направляются на подложку, расположенную на подложкодержателе, к которому подано напряжение, ускоряющее заряженные кластеры по направлению к подложке. Высокоэнергетические кластеры образуют структурные нанозерна растущей пленки. Таким образом, для получения наноструктурированной системы используется вначале процесс конденсации, а затем процесс диспергирования.

Быстрое развитие, которое характерно для коллоидной химии, обусловлено большим значением изучаемых этой наукой явлений и процессов в самых различных областях человеческой практики. Такие, казалось бы, совершенно различные вопросы, как жизненные процессы в организмах, образование в природе многих минералов, структура и урожайность почв и т. д., оказываются тесно связанными с коллоидным состоянием вещества.

Коллоидная химия является также научной основой промышленных производств многих материалов, таких как искусственное волокно, пластмассы, лаки, каучук, керамика, ситаллы, порошки, кожа, бумага, катализаторы, сорбенты, пенопласты, бетоны, стекла, эмали, искусственные белки, медицинские растворы и вакцины, генномодифицированные продукты и т. д.

По мере развития в XX веке из такой широкоохватной науки, как коллоидная химия, стали выделяться отдельные более специализированные дисциплины — **химия полимеров** и **физическая химия поверхности** в конце 50-х годов, **супрамолекулярная химия** в конце 70-х годов [19, 25–27].

Наноразмерные биологические структуры (вирусы, белки, гены, аминокислоты, ДНК, РНК) с последней четверти XX века являются предметом изучения **биологии ультрадисперсных систем** и, в частности, таких ее областей, как **молекулярная биология, генетика и вирусология**.

Если размеры коллоидных частиц материала будут меньше критических длин, характеризующих многие физические явления, то у такого материала появляются новые уникальные физические и химические свойства **квантомеханической природы**.

Квантомеханические эффекты в коллоидных системах (наноструктурированных материалах) изучает и использует для создания новых квантовых

устройств *физика низкоразмерных структур*, являющаяся наиболее динамично развивающейся областью современной *физики твердого тела*. Результатом исследований низкоразмерных систем (квантовых ям, квантовых проводов, квантовых точек и др.) стало открытие принципиально новых явлений, таких как целочисленный и дробный квантовый эффект Холла в двумерном электронном газе, вигнеровская кристаллизация квазидвумерных электронов и дырок, обнаружение новых композитных квазичастиц и электронных возбуждений с дробными зарядами и многое другое.

Ультрадисперсные системы (наноматериалы) — это, по сути, искусственные материалы, в которых требуемая зонная структура обеспечивается выбором веществ, из которых изготавливаются отдельные слои ("зонная инженерия"). При этом задается толщина или размеры частиц, т. е. проводится "размерное квантование", определяющее специфику физико-химических свойств, и формируется определенный вид связей между слоями или частицами ("инженерия волновых функций").

Используя методы "зонной инженерии" и "инженерии волновых функций", можно конструировать квантово-размерные структуры с заданным электронным спектром, который определяет требуемые электрические, оптические, магнитные и другие свойства формируемых приборов [6, 9, 33].

Область коллоидной химии, изучающая физическую химию процессов деформирования, разрушения и образования материалов и дисперсных структур, выделилась в дисциплину, называемую *физико-химической механикой твердых тел и ультрадисперсных структур*. Она сформировалась в середине XX века благодаря работам советского ученого академика П. А. Ребиндера и его школы как новая отрасль научного знания, пограничная коллоидной химии, молекулярной физике твердого тела, механике материалов и технологии их производства.

Основной задачей физико-химической механики является создание конструкционных материалов с заданными свойствами и оптимальной для целей их применения структурой. В частности, физико-химическая механика ставит своей задачей повышение прочности материалов, с помощью которого достигаются снижение массы и увеличение срока службы изделий, уменьшение расхода материалов на их изготовление, что приводит к повышению экономической эффективности производства.

Прочность реальных материалов из-за дефектов их кристаллической структуры значительно ниже прочности идеальных монокристаллов. Если диспергировать материал до частиц, размеры которых меньше расстояний между дефектами структуры, то прочность таких высокодисперсных частиц будет близка к прочности идеальных твердых тел. Отсюда возникла идея о трех способах повышения прочности материалов.

Первый способ — использование порошковой металлургии, связанной с измельчением материалов до коллоидных порошков с последующим спрессовыванием, свариванием и спеканием этих ультрадис-

персных порошков в сверхпрочные материалы, такие как металлы, металлокерамики, ситаллы и др.

Второй способ — создание сверхпрочных металлов, так называемых металлических стекол, с нанокристаллическими зернами методом резкого охлаждения (со скоростями больше 10^6 °C/c) каплей расплава металлов на поверхности вращающегося барабана, находящейся при температуре жидкого азота.

Третий способ — получение сверхтвердых многослойных материалов, в которых наноструктурирование обеспечивается периодическим нанесением слоев различных материалов нанометровой толщины. Многослойные материалы, чередующиеся слои которых имеют разную кристаллическую структуру, обладают большей твердостью, чем материалы с одинаковым типом кристаллических решеток, различающихся только постоянными решетками. В этом случае дислокациям сложнее перемещаться между слоями, и они, по сути, локализуются в своих слоях, что и приводит к увеличению твердости [19, 20, 23].

Другая задача физико-химической механики тесно связана с механической технологией — обработкой металлов, горных пород, стекол, пластиков путем дробления, давления, резания, волочения — и состоит в управлении происходящими при этом процессами деформации, образования новых поверхностей и диспергирования.

В 1928 г. П. А. Ребиндер открыл эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) по сравнению с их прочностью на воздухе, названный впоследствии его именем. В результате адсорбции ПАВ по местам дефектов кристаллической решетки (микротрещин, зародышевых трещин, границ зерен в поликристаллических материалах) облегчается деформация и разрушение любых твердых материалов. Адсорбция ПАВ уменьшает поверхностную энергию и, тем самым, облегчает образование новых поверхностей при разрушении материалов.

Эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел нашел широкое применение при совершенствовании разнообразных технологических процессов. С использованием этого эффекта удалось достигнуть значительного повышения скоростей при бурении и проходке скважин в горных породах, облегчить обработку металлов резанием, давлением и волочением, повысить чистоту поверхностей при шлифовании и полировании, создать более совершенные смазки, облегчающие приработку деталей машин [19].

Еще одной отраслью науки и промышленности, которая изучает и создает элементы, структуры и приборы в субнанометровом диапазоне размеров, является *микроэлектроника*, а также такие ее области, как *функциональная, молекулярная и квантовая электроника*, и такие ее направления, как *оптоэлектроника, криоэлектроника, магнетозлектроника и нанозлектромеханические системы (НЭМС)*.

Действительно, основная технология микроэлектроники — КМОП-технология — в XXI веке перешла границу 100 нм для размеров элементов в горизонтальной плоскости (длины и/или ширины) в массо-

вом производстве передовых изделий, таких как микропроцессоры (МП) и динамические оперативные запоминающие устройства (ДОЗУ). В интегральных микросхемах (ИМС) давно используются функциональные слои с толщиной 1–100 нм, и с начала своего развития микроэлектроника базируется на процессах осаждения, травления, легирования и модификации материалов, протекающих на атомарном, молекулярном и макромолекулярном уровнях [10, 36].

Таким образом, с полным основанием можно утверждать, что в XXI веке **микроэлектроника** превратилась в **нанoeлектронику**.

Возникновение огромного интереса к коллоидному состоянию вещества под брендом "нанотехнология" в последние 20 лет обусловлено, во-первых, его уникальными свойствами, а во-вторых, развитием и созданием технологического и контрольно-измерительного оборудования и исследованиями субстананометрического уровня структуры материи: его физики, химии и биологии.

К технологическому оборудованию получения структур в субстананометровой области следует отнести установки [23, 33–36]:

- для осаждения сверхтонких слоев различных веществ методом атомного (послойного) химического осаждения из газовой фазы (*atomic layer deposition* — *ALD*);
- для осаждения сверхтонких слоев различных веществ методом ионного (послойного) электрохимического осаждения из растворов;
- для прецизионного на атомном уровне, импульсного (послойного) травления (*atomic layer etching* — *ALE*) функциональных слоев в плазме высокой плотности (*high density plasma* — *HDP*);
- для реализации процессов газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (*metal organic compounds* (*MOC*) *vapor-phase epitaxy*) для получения сверхтонких эпитаксиальных слоев и гетероструктур;
- для реализации процессов иммерсионной проекционной фотолитографии на основе эксимерных лазеров с длиной волны излучения $\lambda = 193$ нм и с разрешением до 40 нм;
- для реализации процессов низкоэнергетической плазмоиммерсионной ионной имплантации (*plasma immersed ion implantation* — *PIII*), ионной имплантации и пикового отжига (*spike annealing*) в целях формирования легированных слоев и *p–n*-переходов в субстананометровой области;
- для реализации процессов наноимпринт литографии с разрешением до 10 нм;
- для осаждения углеродных наноструктур, в первую очередь фуллеренов и углеродных нанотрубок, методами химического осаждения из газовой фазы (*chemical vapor deposition* — *CDV*) на областях подложек, обработанных катализаторами;
- для реализации процессов вакуумного осаждения слоев веществ в виде кластеров (вакуумно-кластерное осаждение);
- послойного электрохимического (гальванического) осаждения наноструктурированных слоев материалов;

- сверхбыстрого охлаждения ультрадисперсных капель расплавов с помощью барабанов и газовых потоков, а также микрофабрикаторы на базе электронно-лучевых и сканирующих туннельных микроскопов и на основе фокусированных ионных пучков, реализующие процессы получения структур с размерами менее 10 нм.

К **контрольно-измерительному оборудованию** исследования структур в субстананометровой области следует отнести [2, 12, 23, 32, 37]:

- созданный в 1982 г. сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) (*scanning tunneling microscope* — *STM*);
- созданный в 1986 г. атомный силовой микроскоп (АСМ) (*atomic force microscope* — *AFM*), а также разработанные в последующее пятилетие его емкостные, магнитные, термические, вакуумные и электрохимические опции;
- высокоразрешающие электронные сканирующие и просвечивающие микроскопы, комбинируемые с системами прецизионного ионного травления, рентгеноструктурного и электронного химического анализа;
- высокоразрешающие ионно-полевые микроскопы;
- высокоразрешающие масс-спектрометры на базе индукционно-связанной плазмы высокой плотности (*inductive coupled plasma* — *ICP*);
- высокоразрешающие приборы инфракрасной, рамановской, фотоэмиссионной и рентгеновской спектроскопии, а также спектроскопии на основе ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса.

Особо следует отметить кластерные комплексы серии "NanoFab", разработанные российской фирмой НТ-МДТ, в состав которых входят технологические и контрольно-измерительные модули для получения и исследования наноструктур [38].

Все термины, связанные с созданием и изучением коллоидного (ультрадисперсного) уровня структуры материи под брендом "нанотехнология", автоматически получили приставку **"нано"** например: **наномеханика, нанофотоника, нанокристаллография, нанохимия, нанобиология, нанoeлектроника, нанокристалл, нанопорошок, нанокомпозит, нанокерамика** [9, 18], хотя до середины 1980-х годов они назывались соответственно: **механика, фотоника, кристаллография, химия, биология и электроника ультрадисперсных или коллоидных систем**; а предметы их исследования носили названия: **ультрадисперсных порошков и композитов, аэро-, гидро- и органозолей, обратимых и необратимых гелей, ультрадисперсной керамики и т. д.** [19, 20].

После выделения финансирования на Программу координации работ в области нанотехнологий и наноматериалов в Российской Федерации в стране началась настоящая **"наномания"**. Приставку **"нано"** для получения финансирования стали добавлять ко всем процессам и оборудованию, которые, в принципе, могут использоваться для обработки нанообъектов и проведения вспомогательных операций для их формирования. Например, процесс водородного

отжига получил название "**наноотжиг**", а установка магнетронного нанесения слоев катализатора для последующего формирования углеродных наноматериалов — "**наноматрица**" [39].

Если на макро- и микроуровне структуры материи действуют хорошо разработанные континуальные теории сплошных сред, молекулярный, атомный и ионный уровни подчиняются законам квантовой механики, то находящийся между ними коллоидный (ультрадисперсный) уровень структуры материи очень слабо исследован, хотя на нем протекают важнейшие для жизни биохимические процессы между макромолекулами ДНК, рибонуклеиновых кислот (РНК), белков, ферментов и субклеточных структур [8, 24].

При уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до субнанометрового диапазона его физические, химические и биологические свойства изменяются и начинают отличаться от стандартных для этого вещества свойств. В результате возникает новое качество, которое может быть уникальным как для совершенства самих материалов, так и для изготавливаемых из них приборов.

Таким образом, перевод веществ в коллоидное состояние, осуществляемый под брендом "нанотехнология", открывает путь к контролируемому получению широкого спектра новых материалов и структур.

Вместо открытия новых материалов и явлений в результате счастливого случая или хаотических исследований **контролируемый перевод вещества в коллоидное (ультрадисперсное) состояние, называемый концепцией нанотехнологии**, позволяет искать их систематически. Вместо того, чтобы находить наночастицы и наноструктуры с хорошими свойствами с помощью интуиции, следует опираться на знание законов образования и стабилизации ультрадисперсных систем, которое открывает возможность их искусственного конструирования по определенной системе.

И в последнее время такие новые нанообъекты с фундаментально новыми свойствами и характеристиками были получены, что свидетельствует о начале систематических и прогнозируемых революционных открытий в области коллоидного состояния веществ (диспергирования и структурирования веществ в субнанометровой области). Особенно интересным оказалось то, что некоторые хорошо известные вещества при наноразмерах приобретают совершенно новые свойства. Например, при наноразмерах пленки меди становятся прозрачными, стабильный алюминий превращается в горючий материал, твердое золото становится жидкостью при комнатной температуре, теряет химическую инертность и становится сильным катализатором [2].

Многие другие свойства (не только механические и электрические) объемных наноструктурированных материалов также зависят от характера и размеров наноструктуры. Например, магнитное поведение объемных ферромагнитных материалов, состоящих из наноразмерных зерен, заметно отличается от поведения того же материала с обычным размером зерен.

Температура плавления наноструктурированных материалов также зависит от размера зерен или частиц порошков. Порошок индия с четырехнаномет-

ровыми частицами плавится при температуре на 110 °С ниже, чем обычный объемный материал. Обнаружено, что в объемном гранулированном сверхпроводнике Ni_3Sn уменьшение размера зерна приводит к увеличению критического тока (тока, выше которого сверхпроводник переходит в обычное состояние с конечной проводимостью). Оптическое поглощение наночастиц, определяющееся переходами между возбужденными состояниями, зависит от их размера и структуры, что открывает возможность конструировать оптические свойства объемных наноструктурированных материалов [23].

Если вспомнить, какое сильное влияние на многие отрасли промышленности оказал синтез только одного нового материала с уникальными свойствами — тефлона (фторопласта-4), то легко представить всю потенциальную мощь создания большого набора новых наноструктурированных (ультрадисперсных) материалов и его революционного воздействия на материальное производство.

* * *

В заключение можно дать точное определение нанотехнологии (НТ), показать основные области ее применения и сделать несколько важных замечаний по стратегии ее развития.

Нанотехнология — это контролируемое получение веществ и материалов в коллоидном (ультрадисперсном, наноструктурированном) состоянии, исследование и измерение их свойств и характеристик и использование их в различных отраслях науки, техники и промышленности.

Многое, что подается сегодня под термином "нанотехнология" фактически представляет собой видоизменение (модификацию) для получения финансирования непосредственных материалов различных отраслей науки и техники (см. рисунок).

Такое положение может привести к ситуации, когда наноиндустрия будет создаваться на базе ограниченного числа наноструктур, например, только углеродных нанотрубок и полупроводниковых наногетероструктур, поставляемых несколькими производителями с низким уровнем прибыли в огромных количествах. Очень важно, чтобы финансирование, выделенное на российские программы в области НТ, дошло до всех указанных сфер ее применения.

Разработчики НТ стоят перед головоломкой: с одной стороны, продукты, базирующиеся на НТ, могут производиться и имеют коммерческий спрос, но с другой стороны, понимание возникших свойств наноструктур и материалов требует много усилий фундаментального уровня. НТ может найти путь в коммерческие применения только через взаимодействие, связи и сотрудничество между производством, наукой, правительственными организациями и инвестирующими фирмами.

В США около 1000 компаний участвуют в работах по НТ в рамках государственных и частных программ и проектов, а многие крупные компании, такие как Motorola, IBM, BASF, DuPont, имеют рабочие группы для развития потенциальных продуктов НТ. Но венчурный капитал проявляет к НТ много



Основные области применения нанотехнологии

большую осторожность, чем во время бума с компаниями, делающими свой бизнес в Интернете (dot-com) в конце 90-х годов [40].

Является ли здание НТ строгой базой для роста новых секторов бизнеса? Пока несколько нанопродуктов, таких как улучшенные покрытия или нелыняющие ткани, появились на рынке, а большинство коммерческих продуктов появятся там через годы. В области электроники новые приборы, например дисплейные, сейчас показывают возможности чуть выше лабораторного уровня.

Природные самосборочные технологии для nanoшкалы являются обещающими, но управляющий контроль равномерности зазора и размера экстремально труден (проблематичен). Вместо этого может возникнуть необходимость в структурированных системах, которые будут работать несмотря на некоторые несовершенства. Системы, базирующие на двухэлектродных приборах (туннельные диоды, приборы на переходах Джозефсона и др.) никогда не станут конкурентоспособными с системами, базирующимися на трехэлектродных приборах.

Факт, что производство ИМС уже делает массово микросхемы с размерами элементов 65 нм и лабораторно масштабирует их к уровню 32 нм, показывает допустимость использования подхода "сверху—вниз" в методах изготовления. Таким образом, нанотехнология будет сталкиваться с очень острой конкуренцией со стороны традиционной технологии изготовления ИМС в соответствии с законом Мура, по крайней мере, в течение ближайшего десятилетия.

Недавний проведенный SEMI анализ показал, что НТ уже применяется промышленно для создания сверхчувствительных нанодатчиков детектирования токсичных химических, биологических, ядерных и взрывчатых веществ, а также композитных материалов, катализаторов, сорбентов, антибактериальных покрытий и косметических препаратов. Использование НТ только начинается в биологии, а также в области создания новых электронных материалов и приборов. Наиболее раннее применение НТ ожидается в дисплеях, особенно на углеродных нанотрубках, и в энергонезависимой памяти [2, 41].

Но использование НТ для улучшения характеристик сегодняшних ИМС является неправильным взглядом на ее развитие, так как в субнанометровой области размеров физика работы приборов изменяется за счет проявления в разной степени квантовых эффектов и различного сдвига энергетических уровней в нанокристаллах разных размеров. Новое оборудование потребуется для исследования этих эффектов и управления процессами создания структур на молекулярном и атомарном уровнях. Управление процессами изготовления наноструктур нельзя провести оперативно и качественно без использования компьютерного моделирования, которое потребует применения суперЭВМ (компьютеров с терафлопной производительностью) [42].

И, наконец, при развитии НТ нельзя забывать о ее воздействии на окружающую среду и здоровье людей. Эти вопросы становятся очень актуальными, так как уже обнаружено токсическое воздействие

фуллерена C₆₀ на дафний, мелких насекомых, живущих в воде, а также его проникновение через жабры в мозг рыб с вызовом у них окислительного стресса. Попадание углеродных нанотрубок в легкие мышей вызывают у них гранулемы (области воспаления) [43].

Предотвратить вредное воздействие НТ на окружающую среду и здоровье людей с помощью разработки и использования специальных фильтров для наночастиц и специальных систем их утилизации значительно проще, чем ликвидировать последствия неконтролируемого развития НТ. Организациям здравоохранения и экологии США уже выделяются государством десятки миллионов долларов для проведения НИОКР в указанных областях [43]. России надо последовать этому полезному примеру, пока не поздно.

Список литературы

1. **Feinman R.** There's plenty of room at the bottom. An invitation to enter a new field of physics // *Miniaturization* / Ed. by H. D. Hilbert, Reinhold, N. Y., USA, 1961. (русский перевод А. В. Хачояна см.: Р. Ф. Фейнман. Внизу полный-полно места: приглашение в новый мир физики // *Российский химический журнал. Перспективы нанотехнологии*. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 4—6).
2. **Singer P.** Nanotechnology // *Semiconductor International*, January 2007. P. 36—40.
3. **Drexler K. E.** Engines of creation. The Coming Era of Nanotechnology. N. Y. Anchor Books Double-day. 1986. 299 p.
4. **Телец В., Алфимов С., Иванов А.** и др. Прикладные аспекты нанотехнологии // *Наноиндустрия*. 2007. № 2. С. 16—23.
5. **Singer P.** Defining Nanotechnology // *Semiconductor International*, January 2007. P. 15.
6. **Алферов Ж. И., Копьев Р. С., Сулис Р. А.** и др. Наноматериалы и нанотехнологии. — Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 19—34.
7. **Алфимов С. М., Быков В. А., Гребенников Е. П.** и др. Развитие в России работ в области нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 38—47.
8. **Шевченко В. Я.** О терминологии: наночастицы, наносистемы, наноконструкции, нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 47—50.
9. **Асеев А. Л.** Нанотехнологии и наноматериалы // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 50—59.
10. **Кригер Ю. Г., Игуменов И. К.** Перспективы молекулярной нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 59—62.
11. **Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н.** и др. Технологии миниатюризации "сверху—вниз" или "снизу—вверх" // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 492—498.
12. **Нанотехнологии** в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
13. **Авдонин Б. Н., Мартынов В. В.** Электроника: Вчера... Сегодня. Завтра? М.: ОАО "ЦНИИ Электроника", ИКП "Дека", 2005. 517 с.
14. **Singer P.** Nanotechnology: embrace the future // *Semiconductor International*, March 2002. P. 17.
15. **Энциклопедический словарь.** М.: Сов. Энциклопедия, 1987.
16. **Малышева И. А.** Технология производства интегральных микросхем. М.: Радио и связь, 1991. 344 с.

17. **Ефимов И. Е., Козырь И. Я., Горбунов Ю. И.** Микроэлектроника. Физические и технологические основы и надежность. М.: Высшая школа, 1986. 464 с.
18. **Алексенко А. Г.** Наноразмерный мир и третья научно-техническая революция // *Наука и технологии в промышленности*. 2004. № 3—4. С. 56—61.
19. **Глинка Н. Л.** Общая химия. Изд. 16-е. Л.: Химия, 1973. 728 с.
20. **Некрасов Б. В.** Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962. 976 с.
21. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
22. **Третьяков Ю. Д.** Неорганическая химия — основа новых материалов // *Химия и жизнь*. 2007. № 5. С. 4—10.
23. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
24. **Мелихов И. В.** Тенденции развития нанохимии // *Российский химический журнал. Перспективы нанотехнологии*. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 1—14.
25. **Лен Ж.-М.** Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. СО РАН, 1998. 333 с.
26. **Фукс Н. А.** Механика аэрозолей. Изд-во АН СССР, 1955. 353 с.
27. **Вудраф Д., Дельчар Т.** Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 564 с.
28. **Зотов А. В., Коробцов В. В., Лившиц В. Г.** Формирование микроструктур с "захороненными" поверхностными фазами на кремнии // *Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам* / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 115—119.
29. **Сумм Б. Д., Иванова Н. И.** Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 300—305.
30. **Zhukov A., Gonzales J., Blanco J. M.** et al. Microwires coated by glass: a new family of soft and Hard magnetic materials // *J. Mat. Res.* 2000. Vol. 15. P. 2107—2117.
31. **Гурович Б. А., Долгий Д. И., Кулешова Е. А.** и др. Управляемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171. № 1. С. 105—117.
32. **Плешивцев Н. В., Бажин А. И.** Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с.
33. **Асеев А. Л.** Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 91—110.
34. **Бобков С. Г., Киреев В. Ю.** Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Ч. 1. Общие положения и возможности литографических и нелитографических методов формирования топологии // *Нано- и микросистемная техника*. 2007. № 5. С. 11—21.
35. **Бобков С. Г., Киреев В. Ю.** Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Ч. 2. Возможности нанолитографии и проекционной оптической литографии // *Нано- и микросистемная техника*. 2007. № 6. С. 8—18.
36. **Бобков С., Врублевский Э., Киреев В.** и др. Возможности и особенности нанолитографии для производства интегральных микросхем // *Наноиндустрия*. 2007. № 3. С. 26—32.
37. **Киреев В., Столяров А.** Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Техносфера, 2006. 192 с.
38. **Оборудование** для нанотехнологий: Нанотехнологические комплексы (НТК) НаноФаб. — <http://www.ntmdt.ru>.
39. **Наноиндустрия**. 2007. № 2. С. 27.
40. **Lindquist J.** Local collaboration required for global nanotech competitiveness // *Solid State Technology*, December 2005. P. 66.
41. **Haavind R.** Nanotech: it's not a bubble // *Solid State Technology*, January 2006. P. 16.
42. **Бетелин В., Велихов Е.** Развитие российского сегмента мировой ИТ-индустрии: возможные сценарии // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2007. № 2. С. 4—11.
43. **Karn B., Matthews H. S.** Nanoparticles without macro problems // *IEEE Spectrum*, September 2007. P. 47—50.

М. А. Кузнецов¹, Е. Д. Мишина¹, д-р физ.-мат. наук,
 А. И. Морозов¹, д-р физ.-мат. наук,
 А. С. Сигов¹, чл.-корр. РАН,
 Ю. И. Головкин², канд. физ.-мат. наук,
 В. М. Мухоморов², д-р физ.-мат. наук,
 В. Т. Мошняга³, канд. физ.-мат. наук, д-р-хабилитат,
¹ Московский государственный институт
 радиотехники, электроники и автоматики
 (технический университет),
² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону,
³ Университет города Геттинген, Германия

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК BiFeO_3 , ДОПИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ

Методом магнетронного распыления получены монокристаллические и поликристаллические пленки феррита висмута. Показано, что монокристаллические пленки обладают высокими значениями остаточной поляризации и намагниченности насыщения. Наличие магнитоэлектрического взаимодействия подтверждено нелинейно-оптическими измерениями.

К мультиферроикам относятся, в частности, материалы, в которых сосуществуют магнитное и электрическое упорядочения. Такие материалы находят огромные потенциальные области применения. Например, имея одновременно высокие значения магнитной и диэлектрической проницаемости, мультиферроик может служить одновременно материалом для создания и конденсатора, и катушки индуктивности, т. е. два элемента интегральной схемы могут быть заменены одним, что приведет к ее дальнейшей миниатюризации [1].

Наиболее привлекательной чертой магнитоэлектрических материалов являются их диэлектрические свойства, позволяющие применять магнитоэлектрики в туннельных переходах, а в перспективе перейти и к преобразованию информации в форме намагниченности в электрические сигналы и обратно без использования электрических токов (и, как следствие, без омических потерь) [2]. Широчайшее применение мультиферроики могут найти и при создании сенсоров различного типа, а также актюаторов.

Область практического приложения в основном связана с пленочным состоянием мультиферроиков, поэтому разработка способов синтеза и кристаллизации мультиферроиков в виде пленок как поликристаллических, так и монокристаллических становится актуальной задачей. Для реального применения пленок мультиферроиков необходимо, чтобы и сегнетоэлектрическая поляризация, и пьезоэлектрический коэффициент, и намагниченность имели достаточно высокие значения, так же как и магнитоэлектрическое взаимодействие. В последние годы мультиферроидные материалы с высокими значениями требуемых физических характеристик были получены путем создания двухфазных (пьезоэлектрик/ферромагнетик) структур [3], а также модификации традицион-

ных однофазных материалов, таких как YMnO_3 , BiMnO_3 , BiFeO_3 путем создания на их основе твердых растворов при добавлении ионов редкоземельных металлов [4, 5].

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) привлекателен тем, что он обладает сегнетоэлектрическим, антиферромагнитным и слабым ферромагнитным упорядочением с высокими температурами фазовых переходов Кюри и Нееля $T_C = 830^\circ\text{C}$ и $T_N = 370^\circ\text{C}$ соответственно. Ферромагнетизм и магнитоэлектрическое взаимодействие при обычных условиях подавлены наличием длинноволновой (62 нм) спиновой циклоиды [6]. В тонких пленках пространственно модулированная спиновая структура подавляется за счет напряжений и деформации элементарной ячейки [7]. Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента, наблюдаемого экспериментально в

пленке BiFeO_3 , $ME = 3 \frac{\text{В}}{\text{см} \cdot \text{Э}} \left(3,33 \cdot 10^9 \frac{\text{с}}{\text{м}} \right)$ представлено в работе [8] при значениях остаточной поляризации $P_r = 55 \frac{\text{мКл}}{\text{см}^2} \left(55 \cdot 10^4 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2} \right)$ и намагниченности насы-

щения $M_s = 150 \frac{\text{emu}}{\text{см}^3} (1,5 \cdot 10^5 \text{ А/м})$ в магнитном поле,

равном 6 кЭ ($4,8 \cdot 10^5 \text{ А/м}$). Добавление ионов неодима может приводить к увеличению остаточной поляризации и намагниченности насыщения [4], а также к уменьшению сегнетоэлектрического коэрцитивного поля [5].

Генерация оптической второй гармоники (ГВГ) является эффективным инструментом исследования магнитных и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок [9, 10]. ГВГ в пленках BFO, а также в некоторых других мультиферроидных пленках без приложения внешних полей исследована в работах [11, 12].

В настоящей работе наряду с электромагнитными свойствами пленок NBFO исследуются эффекты магнито- и электроиндуцированной второй гармоники и обсуждается их связь с электромагнитными свойствами. Исследования проводились как в статическом, так и в динамическом режимах в диапазоне частот 0,1 Гц—100 кГц.

Гетероэпитаксиальные пленки NBFO толщиной 100 нм осаждались на прозрачную подложку MgO (100) методом магнетронного распыления [13] из керамической мишени $\text{Bi}_{0,97}\text{FeNd}_{0,03}\text{O}_3$. Измерение состава мишени и пленок проводилось с использованием анализатора COMEBAХ-micro. В качестве эталона применялся монокристалл BiFeO_3 . Концентрация неодима в пленках соответствовала таковой в мишени с точностью до 1 %.

Рентгенограммы полученных образцов представлены на рис. 1 (см. третью сторону обложки). Оба образца имеют тетрагональную элементарную ячейку; расщепления рефлексов, свидетельствующего о ромбоэдрическом искажении, нет. Параметр решетки вдоль нормали к подложке поликристаллической пленки $a^{NBFO-n} = 3,987$, монокристаллической пленки $a^{NBFO-m} = 3,998$. Данные значения параметра ячейки несколько больше параметров, полученных в работе [8] для тетрагональной ячейки чистого BFO ($a = 3,935$).

В поликристаллической пленке наблюдается незначительная текстура по оси [001], в монокристаллической пленке одновременно присутствуют две азимутальные ориентации пленки относительно подложки. Ось [001]

пленки параллельна оси [001] MgO, вертикальная разориентация $\sim 5^\circ$. Вторая ось ориентирована или вдоль направления [100], или вдоль направления [110], причем предпочтительна вторая ориентация. Это приводит к появлению по крайней мере четырех возможных направлений намагниченности в плоскости легкого намагничивания XY, совпадающей с плоскостью пленки.

Для наложения электрического поля на поверхность пленки была нанесена система полосковых электродов шириной 2 мкм при толщине 300 нм и зазором между электродами также шириной 2 мкм (вставка на рис. 1). Данная система электродов позволяла поляризовать пленку в зазорах между электродами в плоскости пленки (вдоль оси [100] MgO). К электродам прикладывалось синусоидальное напряжение с частотами 0,01 Гц—100 кГц с амплитудой до 15 В, что соответствует максимальной напряженности электрического поля в зазоре порядка 75 кВ/см.

Сегнетоэлектрическая поляризация и намагниченность исследовались независимыми (неоптическими) методами: поляризация — методом Сойера—Тауэра, намагниченность — с использованием SQUID-магнетометра.

Прежде всего необходимо отметить, что утечки достаточно малы: межэлектродное сопротивление имеет 2,5—3,5 кОм, что позволяет получать качественные петли сегнетоэлектрического гистерезиса. На рис. 2, а представлены зависимости поляризации от электрического поля $P(E)$, измеренные при различных частотах при комнатной температуре в образце NBFO-м. Остаточная поляризация имеет максимальное значение

$$P_r = 15 \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2} \text{ при частоте } 0,01 \text{ Гц и спадает по мере уве-}$$

личения частоты. Узкие петли, полученные на наших образцах, отличаются от петель, представленных в работе [8] для пленок BFO, которые остаются "прямоугольными" даже при высоких частотах. В то же время значения поляризации насыщения для наших NBFO и BFO [8] практически совпадают $\left(60 \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}\right)$. Форма пе-

тель, приведенных в работе [5], занимает промежуточное положение между рассмотренными выше, однако в последней прикладывались поля, на порядок большие.

На рис. 2, б представлены петли магнитного гистерезиса для продольной компоненты намагниченности, измеренные при температуре 10 К (пленка NBFO-м). Петли асимметричны, коэрцитивное поле имеет порядок 1 кЭ, а максимальное значение намагниченности насыщения равно $M_s = 300 \text{ ед}/\text{см}^2$, первое совпадает, а второе превосходит на порядок результаты работ [4, 5].

Таким образом, полученные нами пленки обладают очень хорошими сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами и могут быть использованы для различных приложений.

Поведение сегнетоэлектрической поляризации и намагниченности исследовалось также методом генерации второй оптической гармоники. Для нелинейно-оптических исследований использовалось излучение лазера на кристалле сапфира, допированного ионами титана, со следующими параметрами: длина волны 790 нм, длительность импульса 100 фс, частота повторения 100 МГц, энергия в импульсе 5 нДж. Излучение накачки фокусировалось в пятно диаметром 100 мкм на пленке в области электродов со стороны электродов. Совмещение лазерного пятна с заданной областью осуществлялось смещением образца с использованием микрометрической подачи. Угол падения излучения накачки на образец составлял 0° (нормальное падение), излучение второй гармоники (ВГ) с длиной волны 380 нм исследовалось в геометрии нелинейной дифракции "на просвет" [14].

Все измерения проводились при ориентации электрического поля волн накачки и ВГ, перпендикулярной электродам (штрихам дифракционной решетки). Первый электроиндуцированный максимум наблюдался при угле дифракции $4,5^\circ$.

Система регистрации состояла из поляризационной призмы (анализатора), фильтров, отсекающих излучение накачки и фотоэлектронного умножителя, сигнал с которого обрабатывался с помощью счетчика фотонов. Счетчик фотонов был синхронизован с генератором синусоидального электрического напряжения, регистрация осуществлялась в режиме стробирования с шириной окна, равной $50f$, где f — частота синусоидального напряжения.

Поскольку электроды непрозрачны, а подложка центросимметрична, то практически весь сигнал ВГ генерировался в мультиферроидной пленке.

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) представлены зависимости интенсивности сигнала ВГ от электрического поля. Они представляют собой петли нелинейно-оптического гистерезиса, наложенные на не зависящий от поля фон. Такие зависимости описываются выражением [15]

$$I^{2\omega}(E) = (E_{bg}^{2\omega})^2 + \kappa(P_0 + P(E))^2, \quad (1)$$

где $E_{bg}^{2\omega}$ — некогерентная составляющая неперекрывающейся части поля второй гармоники; $P(E)$ и P_0 — пе-

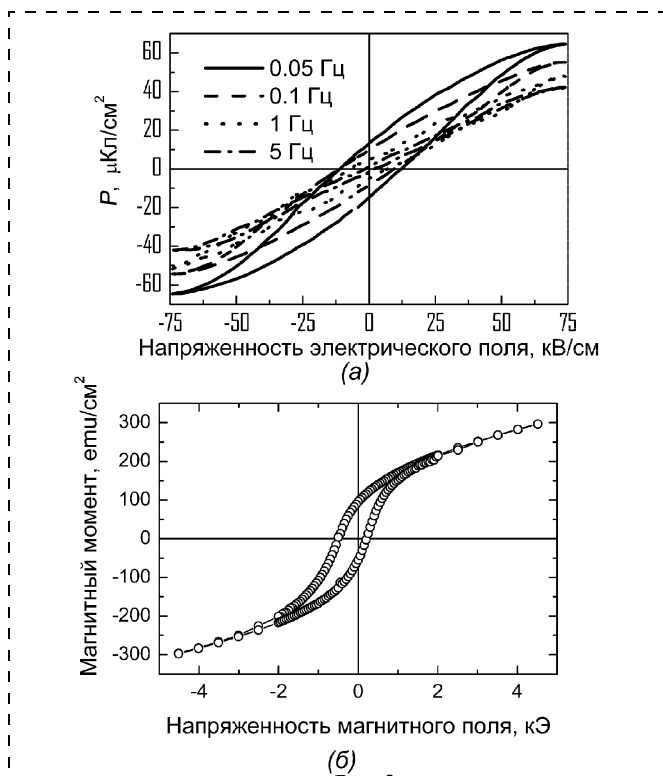


Рис. 2. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса, измеренные при различных частотах при комнатной температуре (а) и магнитного гистерезиса для продольной компоненты намагниченности, измеренные при температуре 10 К (б) (пленка NBFO-м)

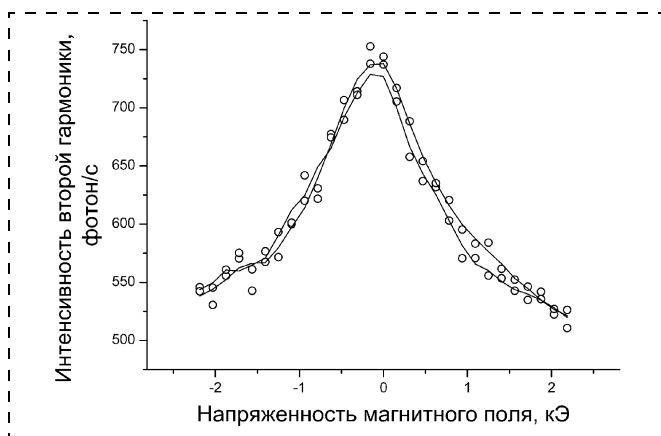


Рис. 4. Зависимость интенсивности второй гармоники от напряженности магнитного поля, измеренная при частоте 0,05 Гц при комнатной температуре для образца NBFO-м

реключаемая и непереключаемые части сегнетоэлектрической поляризации, $\aleph$ — коэффициент пропорциональности. В случае, когда $P(E) \gg P_0$, петли симметричны относительно нулевого напряжения (как, например, верхняя кривая рис. 3, а). Уменьшение переключаемой части поляризации относительно непереключаемой приводит к асимметрии петли вплоть до вырожденного "квазилинейного" типа (все кривые рисунка 3, б и нижние кривые рисунка 3, а).

Как следует из результатов наших измерений, в монокристаллической пленке доля переключаемой поляризации при низких частотах составляет до 90 %, в поликристаллической пленке эта доля существенно ниже. Ширина петель и коэрцитивные поля нелинейно-оптического гистерезиса совпадают с аналогичными параметрами, полученными электрофизическими измерениями. Уменьшение ширины петель при увеличении частоты свидетельствует об уменьшении потерь, т. е. о том, что полученные пленки удовлетворяют условиям создания высокочастотных устройств. Наличие непереключаемой поляризации (дающей вклад как в когерентную, так и в некогерентную части поля второй гармоники) свидетельствует о том, что даже в отсутствие электрического поля пленка находится частично в поляризованном состоянии.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности сигнала ГВГ от напряженности магнитного поля. Эта зависимость принципиально отличается от обычных нелинейно-оптических петель гистерезиса, связанных напрямую с намагниченностью и описываемых выражением, аналогичным (1) при замене поляризации P на намагниченность M [9]. Полученная нами четная по направлению магнитного поля зависимость может косвенно указывать на магнитоэлектрический характер магнитоэлектрического взаимодействия. А именно, наложение магнитного поля параллельно оси X приводит к увеличению числа магнитных доменов с направлением намагниченности вдоль оси X по сравнению с числом доменов, ориентированных по оси Y . Это, в свою очередь, вызывает магнитоэлектрические изменения параметров кристаллической решетки, что приводит вследствие пьезоэффекта к изменению поляризации пленки интенсивности генерируемой в ней второй гармоники. Таким образом, в наших экспериментах вто-

рая гармоника может служить мерой магнитоэлектрического взаимодействия.

В заключение перечислим основные результаты работы: методом магнетронного распыления нами получены гетероэпитаксиальные пленки феррита висмута, допированного ионами неодима, с высокими значениями сегнетоэлектрических и магнитных характеристик, особенно в монокристаллических образцах. Пленки обладают также значительным нелинейно-оптическим контрастом с высокими магнитным и электрическим контрастами. Четная квазилинейная зависимость интенсивности ВГ от напряженности магнитного поля свидетельствует о вероятном магнитоэлектрическом характере магнитоэлектрического взаимодействия. Для подтверждения данного предположения необходимы дальнейшие прямые измерения магнитоэлектрического коэффициента. Высокий контраст нелинейно-оптических характеристик и малые потери позволяют рекомендовать полученные нами монокристаллические пленки для создания на их основе нелинейно-оптических электромагнитных модуляторов.

Работа поддержана РФФИ (грант 06-02-08152), NSC-РФФИ (грант 94WFA0100098), а также Министерством образования и науки.

Список литературы

1. Baettig P., Spaldin N. A. Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization // Appl. Phys. Lett. 2005. 86. P. 012505.
2. Bea H. et al. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics // Appl. Phys. Lett. 2006. 88 P. 062502.
3. Zheng H. et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures // Science 2004. 303. P. 661—663.
4. Huang F., Li X., Lin W., Wu X., Kan Y., Zhu J. Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method // Appl. Phys. Lett. 2006. 89. P. 242914.
5. Yuan G. L., Or S. W., Chan H. L. W., Liu Z. G. Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ thin film // J. Appl. Phys. 2007. 101. P. 024106.
6. Sosnowska I., Zvezdin A. Origin of long period magnetic ordering in BiFeO₃ // J. Magn. Magn. Mat. 1995. P. 140—144, 167.
7. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J. F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A. K., Cross L. E., Viehland D. Destruction of spin cycloid in (111) c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: enhanced polarization and release of latent magnetization // Appl. Phys. Lett. 2005. 86. P. 32511.
8. Wang J. et al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures // Science. 2003. 299. P. 1719.
9. Fiebig M., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: review // J. Opt. Soc. Am. B 2005. 22. P. 96.
10. Мишина Е. Д., Шерстюк Н. Э., Воротилов К. А., Певцов Е. Ф., Сигов А. С., Расинг Т. Микроскопия второй оптической гармоники для локальной диагностики состояния поляризации в тонких пленках ЦТС // Микроэлектроника. 2001. Т. 30. № 6. С. 446—456.
11. Lofland S. E., McDonald K. F., Metting C. J., Knoesel E., Murakami M., Aronova M. A., Fujino S., Wuttig M., Takeuchi I. Epitaxy, texturing, and second-harmonic generation in BiFeO₃ thin films // Phys. Rev. 2006. B 73. P. 092408.
12. Pyatakov A. P., Zhdanov A. G., Zvezdin A. K. Second Optical Harmonic Generation as a Probe for Magnetoelectric Properties of Multiferroic BiFeO₃ // Proc. of SPIE. 2007. 6729. P. 672920.
13. Мухоморов В. М., Головкин Ю. И., Толмачев Г. Н., Машенко А. И. Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда // ЖТФ. 2000. Т. 12. С. 1235.
14. Mishina E., Zaitsev A., Ilyin N., Sherstyuk N., Sigov A., Golovko Yu., Muhortov V., Kolesnikov A., Lozovik Yu., Yemtsova M., Rasing Th. Switchable nonlinear metallo-ferroelectric photonic crystals // Appl. Phys. Lett. 2007. 91. P. 041107.
15. Mishina E. D., Sherstyuk N. E., Pevtsov E. Ph., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Moret M. P., Rossinger S. A., Larsen P. K. and Rasing Th. Local probing of the polarization state in thin PbZrTiO₃ films during polarization reversal // Appl. Phys. Lett. 2001. 78. P. 796.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

УДК 621.315.61

В. А. Васильев, Д. С. Серегин, К. А. Воротилов,
д-р техн. наук, проф.,
Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)

ГИБРИДНЫЕ ПОРИСТЫЕ СИЛИКАТНЫЕ ПЛЕНКИ С УПРАВЛЯЕМОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ

Рассмотрены процессы формирования нанопористых силикатных пленок с низким значением относительной диэлектрической проницаемости для систем многоуровневой металлизации СБИС и технологии МЭМС. Показано, что эффективным способом образования нанопористой структуры в силикатных пленках являются методы термодеструкции органического порогена и двухстадийный золь-гель синтез с изменением соотношения скоростей реакций гидролиза/поликонденсации тетраэтоксисилана.

Введение

В настоящее время наиболее эффективным способом снижения задержки сигнала в системах многоуровневой металлизации СБИС является внедрение новых изолирующих материалов с низкой, а впоследствии и ультранизкой диэлектрической проницаемостью на основе пористых пленок силикатов и силоксанов [1, 2]. Исследования в этой области ведутся также по пути использования пористых пленок в качестве жертвенных [3] и конструкционных [4] слоев для технологии микроэлектромеханических систем. Большой интерес вызывает возможность введения в упорядоченные пористые среды наночастиц различных активных материалов (магнитных, полупроводниковых, сегнетоэлектрических) для создания периодических низкоразмерных систем (например, частиц CdS в пористую силикатную матрицу, образующих трехмерные решетки квантовых точек [5]) или мезоструктурированных материалов с управляемыми оптическими свойствами [6].

В последние годы для создания высокоэффективных диэлектрических тонких пленок с пассивными и активными свойствами широко используется технологический метод химического осаждения из растворов, в основе которого лежит золь-гель процесс. Повышенный интерес к этому методу формирования слоев обусловлен возможностью создания материалов сложного химического состава и структуры, получение которых другими методами весьма за-

труднительно или практически невозможно, что особенно важно для современной технологии микро- и нанoeлектроники. Использование исходных компонентов в жидкой фазе обеспечивает возможность создания широкого спектра уникальных соединений (в том числе неорганически-органических гибридов и сложных оксидов) с точным контролем молекулярной структуры и высокой воспроизводимостью стехиометрии состава вещества, а также высокой гомогенностью, чистотой и низкой температурой формирования оксидных фаз.

Использование золь-гель процесса при получении материалов с управляемой наноструктурой позволяет создавать принципиально новые материалы с уникальными физико-химическими свойствами, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники. Особенно перспективно применение этой технологии для создания материалов с мезо- и микропористой наноструктурой (накомпозитов с управляемыми свойствами), используемых в качестве функциональных и технологических слоев в устройствах микро-, опто- и нанoeлектроники.

В настоящее время разработан ряд подходов для создания нанопористых материалов: двухстадийный золь-гель процесс [7] и метод темплатного синтеза [8]. В основе двухстадийного золь-гель процесса лежит классический золь-гель метод, основанный на протекании реакций гидролиза и поликонденсации алкоксисиланов (например тетраэтоксисилана (ТЭОС)) в условиях изменения уровня pH среды, что обеспечивает формирование пленок ксерогелей с низкой плотностью [7]. Другой способ получения пористых диэлектриков заключается в добавлении в исходный пленкообразующий (ПО) раствор органических соединений (порогенов), которые в результате термодеструкции формируют пористую структуру в диэлектрике. В качестве исходного материала (матрицы) могут быть использованы органические или неорганические полимеры [2]. Использование органических полимеров ограничено из-за их физико-механических свойств и низкой температурной стабильности, поэтому большее распространение получили неорганические полимеры [9], в частности силикаты, силсесквиоксаны и органически-неорганические гибриды на их основе (например метилсилсесквиоксаны [10], органически-модифицированные силикаты [11] и др.). В качестве порогенов могут использоваться различные органические полимеры и олигомеры, высококипящие растворители и кислоты, а также биологические молекулы [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов формирования и физические свойства нового класса материалов — наноструктурированных пористых гибридных диэлектрических

тонких пленок на основе силикатных и гибридных неорганически-органических материалов, полученных двухстадийным золь-гель синтезом и методом темплатного синтеза.

1. Образцы и методика эксперимента

1.1. Технологические методы получения силикатных пористых пленок

Метод темплатного синтеза. Получение исходных пленкообразующих (ПО) растворов метил-модифицированных силикатов (МЕМОСИЛ) проводилось путем согидролиза в смеси растворителей ТЭОС и метилтриэтоксисилана в кислой среде при протекании химических реакций гидролиза и поликонденсации [12]:

- гидролиз:
 $\text{ТЭОС: Si(OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH,}$
 $\text{R}_x\text{ТЭОС: R}_x\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_{4-x} + (4-x)\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$
 $\leftrightarrow \text{R}_x\text{Si(OH)}_{4-x} + (4-x)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH;}$
- конденсация:
 $\text{Si(OH)}_4 + \text{Si(OH)}_4 \leftrightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O,}$
 $\text{R}_x\text{Si(OH)}_{4-x} + \text{Si(OH)}_4 \leftrightarrow \text{R}_x(\text{OH})_{3-x}\text{Si-O-}$
 $\text{-Si(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O.}$

Эквивалентное содержание кремния в растворе составляло от 0,25 до 5 %; молярное соотношение компонентов $[\text{Si(OEt)}_4 + \text{MeSi(OEt)}_3]/\text{H}_2\text{O/HCl} = 1/4/0,04$; отношение числа метильных групп к числу атомов кремния, т. е. Me/Si было ~0,6. Созревание золя происходило при температуре 60 °С в течение 3 ч.

Для образования в матрице МЕМОСИЛ пористой структуры в сформированный ПО раствор в качестве порогена вводили полиэтиленгликоль (ПЭГ) с различной молярной массой — 200, 400 и 600 г/моль, после чего тщательно перемешивали растворы и выдерживали при температуре 60 °С в течение 60 мин. Содержание ПЭГ составляло 10...60 % от массы твердой фазы (в качестве структурной единицы твердой фазы принят фрагмент полимера $(\text{CH}_3)_{0,6}\text{SiO}_{1,4}$). Полученные ПО растворы до нанесения оставались прозрачными и гомогенными, в них не наблюдалось выпадения осадка.

Пленки были получены методом центрифугирования на кремниевых пластинах при частоте вращения ~2000 мин⁻¹. Нанесение осуществлялось при атмосферном давлении, в воздушной среде при температуре воздуха 20 °С. Полученные пленки первоначально сушили при 150 °С в течение 5 мин (ИК-сушка), после чего проводили термообработку при температуре от 250 до 1000 °С в течение 20 мин. Кремниевые пластины диаметром 100 мм, удельным сопротивлением 10 Ом·см, легированные бором, и кремниевые пластины диаметром 150 мм, с удельным сопротивлением 50 Ом·см, легированные фосфором, перед нанесением были очищены стандартным способом. Для проведения электрофизических измерений пленки были сформированы на кремниевых пластинах диаметром 150 мм и удельным сопротивлением 50 Ом·см. Для стабилизации границы раздела пленка — кремний на поверхности пластин предварительно был сформирован термический окисел толщиной ~28 нм.

Двухстадийный золь-гель метод. Пористые пленки были также получены методом, основанным на двухстадийном безспиртовом гидролизе ТЭОС.

На первой стадии проводили гидролиз ТЭОС в щелочной среде. ТЭОС растворяли в воде при интенсивном перемешивании в среде катализатора NH_4OH в соотношении $\text{ТЭОС/H}_2\text{O/NH}_4\text{OH} = 5/30/2$ мл. Полученный раствор термостатировался при температуре 60 °С в течение 6 ч, затем охлаждался до комнатной температуры. В условиях щелочной среды скорость реакции гидролиза меньше скорости реакции поликонденсации, что приводит к образованию полимерных частиц с малой плотностью при протекании химической реакции по схеме [13]:

- гидролиз — $\text{Si(OEt)}_4 + x\text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OEt)}_{4-x}(\text{OH})_x^-$;
- поликонденсация — $\text{Si(OEt)}_{4-x}(\text{OH})_x^- + \text{Si(OEt)}_{4-y}(\text{OH})_y^- \rightarrow (\text{OEt})_{4-y}(\text{OH})_{y-1}\text{Si-O-}$
 $\text{-Si(OEt)}_{4-x}(\text{OH})_{x-1} + \text{H}_2\text{O.}$

Для обеспечения полного гидролиза алкокси-групп в растворе на второй стадии процесса проводилось изменение значения pH раствора добавлением в него азотной кислоты. Стабилизацию свойств пленкообразующего раствора во времени осуществляли путем добавления в него некоторого количества поливинилового спирта, который препятствует взаимодействию между частицами золя.

Нанесение пленок на кремниевые подложки проводилось методом центрифугирования с частотой вращения ~2000 мин⁻¹. Полученная пленка подвергалась ИК-сушке и термическому отжигу (термообработке) в печи при последовательном повышении температуры с шагом в 100 °С от 100 до 700 °С в течение 20 мин.

1.2. Методы экспериментальных исследований

После каждого этапа технологической термообработки формируемых пленок проводились исследования их оптических и электрофизических характеристик. Исследования оптических характеристик проводились методом многоугловой эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М. Электрофизические характеристики пленок определялись по данным измерений вольт-фарадных (ВФХ) характеристик МДП-структур. Измерения проводились на измерительном комплексе производства фирмы *Materials Development Corporation (MDC)*. Комплекс состоит из ртутного зонда модели MDC 802-150 и высокоточного LCR-метра модели Agilent 4284A производства фирмы *Agilent Technologies*.

2. Результаты экспериментальных исследований пористых силикатных пленок и их обсуждение

2.1. Микроструктура и оптические свойства

В результате исследований свойств пористых пленок МЕМОСИЛ было установлено, что в зависимости от времени температурной обработки (20...60 мин) показатель преломления и толщина обрабатываемых пленок не меняются. Полученные слои были равномерными и однородными, за исключением пленок, сформированных из растворов с добавлением ПЭГ в количестве более 30 % к массе твердой фазы, в пленках наблюдалось ухудшение

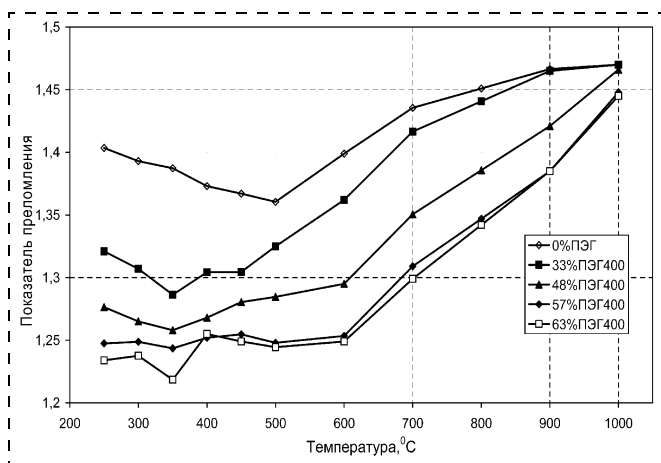


Рис. 1. Зависимость показателя преломления пленок от температуры обработки

смачивания растворами поверхности подложки и неоднородность слоев.

Исследование микроструктуры пленок проводилось на основе анализа измеренных значений показателя преломления, толщины и рассчитанных значений усадки пленок в зависимости от температуры обработки.

На рис. 1–3 показаны зависимости показателя преломления, толщины и усадки пленок МЕМОСИЛ с различным содержанием ПЭГ от температуры обработки. Как видно из рис. 1, увеличение содержания ПЭГ приводит к снижению значения показателя преломления во всем диапазоне температур обработки пленок, что при низких температурах (ниже 300 °C) обусловлено низким значением показателя преломления ПЭГ (1,12–1,25), а при более высоких температурах — образованием пор в пленках. Так, при температуре обработки 200 °C (до термодеструкции ПЭГ) показатель преломления снижается до значения 1,2. Показатель преломления пленки исходного МЕМОСИЛ (без ПЭГ) при той же температуре обработки составляет 1,4.

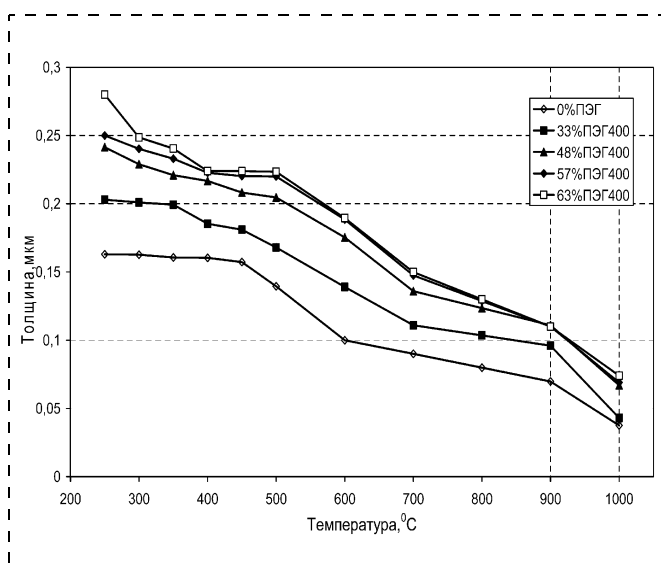


Рис. 2. Зависимость толщины пленок от температуры обработки

При увеличении температуры обработки до 250 °C для пленок с весовым процентом ПЭГ более 33 % происходит резкое возрастание показателя преломления (см. рис. 1), связанное с началом термодеструкции групп ПЭГ и усадкой 13–14% в результате поликонденсации через остаточные гидроксильные группы.

В интервале температур 250...500 °C для пленок метил-модифицированных силикатов наблюдается плавное снижение значения показателя преломления от 1,4 до 1,36, что согласуется с ранее полученными нами результатами [12, 14].

Такое поведение обусловлено процессами разложения и удаления органических групп, а при температуре 450...500 °C — термодеструкцией метильных групп в исходной матрице МЕМОСИЛ. В пленках, содержащих более 33 % ПЭГ, показатель преломления в диапазоне температур обработки $T = 250...600$ °C изменяется незначительно, сохраняя низкие значения ($n = 1,25...1,3$ на рис. 1). Это свидетельствует о сохранении низкой плотности пленок во всем указанном диапазоне температур отжига, несмотря на значительную усадку (~20 % на рис. 3).

Начиная с температуры обработки 550...600 °C, наблюдается значительное увеличение усадки пленок, которая достигает при температуре $T = 700$ °C значения 45 % (рис. 3) и сопровождается существенным увеличением показателя преломления для всех типов пленок. Наличие значительной усадки и роста показателя преломления свидетельствует о значительном увеличении плотности пленок в результате процесса вязкого синтеза. Этот процесс завершается при увеличении температуры обработки пленок до 1000 °C, о чем свидетельствует увеличение показателя преломления до значений 1,45–1,46. Такие значения показателя преломления наблюдаются для пленок, полученных из всех ПО растворов независимо от массового процента ПЭГ в исходном растворе, и соответствуют характерным значениям оксида кремния.

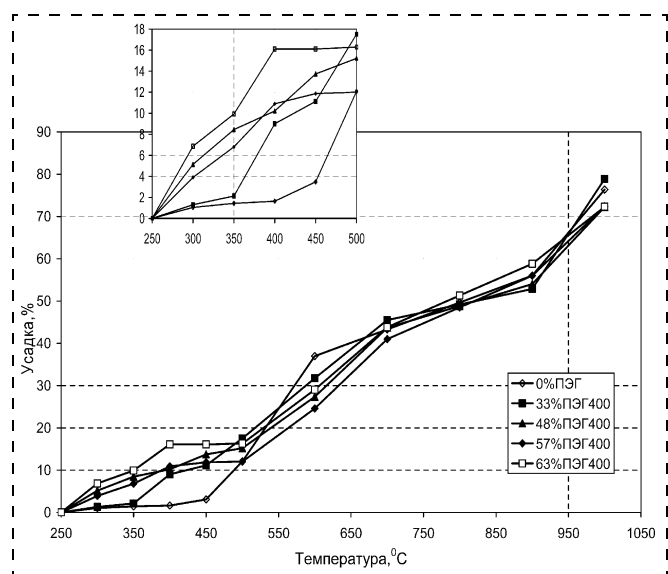


Рис. 3. Зависимость усадки пленок от температуры обработки

Таблица 1

Результаты эллипсометрических исследований пористых пленок МЕМОСИЛ (температура обработки 400 °С)

Параметр	МЕМОСИЛ (без ПЭГ)	Пористые пленки МЕМОСИЛ (30 мас. % ПЭГ)		
		ПЭГ200	ПЭГ400	ПЭГ600
Показатель преломления	1,355	1,329	1,303	1,301
Толщина, мкм	0,1	0,101	0,118	0,108
Усадка, %	4	6	10	10
Относительная пористость, %	—	6	15	20

На основе результатов исследования оптических свойств была проведена оценка изменения относительной пористости пленок с увеличением температуры обработки для пленок, полученных из растворов с различным содержанием ПЭГ. Расчет относительной пористости был выполнен в рамках модели Лоренц—Лорентца. В данной модели объемная доля пор может быть определена из следующего выражения:

$$V_f = 1 - \frac{(n_{\text{эфф}}^2 - 1)(n_{\text{матр}}^2 + 2)}{(n_{\text{матр}}^2 - 1)(n_{\text{эфф}}^2 + 2)}, \quad (1)$$

где $n_{\text{эфф}}$ — показатель преломления пористой пленки; $n_{\text{матр}}$ — показатель преломления пленки МЕМОСИЛ, полученной из ПО растворов, не содержащих ПЭГ; V_f — относительная объемная доля пор в пленке. Исходя из этой модели была рассчитана пористость, вносимая в структуру пленок в результате термодеструкции ПЭГ в процессе термообработки. В табл. 1 приведены значения показателя преломления, относительной пористости и толщины пленок МЕМОСИЛ, обработанных при температуре 400 °С при концентрации ПЭГ в ПО растворе 0 и 30 мас. %.

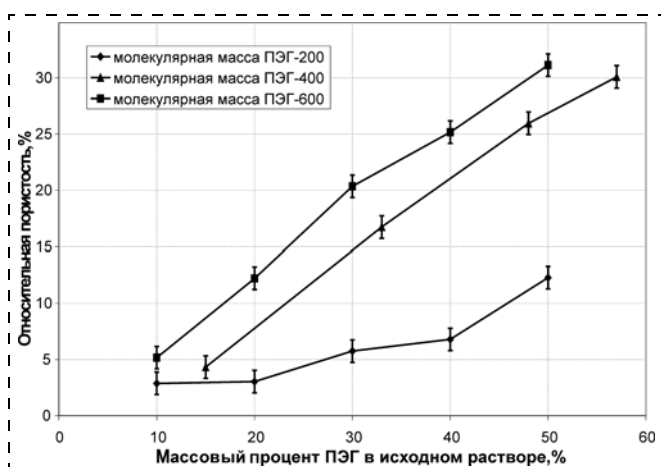


Рис. 4. Зависимость относительной пористости пленок от различного содержания ПЭГ с относительными молекулярными массами 200, 400, 600 (при температуре обработки пленок $T = 400$ °С)

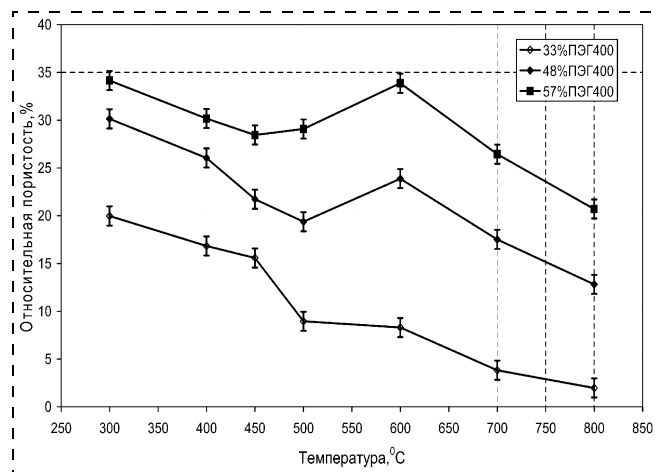


Рис. 5. Зависимость относительной пористости от температуры обработки для пленок, полученных из растворов с различным массовым процентным содержанием ПЭГ 400: 33; 48; 57 %

На рис. 4 приведена зависимость относительной пористости пленок от массового содержания ПЭГ с относительной молекулярной массой 200, 400, 600 при температуре обработки пленок 400 °С. На рис. 5 показана зависимость относительной пористости от температуры обработки для пленок, полученных из растворов с различным содержанием ПЭГ и относительной молекулярной массой 400. Из рис. 4 и 5 видно, что увеличение массового процента ПЭГ в исходном растворе приводит к увеличению значения относительной пористости в пленках (~30 % при $T = 400$ °С) и остается неизменным в достаточно большом температурном интервале (до 600 °С включительно). Увеличение молекулярной массы ПЭГ (при одинаковых значениях массового процента) приводит к снижению плотности, что позволяет получить пленки с большими значениями относительной пористости при достаточно малом количестве "порогена".

На рис. 6 показаны зависимости толщины и показателя преломления пленок от массового процента атомов Si в ПО растворе без ПЭГ и с 55 мас. %

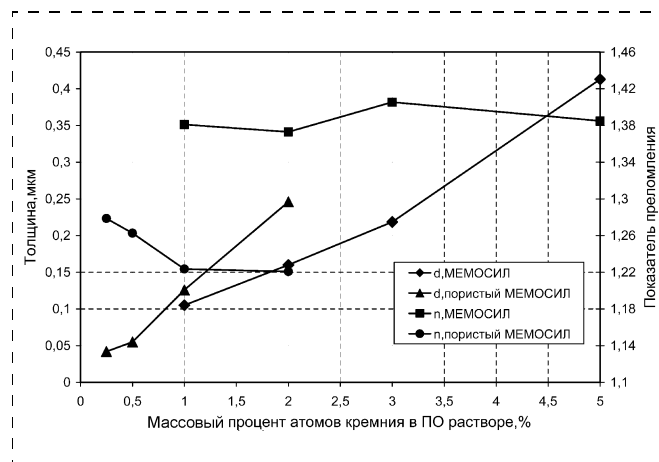


Рис. 6. Зависимости толщины и показателя преломления пленок от массового процента атомов Si в исходном растворе (ПЭГ 400, массовый процент ПЭГ — 55 %, температура обработки пленок $T = 400$ °С)

Таблица 2

Результаты эллипсометрических исследований пористой пленки диоксида кремния, полученной двухстадийным золь — гель методом

Температура обжига, °С	Толщина пленки, мм	Показатель преломления	Усадка пленки от 150 °С, %	Относительная пористость, %
150	0,56	1,275	0	—
300	0,54	1,3	4	—
400	0,53	1,29	5	34
500	0,52	1,29	7	34
600	0,52	1,28	7	36
700	0,515	1,285	8	35

ПЭГ 400 при температуре обработки 400 °С. Из рисунка видно, что при значениях толщины пленок менее 0,10–0,12 мкм происходит увеличение значений показателя преломления, что говорит о влиянии толщины пленок на их микроструктуру.

Таким образом, методом химического осаждения из растворов, в результате термодеструкции молекул ПЭГ в матрице МЕМОСИЛ получены пленки толщиной 40...400 нм с относительной пористостью 10...35 %. Усадка пленок в диапазоне температур 200...400 °С не превышает 16 %, а показатель преломления снижается до значения ~1,22.

В табл. 2 приведены значения толщины, показателя преломления, усадки и относительной пористости пленки, полученной двухстадийным золь-гель методом при различных температурах термообработки. Показатель преломления пленки составлял $n = 1,28$ и практически не изменялся в процессе дальнейшего отжига до $T = 700$ °С (в силикатных пленках, сформированных традиционным методом $n = 1,44$). Относительная пористость полученной пленки была рассчитана в рамках модели Лоренц—Лорентца (1), где в качестве показателя преломления $n_{\text{матр}}$ использовалось значение показателя преломления пленок, термообработанных при температуре 900 °С ($n = 1,458$) [14]. Для пленки, обработанной при температуре 400 °С ($n = 1,28$), объемная доля пор составила ~36 %.

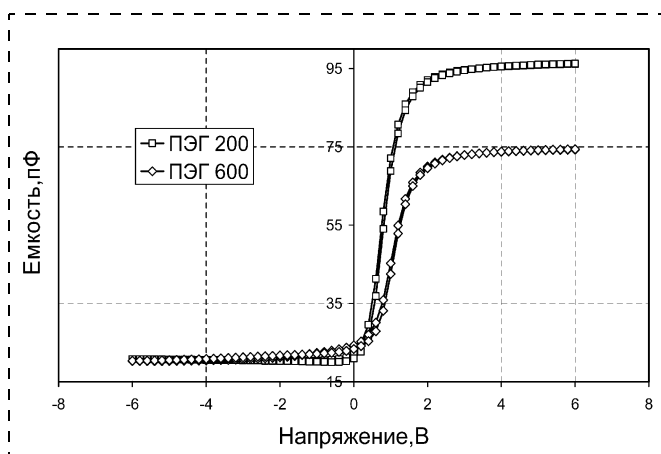


Рис. 7. ВФХ образцов, полученных из пленкообразующих растворов с добавлением ПЭГ с молярной массой 200 и 600 г/моль ($T = 400$ °С)

2.2. Электрофизические свойства

На рис. 7 приведены типичные ВФХ для образцов, полученных из ПО растворов с добавлением ПЭГ с молярной массой 200 и 600 г/моль, обработанных при температуре 400 °С. Измерения проводились в нескольких точках после термообработки образцов при температуре 250, 300, 350 и 400 °С. Для расчета диэлектрической проницаемости использовались усредненные значения емкости с учетом емкости термического окисла.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры обработки для образцов, полученных из ПО растворов с добавлением ПЭГ с различной молярной массой, представлена на рис. 8. Из рисунка видно, что при увеличении температуры обработки происходит снижение диэлектрической проницаемости пленок (до 2,4 для пленок, полученных из ПО с ПЭГ 600 при 400 °С), связанное с термодеструкцией ПЭГ и образованием пор в структуре пленок в процессе термообработки.

В результате исследований было установлено, что в пленках, полученных из ПО растворов с добавлением ПЭГ, при увеличении температуры обработки более 300 °С происходит уменьшение диэлектрической проницаемости по сравнению с пленками из ПО растворов, не содержащих ПЭГ. Увеличение молярной массы ПЭГ до 600 г/моль (при концентрации ~30 мас. %) практически не влияет на значение диэлектрической проницаемости, и при температуре обработки пленок 400 °С лежит в диапазоне 2,4...2,6.

Исходя из значений напряжения смещения плоских зон, был рассчитан эффективный поверхностный заряд в диэлектрике. В табл. 3 представлены значения относительной диэлектрической проницаемости, эффективного поверхностного заряда и его поверхностной плотности для образцов, обработанных при температуре 400 °С. Как видно из таблицы, значения эффективного поверхностного заряда для структур Si—SiO₂ — пористая пленка МЕМОСИЛ не значительно превышают значения эффективного поверхностного заряда в исходных структурах термического окисла.

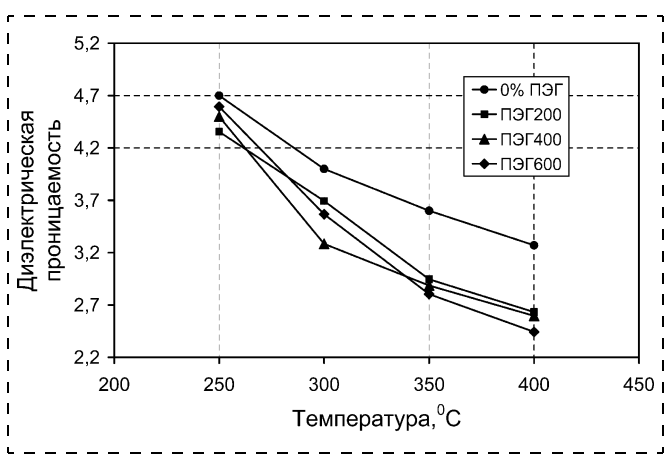


Рис. 8. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости от температуры обработки для образцов, полученных из ПО растворов с добавлением ПЭГ с различной относительной молярной массой

Таблица 3
Результаты электрофизических исследований пористых пленок
МЕМОСИЛ (температура обработки 400 °С)

Параметры	SiO ₂	МЕМОСИЛ (без ПЭГ)	Пористые пленки МЕМОСИЛ (30 мас. % ПЭГ)		
			ПЭГ 200	ПЭГ 400	ПЭГ 600
Относительная диэлектрическая проницаемость	4	3,2	2,6	2,6	2,4
Эффективный за- ряд, 10 ⁻⁸ [Кл/см ²]	-1,3	3	-1,5	-2,4	-1,8
Поверхностная плотность эффек- тивного заряда, 10 ¹¹ [см ⁻²]	0,8	1,9	0,9	1,5	1,1

Также на основе анализа ВФХ МДП-структуры было определено значение относительной диэлектрической проницаемости пористой пленки, полученной двухстадийным золь-гель методом, которое составило $\varepsilon = 2,3$.

Заключение

Методом темплатного синтеза в пленках метил-модифицированных силикатов сформирована пористая структура, которая определяется процессами термодеструкции молекул ПЭГ. Методом многоугловой эллипсометрии исследовано влияние состава исходного ПО раствора и температуры обработки на толщину, усадку и показатель преломления пленок. Установлено, что толщина пленок увеличивается с 160 до 220 нм с увеличением содержания ПЭГ 400 от 0 до 60 мас. %, а значение показателя преломления уменьшается с увеличением содержания ПЭГ от 1,37 (МЕМОСИЛ без добавления ПЭГ, $T = 400$ °С, 20 мин) до 1,25 (60 мас. % ПЭГ 400, $T = 400$ °С, 20 мин). Увеличение молекулярной массы ПЭГ приводит к снижению показателя преломления и увеличению относительной пористости слоев. Определено, что оптимальным процессом получения пористых силикатных пленок является добавление в ПО раствор ПЭГ 600 с концентрацией 30 мас. %. Значение показателя преломления полученных пленок составляет $n = 1,3$, расчетная пористость 20%, усадка ($T = 250...400$ °С) не превышает 10 %.

Введение в исходный ПО раствор порогена приводит к снижению относительной диэлектрической проницаемости от $\varepsilon = 3,2$ (МЕМОСИЛ без добавления ПЭГ, $T = 400$ °С) до $\varepsilon = 2,4$ (30 мас. % ПЭГ 600, $T = 400$ °С, 20 мин). Пористый диэлектрик в исследуемой МДП-структуре существенно не изменяет зарядовые характеристики границы раздела диэлектрик—полупроводник.

Двухстадийным золь-гель методом сформированы пористые пленки диоксида кремния, сохраняющие свою пористую структуру до $T = 700$ °С. Пока-

затель преломления таких пленок при 400 °С составляет $\sim 1,29$, расчетное значение объема пор ~ 36 %, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 2,3$.

Разработанные методы создания нанопористых слоев перспективны для формирования изолирующих слоев в системах многоуровневой металлизации СБИС, а также конструкционных и жертвенных слоев в технологии МЭМС.

Работа выполнена при поддержке гранта аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006—2008 гг.)", подраздел: № 2.1.2. и грантов РФФИ: 07-02-12259-офи и 07-02-13661-офи_ц.

Список литературы

1. Baklanov M. R., Maex K. Porous low dielectric constant materials for microelectronics // Phil. Trans. R. Soc. A — 2006. V. 364. N 1838. P. 201—215.
2. Maex K., Baklanov M., Shamirayan D., Yascopi F., Brongersma S., Yanovitskaya Z. Low dielectric constant materials for microelectronics // Applied Physics. 2003. V. 93. N 11. P. 8793—8841.
3. Paik J., Fan S., Chang H., Kim C., Wu M. C., Dunn B. Development of spin coated mesoporous oxide films for MEMS structures // Electroceramics. 2004. V. 13. N 1—3. P. 423—428.
4. Yokokawa R., Paik J., Dunn B., Kitazawa N., Kotera H., Kim C. Mechanical properties of aerogel-like thin films used for MEMS // Micromech. Microeng. 2004. V. 14. N 5. P. 681—686.
5. Gacoin T., Besson S., Boilot J. P. Organized mesoporous silica films as templates for the elaboration of organized nanoparticle networks // Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. N 13. P. 85—95.
6. Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites // Adv. Mater. 2003. V. 15. N 23. P. 1969—1994.
7. Brinker C., Raman N., Logan M., Sehgal R., Assink R.-A., Hua D.-W., Ward T. Structure — property relationships in thin films and membranes // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1995. V. 4. N 2. P. 117—133.
8. Ree M., Yoon J., Heo K. Imprinting well-controlled closed-nanopores in spin-on polymeric dielectric thin films // Materials Chemistry. 2006. V. 16. N 7. P. 685—697.
9. Abe Y., Gunji T. Oligo- and polysiloxanes // Progress in polymer science. 2004. V. 29. N 3. P. 149—182.
10. Ciaramella F., Jousseume V. et al. Crosslinking impact of mesoporous MSQ films used in microelectronic interconnections on mechanical properties // Thin Solid Films. 2006. V. 495. P. 124—129.
11. Ou D., Chevalier P. et al. Preparation of microporous ORMOSILs by thermal degradation of organically modified siloxane resin // Sol-Gel Science and Technology. 2003. V. 26. N 1—3. P. 407—412.
12. Vorotilov K. A., Vasiljev V. A., Sobolevsky M. V., Sigov A. S. Thin ORMOSIL films with different organics // Sol-Gel Science and Technology. 1998. V. 13. N 1—3. P. 467—472.
13. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. — N. Y.: Academic Press. — 1990. — 666 p.
14. Васильев В. А., Кошелев Ю. Н., Воротилов К. А. Исследование процесса формирования пористых пленок метил-модифицированных силикатов // Материалы Международной НТК "ПЛЕНКИ—2005". М.: Изд. МИРЭА, 2005. Ч. 2. С. 33—38.

Э. В. Петрович, Ю. В. Кабиров, канд. физ.-мат. наук,
Н. Б. Кофанова, канд. физ.-мат. наук, доц.,
Б. М. Редичкин, М. Ф. Куприянов, д-р физ.-мат.
наук, проф.,

Федеральное государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Южный федеральный университет"

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЦТС

В составах системы твердых растворов $0,9\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ с $x = 0,416; 0,427; 0,455; 0,466; 0,500$, относящихся к области морфотропного перехода (ОМП), изучены температурные изменения структур и зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и $\tan \delta$. Обнаружено, что фазовые состояния составов сильно изменяются в процессе приготовления керамики, что отражает влияние дефектов. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов выявил, что сегнетоэлектрические фазовые переходы в кубическую фазу являются переходами первого рода со слабым их размытием, обусловленным дефектами. Константы закона Кюри—Вейсса T_0 и C_w монотонно изменяются с изменением концентрации Ti в ОМП.

Введение

Особенности структурных состояний в областях морфотропных фазовых переходов (ОМП) системы твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) и многокомпонентных твердых растворов на ее основе являются предметом разносторонних исследований, начиная с 50-х годов прошлого века, благодаря проявлению в составах, принадлежащих ОМП, экстремальности большинства электрофизических свойств [1]. Однако наряду с ранее известными проблемами выяснения закономерностей взаимосвязи структурных состояний и физических свойств таких материалов возникают новые в связи с современным этапом развития новых технологий, а также с развитием аппаратных и методических возможностей получения и обработки экспериментальных данных. В частности, в последние два десятилетия для создания однородных материалов активно применяется метод золь-гель синтеза [2].

Использование синхротронного излучения и компьютерных программ обработки рентгенодифракционных данных существенно повысило возможности прецизионной структурной характеристики сегнетоэлектрических материалов, принадлежащих ОМП [3, 4].

Анализ результатов многочисленных исследований составов твердых растворов типа ЦТС, принадлежащих ОМП, показывает, что концентрационная протяженность ОМП существенно варьируется как в зависимости от условий приготовления, так и в результате последующей после синтеза обработки образцов (спекания, поляризации, давления т. д.).

Хорошо известно [5, 6], что реальным структурным состоянием сегнетоэлектриков, определяемым видами и концентрациями дефектов, соответствуют

довольно широкие вариации спонтанной деформации и связанной с ней спонтанной поляризации. В последние годы в связи с возрастающим интересом к наноструктурированным сегнетоэлектрическим материалам специально изучаются нанокристаллические сегнетоэлектрики [7], в которых роль дефектов играют поверхности малых кристаллитов.

Вполне очевидно, что при любых способах приготовления сегнетоэлектрических материалов равновесные состояния практически не достигаются. В результате составы в ОМП являются неоднородными (в ОМП систем на основе ЦТС сосуществуют тетрагональная (T) и ромбоэдрическая (R) фазы), а эти отдельные сегнетоэлектрические фазы характеризуются спектром состояний, зависящим от концентрации компонентов твердых растворов. Кроме того, при охлаждении образцов после высокотемпературного синтеза (в кубической параэлектрической фазе) сегнетоэлектрические фазы могут взаимно индуцировать друг друга за счет возникающих спонтанных деформаций в зависимости от системы локальных механических состояний. Применение специальной химической технологии приготовления составов системы ЦТС [8] позволило получить лишь один состав, в котором сосуществовали T - и R -фазы. Неустойчивость структурных состояний фаз в окрестности ОМП проявляется также в том, что при поляризации образцов за счет доменных переключений могут происходить изменения сегнетоэлектрических фаз: их структурных параметров и концентраций.

Неравновесность структурных состояний T - и R -фаз в ОМП, которая проявляется в распределениях кристаллитов со слабо различающимися параметрами структуры, принято характеризовать некоторыми средними параметрами структуры данных фаз, заменяя малые вариации параметров ячеек, определяющие уширение дифракционных отражений, эффектами микродеформаций и уменьшением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР).

По нашему мнению, описание полнопрофильных дифракционных картин составов, принадлежащих ОМП системы ЦТС, приведенное в [9], базируется на представлении об одной гипотетической средней моноклинной фазе, игнорируя отмеченные выше неравновесности структурных состояний кристаллитов. Близость описаний дифракционных профилей составов, принадлежащих ОМП, как с традиционной моделью сосуществования T - и R -фаз, так и с моделью моноклинной фазы не дает однозначного решения в пользу одной или другой модели (R_p -факторы недостоверности структуры практически не различаются).

Практический интерес к применению высокоэффективных сегнетоэлектрических материалов, принадлежащих ОМП системы ЦТС, обусловил создание многочисленных составов многокомпонентных твердых растворов на ее основе [10]. Использование многокомпонентных твердых растворов, во-первых, как правило, расширяет ОМП, что обеспечивает снижение требований к допускаемым вариациям условий приготовления образцов, и, во-вторых, приводит к снижению температур синтеза (за счет ускорения диффузии) и спекания керамики (за счет увеличения скорости спекания).

Для выяснения взаимосвязей структурных состояний и их изменений при температурных фазовых переходах в настоящей работе проведено сравнительное изучение структурных фазовых переходов в составах тройной системы твердых растворов $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3\text{—PbCd}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$, относящихся к ОМП, как после их синтеза, так и после спекания керамических образцов. В керамических неполяризованных образцах изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенсов углов диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в режимах нагрева и охлаждения.

Эксперимент

Образцы синтезированы по обычной твердофазной технологии из стехиометрических смесей оксидов: PbO , TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , CdO . Температура синтеза 850°C (3 ч). Керамические образцы получены в виде дисков с параметрами ($S = 10$ мм, $h = 1$ мм) при температуре 1100°C (4 ч). Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М ($U = 35$ кВ, $I = 22$ мА) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в температурном интервале от комнатной до 250°C . Рентгенограммы записаны в интервале углов от $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 1 с. Полученный массив данных автоматически записывался в определенный файл компьютера через специальный блок (адаптер).

Полученные профили обрабатывались с помощью компьютерной программы PowderCell 2.3. При этом определялись: симметрия существующих фаз, концентрации фаз, параметры ячеек, координаты атомов, заселенность атомных позиций и параметры Дебая—Валлера.

Измерения диэлектрических характеристик керамических образцов проводились на измерителе Е-7-20 на частотах $f = 0,025; 0,06; 0,1; 0,5; 1; 10; 50; 100; 500; 1000$ кГц. Была измерена емкость керамических образцов в режимах нагревания и охлаждения (температурный шаг $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ с выдержкой в каждой точке 5 мин). По экспериментальным данным определялись диэлектрические проницаемости и тангенсы углов диэлектрических потерь.

Результаты

В табл. 1 приведены структурные параметры порошковых и керамических образцов при комнатной температуре изученных составов твердых растворов из ОМП системы $0,9\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ с $x = 0,416; 0,427; 0,455; 0,466; 0,500$. Можно видеть, что концентрационная зависимость линейных параметров ячеек с R -фазой (a_R) порошкового образца с увеличением x достаточно монотонная: a_R уменьшается с увеличением x . Этот факт свидетельствует о том, что имеет место образование непрерывных твердых растворов. Для тетрагональных фаз данных составов зависимости $a_T(x)$ и $c_T(x)$ в значительной степени не монотонны. Это является отражением того, что тетрагональные фазы синтезированных образцов неравновесны, так как на значения спонтанной поляризации (а следовательно, и спонтанной

Таблица 1

Структурные характеристики порошковых (после синтеза) и керамических (после спекания) образцов составов $0,9\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,416, 0,427, 0,455, 0,466, 0,500$) при комнатной температуре

Состав	Тетрагональная фаза		Ромбоэдрическая фаза	
	$a_T, \text{\AA}$	$c_T, \text{\AA}$	$a_R, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$
$0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	4,016 (1)* —	4,132 (1) —	4,082 (1) 4,080	89,71 89,84
$0,9\text{PbZr}_{0,573}\text{Ti}_{0,427}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	4,026* 4,062**	4,136 4,127	4,079 4,090	89,86 89,92
$0,9\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	4,025* 4,048**	4,099 4,103	4,080 4,072	89,71 89,68
$0,9\text{PbZr}_{0,534}\text{Ti}_{0,466}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	4,020* 4,035**	4,125 4,131	4,069 4,073	89,87 89,82
$0,9\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3\text{—}0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	4,000* 4,023**	4,118 4,124	4,051 4,060	89,98 89,87

* — для порошкового образца, ** — для керамического образца.

деформации) оказывают влияние различного рода дефекты. Поэтому можно считать, что параметры ячеек тетрагональной фазы наиболее чувствительны к дефектам, а линейные параметры ячеек ромбоэдрической фазы слабо чувствительны к дефектам.

В керамических образцах зависимость $a_R(x)$ в целом показывает уменьшение a_R с увеличением x (за исключением для состава с $x = 0,427$). В тетрагональных фазах $a_T(x)$ как для порошковых, так и для керамических образцов характеризуется монотонным уменьшением a_T с увеличением x , а $c_T(x)$ имеет значительный разброс, в основном за счет флуктуации спонтанной поляризации. Отметим, что лишь керамический образец состава с $x = 0,416$ при комнатной температуре является однофазным (ромбоэдрическая фаза), что свидетельствует о "сужении" ОМП со стороны R -фазы. В керамических образцах с $x > 0,416$ концентрация T -фазы увеличивается с увеличением x до $x_T = 90\%$ ($x_R = 10\%$). В порошковых образцах отсутствует какая-либо явная зависимость $x_T(x_R)$ от x .

В табл. 2—6 приведены структурные параметры T - и R -фаз порошковых и керамических образцов изученных составов при разных температурах.

Можно видеть, что с повышением температуры спонтанная деформация закономерно уменьшается. В порошковом образце с $x = 0,416$ при $T > 150^\circ\text{C}$ появляется дополнительная кубическая фаза, а тетрагональная исчезает при $T > 180^\circ\text{C}$.

В керамическом образце R -фаза исчезает при $T > 220^\circ\text{C}$, а T -фаза обнаруживается при $T \geq 100^\circ\text{C}$ и существует во всем интервале измерений ($20 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$).

В порошковом образце с $x = 0,427$ дополнительная кубическая фаза обнаруживается при температуре $T > 120^\circ\text{C}$, а тетрагональная фаза исчезает при температуре $T > 180^\circ\text{C}$. Керамический обра-

зец при комнатной температуре является двухфазным, ромбоэдрическая фаза исчезает при $T > 220$ °С, а тетрагональная фаза существует во всем интервале измерений.

Для порошкового образца с $x = 0,455$ кубическая фаза появляется при $T > 120$ °С, тетрагональная фаза исчезает при $T > 180$ °С. Керамический образец при комнатной температуре является двухфазным и с повышением температуры ромбоэдрическая фаза не обнаруживается.

В порошковых образцах с $x = 0,466$ и $x = 0,500$ при комнатной температуре сосуществуют три фазы: тетрагональная, ромбоэдрическая и кубическая. Тетрагональная фаза образца с $x = 0,466$ исчезает при температуре $T > 180$ °С, а в образце с $x = 0,500$ она исчезает при $T > 210$ °С. Керамические образцы ($x = 0,466$, $x = 0,500$) являются двухфазными. Ромбоэдрическая фаза в образце с $x = 0,466$ перестает существовать при $T > 100$ °С, а в образце с $x = 0,500$ при температуре выше комнатной она не обнаруживается.

Таблица 2

Структурные параметры порошкового (после синтеза) и керамического (после спекания) образцов $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$

Образец	T , °С	Тетрагональная фаза (P4mm)				Ромбоэдрическая фаза (R3m)			Кубическая фаза (Pm3m)
		a_T , Å	c_T , Å	δ	$\langle a \rangle$	a_R , Å	α , °	δ	
Порошковый	Комн.	4,016	4,132	0,029	4,054	4,082	89,71	0,005	—
	60	4,019	4,124	0,026	4,054	4,079	89,70	0,005	—
	90	4,024	4,115	0,023	4,054	4,080	89,72	0,005	—
	120	4,019	4,115	0,024	4,051	4,073	89,73	0,005	—
	150	4,044	4,082	0,009	4,057	—	—	—	4,079
	180	4,054	4,085	0,007	4,064	—	—	—	4,084
	210	—	—	—	—	4,079	89,74	0,005	4,108
	240	—	—	—	—	4,073	89,74	0,005	4,101
	270	—	—	—	—	4,071	89,77	0,004	4,093
	300	—	—	—	—	4,070	89,69	0,005	4,101
	340	—	—	—	—	4,077	89,74	0,005	4,122
	370	—	—	—	—	4,067	89,73	0,005	4,108
	400	—	—	—	—	4,078	89,74	0,005	4,139
	500	—	—	—	—	4,073	89,73	0,005	4,105
Керамический	Комн.	—	—	—	—	4,080	89,84	0,003	—
	100	4,054	4,098	0,011	4,069	4,079	89,77	0,004	—
	150	4,056	4,094	0,009	4,069	4,081	89,77	0,004	—
	180	4,056	4,090	0,008	4,067	4,078	89,76	0,004	—
	200	4,071	4,088	0,004	4,077	4,081	89,79	0,004	—
	220	4,077	4,093	0,004	4,082	4,077	89,80	0,003	—
	250	4,078	4,093	0,004	4,083	—	—	—	—

Таблица 3

Структурные параметры порошкового (после синтеза) и керамического (после спекания) образцов $0,9\text{PbZr}_{0,573}\text{Ti}_{0,427}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$

Образец	T , °С	Тетрагональная фаза (P4mm)				Ромбоэдрическая фаза (R3m)			Кубическая фаза (Pm3m)
		a_T , Å	c_T , Å	δ	$\langle a \rangle$	a_R , Å	α , °	δ	
Порошковый	Комн.	4,026	4,136	0,027	4,06	4,079	89,86	0,002	—
	60	4,0122	4,120	0,024	4,05	4,073	89,77	0,004	—
	90	4,033	4,106	0,018	4,05	4,073	89,83	0,003	—
	120	4,059	4,090	0,008	4,06	—	—	—	4,096
	150	4,026	4,095	0,017	4,04	—	—	—	4,070
	180	4,043	4,086	0,011	4,05	—	—	—	4,078
	210	—	—	—	—	4,057	89,87	0,002	4,080
	240	—	—	—	—	4,075	89,91	0,002	4,095
	270	—	—	—	—	4,070	89,89	0,002	4,091
	300	—	—	—	—	4,074	89,91	0,002	4,099
	340	—	—	—	—	4,081	89,86	0,002	4,127
	370	—	—	—	—	4,077	89,83	0,003	4,095
	400	—	—	—	—	4,073	89,86	0,002	4,126
	500	—	—	—	—	4,085	89,87	0,002	4,140
Керамический	Комн.	4,062	4,127	0,016	4,08	4,090	89,92	0,001	—
	100	4,054	4,114	0,015	4,07	4,081	89,83	0,003	—
	150	4,060	4,112	0,013	4,07	4,089	89,83	0,003	—
	180	4,061	4,106	0,011	4,07	4,091	89,78	0,004	—
	200	4,058	4,091	0,008	4,06	4,089	89,65	0,006	—
	220	4,061	4,090	0,007	4,07	4,110	88,81	0,021	—
	250	4,069	4,087	0,004	4,07	—	—	—	—

На рис. 1 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры, определенные на частотах 0,025 кГц (min) и 1 МГц (max) для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{P}_3-0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$. Как видно на рисунке, с увеличением частоты наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, но без смещения пика, характерного для сегнетоэлектриков-релаксоров.

На рис. 2 представлена зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры на частотах 0,025 кГц и 1 МГц для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3-0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$.

На рис. 3 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при нагревании и охлаждении, определенной на частоте 1 кГц для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3-0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$. Можно видеть, что наблюдается температурный гистерезис значений диэлектрической проницаемости при нагревании и охлаждении, разница составляет 24 °С. Подобный температурный гистерезис наблюдается во всех образцах.

Таблица 4
Структурные параметры порошкового (после синтеза) и керамического (после спекания) образцов $0,9\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$

Образец	T, °C	Тетрагональная фаза (P4mm)				Ромбоэдрическая фаза (R3m)			Кубическая фаза (Pm3m)
		a_T , Å	c_T , Å	δ	$\langle a \rangle$	a_R , Å	α , °	δ	
Порошковый	Комн.	4,025	4,099	0,018	4,05	4,080	89,71	0,005	—
	60	4,036	4,111	0,019	4,06	4,088	89,64	0,006	—
	90	4,046	4,112	0,016	4,06	4,067	89,96	0,001	—
	120	4,027	4,076	0,012	4,04	—	—	—	4,071
	150	4,026	4,077	0,013	4,04	—	—	—	4,065
	180	—	—	—	—	—	—	—	4,098
	210	—	—	—	—	4,057	89,73	0,005	4,084
	240	—	—	—	—	4,066	89,73	0,005	4,108
	270	—	—	—	—	4,068	89,81	0,003	4,122
	300	—	—	—	—	4,072	89,75	0,004	4,142
	340	—	—	—	—	4,068	89,72	0,005	4,135
	370	—	—	—	—	4,071	89,73	0,005	4,120
	400	—	—	—	—	4,068	89,74	0,005	4,118
	500	—	—	—	—	4,075	89,73	0,005	4,144
Керамический	Комн.	4,048	4,103	0,014	4,06	4,0715	89,68	0,006	—
	100	4,055	4,103	0,012	4,07	—	—	—	—
	150	4,056	4,095	0,010	4,06	—	—	—	—
	180	4,063	4,107	0,011	4,07	—	—	—	—
	200	4,067	4,106	0,010	4,08	—	—	—	—
	220	4,064	4,095	0,008	4,07	—	—	—	—
	250	4,073	4,087	0,003	4,07	—	—	—	—

Таблица 5
Структурные параметры порошкового (после синтеза) и керамического (после спекания) образцов $0,9\text{PbZr}_{0,534}\text{Ti}_{0,466}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$

Образец	T, °C	Тетрагональная фаза (P4mm)				Ромбоэдрическая фаза (R3m)			Кубическая фаза (Pm3m)
		a_T , Å	c_T , Å	δ	$\langle a \rangle$	a_R , Å	α , °	δ	
Порошковый	Комн.	4,020	4,125	0,026	4,055	4,069	89,87	0,002	4,098
	60	4,006	4,123	0,029	4,045	4,068	89,99	0,0002	4,120
	90	4,021	4,123	0,025	4,055	4,078	89,85	0,003	—
	120	4,059	4,090	0,008	4,069	—	—	—	4,096
	150	4,026	4,095	0,017	4,049	—	—	—	4,070
	180	4,043	4,086	0,011	4,057	—	—	—	4,078
	210	—	—	—	—	4,057	89,86	0,002	4,080
	240	—	—	—	—	4,075	89,92	0,001	4,095
	270	—	—	—	—	4,070	89,84	0,003	4,091
	300	—	—	—	—	4,074	89,86	0,002	4,099
	340	—	—	—	—	4,081	89,83	0,003	4,127
	370	—	—	—	—	4,077	89,89	0,002	4,095
	400	—	—	—	—	4,073	89,82	0,003	4,126
	500	—	—	—	—	4,085	89,83	0,003	4,140
Керамический	Комн.	4,035	4,131	0,024	4,067	4,073	89,82	0,003	—
	100	4,043	4,114	0,018	4,067	4,082	89,9	0,002	—
	150	4,054	4,114	0,015	4,074	—	—	—	—
	180	4,053	4,103	0,012	4,070	—	—	—	—
	200	4,062	4,104	0,010	4,076	—	—	—	—
	220	4,054	4,092	0,009	4,067	—	—	—	—
	250	4,058	4,085	0,007	4,067	—	—	—	—

Таблица 6

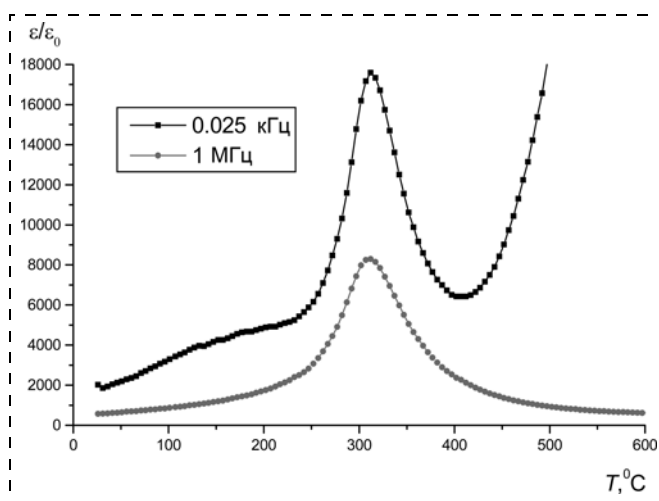
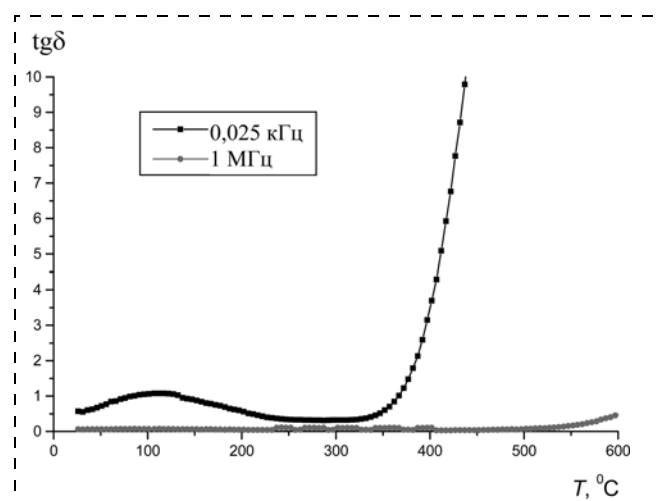
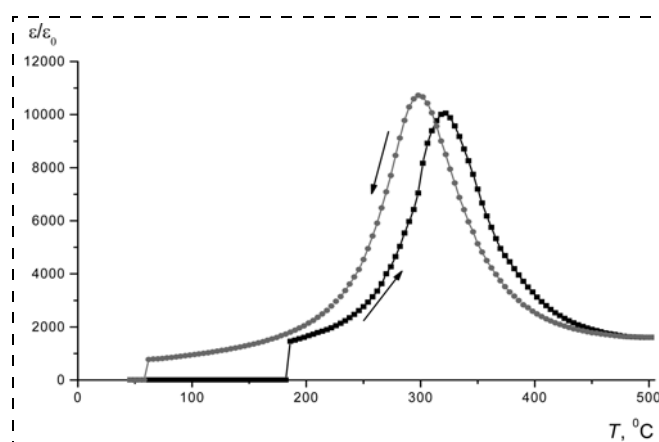
Структурные параметры порошкового (после синтеза) и керамического (после спекания) образцов $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	Тетрагональная фаза (P4mm)				Ромбоэдрическая фаза (R3m)			Кубическая фаза (Pm3m)
		$a_T, \text{\AA}$	$c_T, \text{\AA}$	δ	$\langle a \rangle$	$a_R, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	δ	
Порошковый	Комн.	4,000	4,118	0,030	4,03	4,051	89,98	0,0003	4,090
	60	4,001	4,112	0,028	4,03	4,055	89,85	0,003	4,093
	90	4,022	4,115	0,023	4,05	4,081	89,53	0,008	—
	120	4,036	4,087	0,013	4,05	4,091	89,40	0,010	—
	150	4,039	4,084	0,011	4,05	—	—	—	4,089
	180	4,037	4,074	0,009	4,04	—	—	—	4,093
	210	4,056	4,095	0,010	4,06	—	—	—	4,124
	240	—	—	—	—	4,051	89,84	0,003	4,120
	270	—	—	—	—	4,062	89,77	0,004	4,136
	300	—	—	—	—	4,061	89,78	0,004	4,134
	340	—	—	—	—	4,062	89,70	0,005	4,133
	370	—	—	—	—	4,057	89,70	0,005	4,130
	400	—	—	—	—	4,063	89,73	0,005	4,135
	500	—	—	—	—	4,067	89,76	0,004	4,144
Керамический	Комн.	4,023	4,124	0,025	4,05	4,060	89,87	0,002	—
	100	4,043	4,122	0,020	4,06	—	—	—	—
	150	4,049	4,117	0,017	4,07	—	—	—	—
	180	4,048	4,108	0,015	4,06	—	—	—	—
	200	4,048	4,101	0,013	4,06	—	—	—	—
	220	4,039	4,083	0,011	4,05	—	—	—	—
	250	4,051	4,085	0,008	4,06	—	—	—	—

Таблица 7

Характеристики диэлектрических свойств

Состав	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{\max}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$C_w \cdot 10^{-5}$
$0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	322	10052,9	288	3,21
$0,9\text{PbZr}_{0,573}\text{Ti}_{0,427}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	322	11506,7	297	2,86
$0,9\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	338	9959,3	307	2,49
$0,9\text{PbZr}_{0,534}\text{Ti}_{0,466}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	342	9095,7	315	1,97
$0,9\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$	350	14132,2	319	1,80

Рис. 1. Зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ для частот 0,025 кГц и 1 МГцРис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ на частотах 0,025 кГц и 1 МГцРис. 3. Зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры для образца $0,9\text{PbZr}_{0,584}\text{Ti}_{0,416}\text{O}_3 - 0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ на частоте 1 кГц при нагревании и охлаждении

В табл. 7 приведены основные характеристики диэлектрических свойств (T_K — температура Кюри, T_C — температура Кюри—Вейсса, $\epsilon_{\max}$ — диэлектрическая проницаемость при T_K , C_w — константа закона Кюри—Вейсса) измерения проведены на частоте $f = 1$ кГц.

Выводы

- ♦ Установлено, что в системе твердых растворов $0,9\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3-0,1\text{PbW}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_3$ концентрационная протяженность ОМП в синтезированных составах больше, чем в спеченной керамике.
- ♦ Температурные исследования изменений структур порошковых и керамических образцов обнаруживают следующие особенности:
- в синтезированных образцах с повышением температуры выше 180°C тетрагональная фаза исчезает, но присутствует кубическая фаза;
- в керамических образцах тетрагональная фаза присутствует до переходов в кубическую параэлектрическую фазу, а ромбоэдрическая фаза исчезает при более низких температурах.
- ♦ Данные измерений диэлектрических характеристик показывают, что в керамических неполяризованных образцах имеют место обычные сегнетоэлектрические фазовые переходы.

Список литературы

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика: Пер. с англ. / Под ред. Л. А. Шувалова. М.: Мир. 1974. С. 288.
2. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2000. С. 224.
3. Glazer A. M. et al. Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 184123—184132.
4. Frantti J., Ivanov S., Eriksson S., Rundlöf H., Lantto V., Lappalainen J., Kähkönen M. Phase transitions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 064108.
5. Hlilczar B. Influence of lattice defects on the properties of ferroelectrics // Mater. Sci. 1976. II/1—2. P. 3—12.
6. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. С. 736.
7. Setter N., Wasser R. Electroceramics materials // Acta mater. 2000. V. 48. P. 151—178.
8. Kakegawa K., Mohri J., Takahashi T., Yamamura H., Shira-saki S. Compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$ // Solid State Commun. 1977. V. 24. P. 769—772.
9. Noheda B. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. // B. Noheda et. al // Phys. Rev. 2000. Vol. 61. P. 8687.
10. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета. 1983. 160 с.

УДК 621.315

А. П. Лучников, П. А. Лучников, А. С. Сигов, чл.-корр. ФАН, Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)

МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ МЭМС И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Исследованы основные электрофизические свойства тонких вакуумных фторполимерных пленок, полученных путем конденсации на поверхности кремния из газодисперсного молекулярного потока продуктов распыления блочного политетрафторэтилена в ВЧ разряде. Рассмотрено влияние структурной организации полимера пленки на механизмы электропереноса и электрической релаксации заряда.

Введение

В технологии создания МЭМС большое значение имеет формирование конструкционных и функциональных тонкопленочных слоев, обеспечивающих снижение коэффициента трения и имеющих высокую износостойчивость. Помимо этого, высокие диэлектрические параметры при минимальной толщине пленки, пассивирующие свойства с уникально низким значением поверх-

ностной энергии открывают перспективы использования технологии вакуумных фторполимерных пленок в устройствах микро-, наноэлектроники, оптоэлектроники и др. [1—3].

Фторполимерные пленки, обладая уникальной химической природой, имеют широкие полифункциональные свойства, такие как высокая гидрофобность и химическая стойкость, высокие электрофизические характери-

сти, низкий коэффициент трения и др. [4]. При всей привлекательности свойств фторполимерные пленки не всегда возможно наносить на поверхность твердых тел.

В этой связи синтез фторполимерных тонких пленок из активной газовой фазы низкого вакуума непосредственно на поверхности твердого тела сложного рельефа является весьма привлекательным [5—7]. Такие вакуумные фторполимерные пленки по своему молекулярному составу и надмолекулярному строению близки к промышленным пленкам фторполимеров политетрафторэтилена (ПТФЭ) типа Ф4 и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (СПТФЭ + ГФП) типа Ф4-МБ. Наиболее высокотехнологичным и перспективным методом формирования вакуумных фторполимерных пленок является метод осаждения фторполимера из газодисперсного молекулярного потока продуктов распыления блочного ПТФЭ в ВЧ разряде низкого вакуума [6—9]. Эта технология хорошо совмещается с кремниевой микроэлектронной

технологией и позволяет формировать диэлектрические покрытия толщиной от 5—7 нм до 15,0 мкм на твердой поверхности сложного микрорельефа. Такие вакуумные фторполимерные пленки могут использоваться в технологиях создания МЭМС и микроприборов на основе кремниевой технологии.

Образцы и методика эксперимента

Получение вакуумных пленок фторполимера. Фторполимерные пленки осаждались на подложки в вакуумной камере промышленной установки типа УРМ 273 с катодным ВЧ плазменным распылением мишени блочного политетрафторэтилена (ПТФЭ) типа Ф4 диаметром 120 мм и толщиной 8 мм на частоте ВЧ поля 13,56 МГц при начальном напуске аргона в камеру [9, 10]. Давление паров продукта распыления блочного ПТФЭ в вакуумной камере составляло 0,4...0,5 Па. Подложки выполнялись из монокристалла КСl, ситалла, поликора с подслоем алюминия, кремния, стали, меди и латуни с поверхностью 14 кл. чистоты. Для исследования ИК спектров получаемых пленок использовались подложки из КСl и высокоомного кремния КЭФ-20. Толщина подложек составляла: кремний, ситалл и поликор — 350...400 мкм, металлы — 1,0 мм; КСl — 1,5...2,0 мм).

Вакуумная фторполимерная пленка, получаемая в процессе ее

роста из газовой фазы, подвергалась электронной обработке активным компонентом как в плазме ВЧ катодного разряда (электроны и ионы), так и при осаждении в режиме магнетронного распыления мишени. В последнем случае направленность и интенсивность процесса электронной обработки регулировались изменением его магнитного поля (тангенциальной составляющей) в области конденсации слоя на подложке. Подложка в процессе роста выдерживалась при фиксированной заданной температуре от 292 К (19 °С) до 523 К (250 °С). По мере роста слоя фторполимера температура поверхности пленки повышается (относительно температуры подложки) за счет потерь энергии бомбардирующих активных частиц плазмы разряда ее поверхности.

Молекулярная структура вакуумных пленок фторполимеров исследовалась методом ИК спектроскопии на подложках из КСl и кремния. Кристалличность определялась методом рентгеновской спектроскопии, а концентрация спин-радикалов S в структуре пленок — методом электронного парамагнитного резонанса.

При исследовании электрических и диэлектрических параметров на образцы пленок наносился в вакууме электрод из алюминия. Площадь образцов составляет ~2,3 см². Электрические параметры (электропроводность) пленок измерялась

на постоянном токе и оценивалась по результатам релаксации (Максвелловой) свободного избыточного поверхностного заряда [11]. Заряд на пленку наносился в коронном разряде на воздухе в триодной системе электродов с управляемой сеткой до потенциала минус 100...500 В. Потенциал заряженной поверхности образца пленки U измерялся методом вибрирующего электрода с компенсацией внешнего электрического поля в зазоре. Оценка релаксационных параметров и удельного электрического сопротивления фторполимерных пленок проводилась по кинетическим зависимостям спада избыточного свободного заряда поверхности пленки.

Электрическая прочность оценивалась при нормальных условиях в постоянном электрическом поле на типовой универсальной пробивной установке типа УПУ-1.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Микроструктура пленок. Исследования полученных вакуумных фторполимерных пленок методом ИК спектроскопии показали, что пленки, получаемые при различных технологических режимах, имеют молекулярную структуру, близкую к промышленному сополимеру тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ПТФЭ + ГФП) типа Ф4МБ [12, 13]. Однако по изменениям ИК спектров можно судить о несовершенствах молекулярной структуры, которые оп-

Основные характеристики фторполимерных покрытий, осажденных из активной молекулярной газовой фазы при давлении паров ~0,3...0,6 Па

Параметр вакуумной фторполимерной пленки	Исходный материал (ПТФЭ)	Тип покрытия и степень воздействия		
		1 Без воздействия	2 Слабое	3 Сильное
Толщина L , мкм	10	4—5	6—9	7—12
Цвет	Белый	Белый	Светло-желтый	Желтый
Содержание спин-радикалов в структуре полимера S , спин/г	$(1—2) \cdot 10^{18}$	$(3—4) \cdot 10^{18}$	$(7—8) \cdot 10^{18}$	$>1 \cdot 10^{19}$
Степень кристалличности, %	48...60	до 28	3...8	0...1,5
Краевой угол смачивания водой, ° (градус)	107...112	110...112	104...106	102
Удельная электрическая проводимость γ_v , См/м	$<3 \cdot 10^{-18}$	$(8...9) \cdot 10^{-18}$	$(3...5) \cdot 10^{-17}$	$>8 \cdot 10^{-17}$
Диэлектрическая проницаемость ϵ (1,0 кГц)	2,0	1,8...2,0	1,9...2,1	2,0...2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, (1,0 кГц)	$<2 \cdot 10^{-4}$	$(1...2) \cdot 10^{-3}$	$(2...4) \cdot 10^{-3}$	$>4 \cdot 10^{-3}$
Электрическая прочность $E_{пр}$, МВ/м	150	140	100	80
Адгезионная прочность F_a на Si при скрайбировании, Н/м	—	210...220	270...280	390...400
*Коэффициент трения η :				
1 м/с и $P_H = 0,5$ кПа	—	0,04	0,05	0,07
3 м/с и $P_H = 17,5$ кПа	—	0,30	0,35	0,45

* Коэффициент трения η по стали при скорости движения контртела и при нагрузке по нормали к поверхности трения P_H .

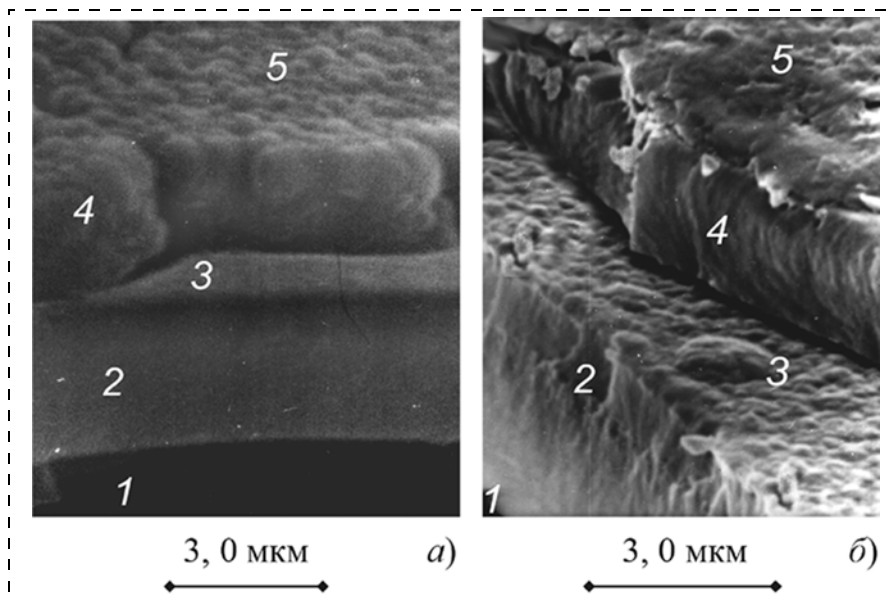


Рис. 1. Электронная микроскопия скола вакуумных фторполимерных пленок, осажденных при электронно-лучевом (а) и ВЧ плазменном (б) распылении мишени ПТФЭ:

1 — подложка; 2 — первый плотный слой; 3 — поверхность первого слоя; 4 — пористый слой; 5 — поверхность

ределяются условиями формирования фторполимера. Условно получаемые нами фторполимерные пленки можно разделить на три типа (1, 2 и 3 в таблице) согласно их технологического режима получения. Максимальное значение кристалличности таких пленок может достигать 25...28 % только в режиме формирования в ВЧ поле без воздействия на растущую пленку плазменного потока (тип 1, см. таблицу).

Структура получаемых фторполимерных пленок по толщине носит слоистый характер и зависит как от режима ее энергетической обработки, так и от теплового режима ее формирования [7, 10].

Основные характерные слои пленки существенно различаются по морфологии структуры, и их можно разделить на три вида: адсорбционный, толщиной до 1,5 мкм; основной, толщиной до 5...10 мкм и поверхностный. Последний в сильной степени зависит от режимов роста покрытия в условиях электронной обработки активным компонентом плазмы ВЧ разряда (электронами, ионами и радикальными молекулярными группами фторидов).

В режиме адсорбционного роста вакуумная фторполимерная пленка растет эпитаксиально на подложке без воздействия плазменного потока согласно механизму кинетики

первого порядка (тип 1, см. таблицу) [13]. При этом пленка хорошо повторяет рельеф подложки и имеет высокую объемную однородность до толщины 1...1,5 мкм при преимущественно аморфной молекулярной структуре вследствие существенного влияния поверхностной энергии подложки (слой 2 на рис. 1, а и б). С увеличением толщины в пленке формируются кристаллические области в виде "клубков" с преимущественным ростом развитой морфологии поверхности в виде фракталов (слой 5 на рис. 1, а). Основным слоем такого покрытия имеет поры размером 50...300 нм, направленные по нормали к подложке. Предельная толщина пленки при таком эпитаксиальном росте не превышает ~5,8...6,3 мкм. Поверхность такого неоднородного полимерного слоя при толщине 2...5 мкм имеет высокое значение краевого угла смачивания водой до ~112° (см. таблицу).

Воздействие умеренного плазменного потока малой интенсивности на растущее фторполимерное покрытие несколько выравнивает рельеф поверхности и позволяет формировать покрытия толщиной до 10...15 мкм (тип 2, см. таблицу). Такая плазменная обработка поверхности растущего полимера препятствует интенсивному образованию кристаллических областей в пленке, формирует плотную структуру в основном слое покрытия при устойчивой скорости роста. При этом поверхность принимает волнообразный характер с амплитудой волны, не превышающей 0,4 мкм (рис 2, б и в). Струк-

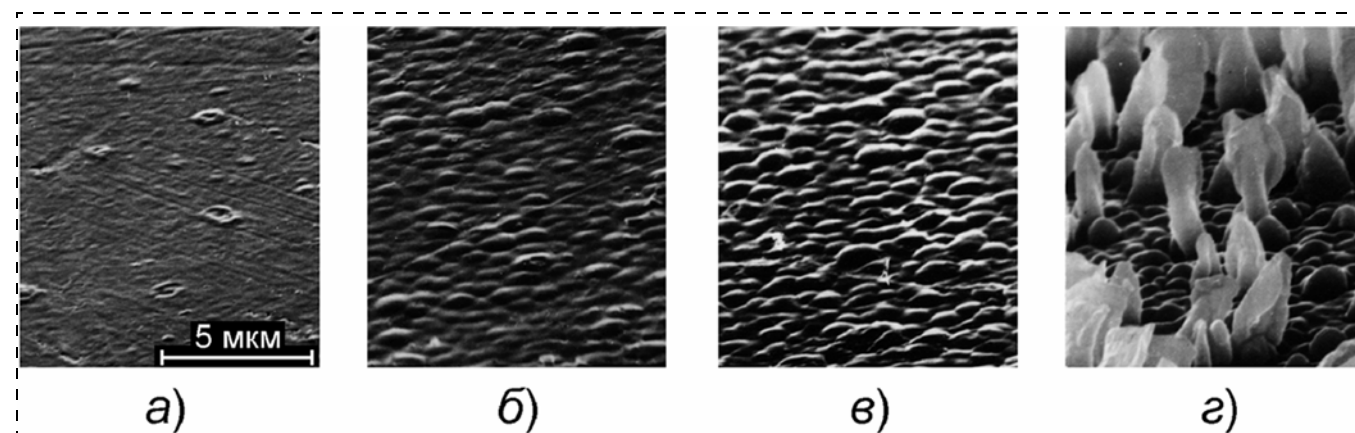


Рис. 2. Электронная микроскопия поверхности вакуумных фторполимерных пленок, осажденных в ВЧ катодном разряде при температуре подложки:

а — 323 К; б — 393 К; в — 413 К; г — 293 К

тура первого слоя полимера (толщиной до 3–4 мкм, слой 2 на рис. 1, а и б) носит в основном аморфный характер, имеет поры и полости по размерам не превышающие 150...250 нм, и может содержать кристаллические области с высокой степенью кристалличности (до 40–60 %).

Однако при определенных условиях технологического режима возможны проявления роста аномальных кристаллитов ПТФЭ из газового потока в виде зубцов-лопаток, кристалличность которых может достигать 85...96 % (рис. 2, в). В этом случае на поверхности пленки в области кристаллических зародышей вероятно возникает температурная неоднородность, где температура локально повышается за счет изменения теплопроводности области зародыша и условий адсорбционно-десорбционных процессов на их поверхности, т. е. существенно повышается избирательность плазмохимического травления поверхности (удаление с поверхности низкомолекулярных фрагментов). Таким образом осуществляется избирательная радиационно-термическая полимеризация при повышенной температуре поверхности слоя пленки с формированием более высокомолекулярных звеньев цепей полимера, что приводит к интенсивному росту селективно растущих кристаллитов. Дальнейший рост локальной температуры на поверхности растущих кристаллитов приводит к равновесию адсорбционно-десорбционных процессов из газовой фазы и останавливает их рост при предельной высоте, не превышающей ~7...9 мкм. Описанный технологический режим многофакторный и весьма неустойчив.

При сильном увеличении интенсивности воздействия активного компонента плазменного потока на растущее фторполимерное покрытие наблюдаются процессы сильной аморфизации его надмолекулярной структуры (тип 3, см. таблицу). В ИК спектрах пленок проявляются пики поглощения в области 1680...1780 см⁻¹, соответствующие возникновению в молекулярной структуре фторполимера поперечных сшивок и радикальных групп радиационного происхождения (привитая полимеризация). Полный ИК спектр приобретает

ряд дополнительных полос поглощения в области 525, 978, 1660...1710 и 1772 см⁻¹, а в области 1100...1300 см⁻¹ наблюдается существенное расширение пика поглощения основной молекулярной цепи -C—C—C- [12, 13]. Пленки имеют высокую концентрацию спин-радикалов *S* (до ~10⁻¹⁹ спин/г), практически аморфны (с кристалличностью, не превышающей ~1,5 %) и хрупки, но обладают повышенной адгезией (в 2–3 раза) к поверхности подложки.

Электрофизические свойства покрытий

Экспериментально установлено, что основные электрические параметры вакуумных фторполимерных пленок определяются как режимом энергетической обработки в ВЧ поле, так и тепловыми параметрами их осаждения (температурой подложки *T*_п).

Исследования в постоянном электрическом поле. На рис. 3 представлена зависимость удельного электрического сопротивления ρ вакуумной фторполимерной пленки от температуры подложки *T*_п в режиме ВЧ катодного разряда (тип 2, см. таблицу). Из рис. 3 видно, что изменение *T*_п существенным образом влияет на электрические свойства в области температур, превышающих значение ~370...380 К.

Известно [4], что у чистого ПТФЭ область аморфно-кристаллического фазового перехода на-

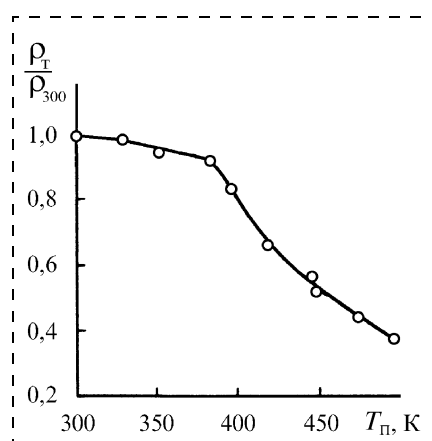


Рис. 3. График зависимости изменения относительного удельного электрического сопротивления ρ (отн. ед.) фторполимерной пленки толщиной 5–7 мкм от *T*_п при ее формировании. Максимальное значение ρ пленки, полученной при 300 К, равно $\sim(5-7) \cdot 10^{-17}$ Ом·м

ходится в области 400 К, наличие в структуре фторполимера групп гексафторпропилена (в ИК спектре при ~980 см⁻¹) сдвигает этот переход в область температур 373...393 К. С увеличением числа групп гексафторпропилена (-CF₃-) в полимере температура этого фазового перехода снижается. Полученные пленки при температурах подложки области 373...393 К наиболее высокомолекулярны [9] и имеют наилучшие электрические свойства.

Экспериментальное исследование полученных нами фторполимерных пленок методами дифференциально-термического анализа и термогравитационных измерений (ДТА и ТГИ) показало, что при температуре ~380...385 К также наблюдается начало потерь массы вакуумного фторполимера за счет процессов деструкции макромокул. Вероятно, что с увеличением температуры *T*_п синтеза фторполимера, превышающей температуру его аморфно-кристаллического фазового перехода ~380 К, пленка формируется с наличием дефектов в молекулярной структуре в виде свободных связей и низкомолекулярных фрагментов.

На рис. 4 представлена зависимость удельного электрического сопротивления ρ фторполимерных пленок, полученных осаждением (конденсацией) из активной газовой фазы в ВЧ плазме при температуре подложки 293 К, от содержания в них спин-радикалов *S*,

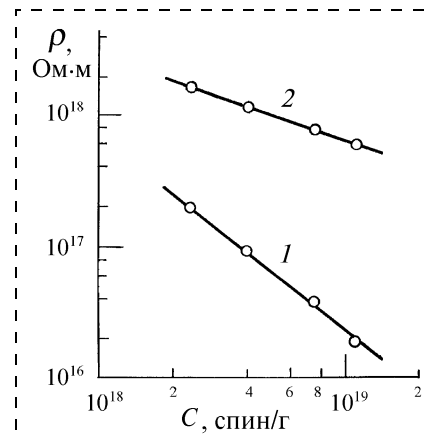


Рис. 4. График зависимости удельного электрического сопротивления ρ вакуумных фторполимерных пленок, полученных в ВЧ плазме, от содержания *S* в них спин-радикалов

образованных при ионизации молекул в растущем слое полимера. Графики зависимости величины ρ от концентрации спин-радикалов C построены по экспериментальным результатам исследований кинетики избыточного поверхностного заряда, осажденного в коронном разряде, из значений характерного времени релаксации заряда на начальном участке его спада в области от 0 до 3–5 Мс (кривая 1 на рис. 4) и в последующий период хранения от 3 до 18 Мс (кривая 2, рис. 4). Из рис. 4 видно, что наличие в структуре полимера спин-радикалов существенно снижает значение удельного электрического сопротивления ρ фторполимерных пленок. Электронная обработка плазмой в процессе ее роста образует радиационные дефекты в виде радикальных групп, которые являются мелкими ловушками захвата носителей заряда и активно участвуют в процессах переноса заряда в электрическом поле.

На рис. 5 представлены кривые зависимости тока абсорбции объемной J_v и поверхностной J_s составляющих вакуумных фторполимерных пленок, полученных в ВЧ катодном разряде (тип 2, см. таблицу), в постоянном электрическом поле в образце $E_0 = 2,5$ МВ/м. Толщина пленки для кривых 1 и 3 составляет 5 мкм, а для кривой 2 — 10 мкм. Из графиков видно, что кинетика тока по объему образцов пленок носит общий характер при

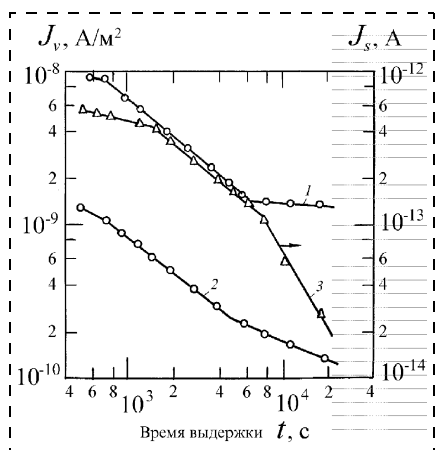


Рис. 5. Кривые тока абсорбции объемной J_v и поверхностной J_s составляющих фторполимерных пленок, полученных в ВЧ катодном разряде толщиной:

кривые 1 и 3 — 5 мкм; кривая 2 — 10 мкм. Электрическое поле в образце $E_0 = 5$ МВ/м

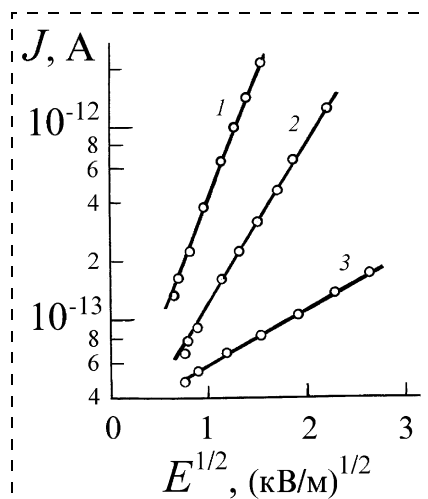


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика вакуумных фторполимерных пленок в координатах Пула-Френкеля для образцов толщиной:

кривая 1 и 2 — 5 мкм, кривая 3 — 10 мкм. Выдержка в электрическом поле в образце E_0 для кривых 1, 2 составляет 1,0 кс; для 3 — 10 кс

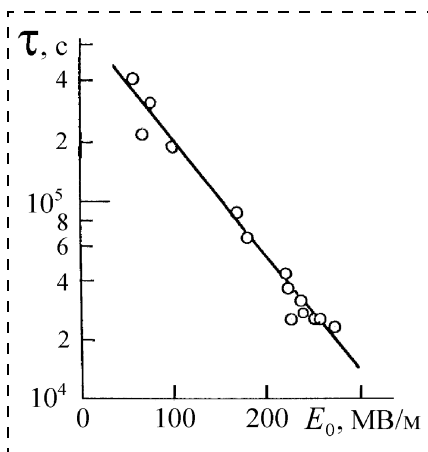


Рис. 7. Зависимость характерного времени релаксации τ свободного избыточного поверхностного заряда предельного значения для фторполимерной пленки от напряженности электрического поля E_0 в ее объеме

одном характерном времени смены механизма переноса заряда, равном 5...6 кс. Понижение удельного электрического сопротивления (рис. 5) при малых толщинах обусловлено также повышением концентрации дефектов в адсорбционном слое покрытия на границе с подложкой.

Исследование вольт-амперных характеристик полученных вакуумных пленок (рис. 6) показало, что их электрическая проводимость в сильных электрических полях подчиняется закону Пула-Френкеля. Воздействие сильного

электрического поля и неоднородность структурных свойств полимера приводят к нелинейности транспорта заряда в пленках.

На рис. 7. представлена зависимость характерного времени релаксации τ свободного избыточного поверхностного заряда предельного значения во фторполимерной пленке (типа 2, см. таблицу) от напряженности собственного электрического поля E_0 в ее объеме. Из графика рис. 7 видно, что величина τ , как и подвижность носителей заряда в полимере, сильно зависят от напряженности действующего электрического поля E_0 в образце. Также установлено, что с увеличением толщины пленки ее удельная электрическая проводимость уменьшается, вероятно вследствие влияния микроструктуры полимера, т. е. уменьшения вклада в общую толщину дефектного адсорбционного слоя полимер-подложка.

Для полимеров известно [14], что динамика транспорта носителей заряда в диэлектрике в сильных полях определяется подвижностью заряда при движении их по локализованным состояниям (ловушкам). Закон, характеризующий изменение подвижности μ носителя заряда, проявляется также в электретах при больших значениях избыточного поверхностного заряда [15]. Учет взаимодействия носителя заряда с молекулярными колебаниями окружения в сильных электрических полях приводит к увеличению вероятности его высвобождения из локализованного состояния посредством механизма туннелирования через барьер. Электростатическая ионизация локализованных состояний (ловушек) сильным электрическим полем обеспечивает условия высокой вероятности туннелирования носителя заряда через барьер при наличии прыжкового механизма транспорта. При этом наблюдается модуляция подвижности носителя внутренним электрическим полем в пленке, которая и определяет нелинейные процессы релаксации заряда.

Аналитически полевую зависимость подвижности носителя заряда, движущегося по локализованным состояниям, можно представить в общем виде [16]:

$$\mu(E) = \mu(0) \exp(\alpha E^p + \beta E^2),$$

где $p = n/(n + 1)$, $0,5 \leq p \leq 1$; n — целое число, характеризующее вид

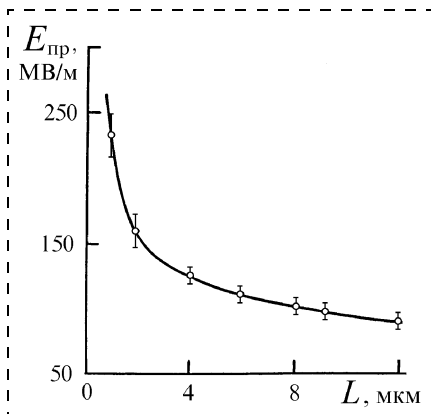


Рис. 8. График зависимости значений электрической прочности $E_{пр}$ от толщины L пленки фторполимера при нормальных условиях

межмолекулярного взаимодействия; α и β — коэффициенты, характеризующие структуру вещества (вид потенциального барьера ловушки).

На рис. 8. представлен график зависимости значений электрической прочности $E_{пр}$ фторполимерных пленок (тип 2) от их толщины L в постоянном электрическом поле. Из графика видно, что с увеличением толщины пленки ее электрическая прочность существенно уменьшается. Абсолютные значения $E_{пр}$ вакуумных фторполимерных пленок для образцов, получаемых по режиму (тип 1), близки к $E_{пр}$ для промышленного ПТФЭ, а для пленок, получаемых в режимах воздействия плазмы, значения $E_{пр}$ снижаются на 30...60 %,

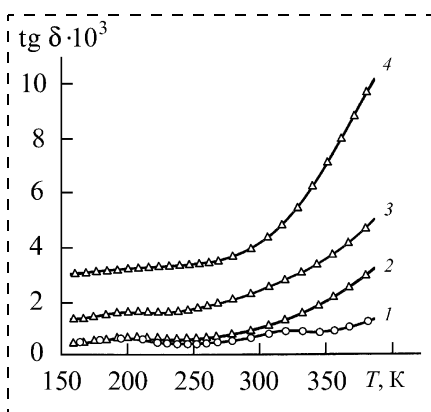


Рис. 9. График зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ пленки фторполимера, осажденного в ВЧ поле, от температуры T . Пленка получена конденсацией: кривая 1 — без воздействия плазмы разряда; 2 — в ВЧ поле без воздействия плазмы ВЧ разряда; 3 — при слабом воздействии плазмы ВЧ разряда; 4 — при сильном воздействии плазмы ВЧ разряда

вероятно вследствие существенных дефектов микроструктуры фторполимера (наличия структурных и радиационных дефектов).

На рис. 9 приведены графики зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для пленки вакуумного фторполимера. Пленка получена конденсацией в режиме ВЧ поля: без воздействия плазмы разряда (кривая 1); в ВЧ поле без воздействия плазмы ВЧ разряда (кривая 2); при слабом воздействии плазмы ВЧ разряда (кривая 3); при сильном воздействии плазмы ВЧ разряда (кривая 4).

Исследования на переменном токе при частоте поля 1 кГц показали, что лучшими диэлектрическими свойствами обладают фторполимерные пленки, полученные в технологическом режиме полимеризации на подложке без воздействия активного компонента ВЧ плазмы (кривые 1 и 2, рис. 9), поскольку они имеют молекулярную структуру, близкую к исходному блочному политетрафторэтилену. При осаждении фторполимерной пленки без воздействия активного компонента ВЧ плазмы структура фторполимерной пленки близка к структуре промышленной пленки Ф4-МБ с наличием сополимерных молекулярных групп CF_3 . Эти пленки пластичны и имеют кристалличность ~18...24 %, бесцветны и прозрачны, а их диэлектрические свойства (кривая 1 на рис. 9) близки свойствам промышленных пленок Ф4-МБ. Пленки, полученные при воздействии плазмы на растущий слой полимера, имеют значительные диэлектрические потери, обусловленные объемной электропроводностью, вследствие наличия структурных и радиационных дефектов в микроструктуре фторполимера (кривые 3 и 4, рис. 9). При повышенных температурах, более 320...330 К, диэлектрические потери в пленке определяются сквозной электрической проводимостью фторполимера.

Выводы

1. Микроструктура вакуумных фторполимерных пленок, полученных путем конденсации на поверхности кремния из газодисперс-

ного молекулярного потока продуктов распыления блочного политетрафторэтилена в ВЧ разряде, в сильной степени определяется технологическими режимами формирования полимера, т. е. воздействием электронной обработки и температурой его полимеризации на поверхности подложки.

2. Основные электрофизические характеристики фторполимерных пленок определяются молекулярной и надмолекулярной структурой фторполимера. Их электрические свойства можно изменять путем направленной электронной обработки фторполимера в процессе его роста.

3. Наилучшие электрофизические и диэлектрические свойства имеют фторполимерные пленки, осажденные из активной газовой фазы в ВЧ поле без воздействия заряженных частиц плазмы.

4. Управляя режимом синтеза фторполимерной пленки в ВЧ поле, можно создавать тонкие диэлектрические гетероструктуры с заданными характеристиками, например, тонкое диэлектрическое покрытие с хорошей адгезией на поверхности твердого тела сложного рельефа, имеющего высокие диэлектрические и химические защитные свойства, что не могут обеспечить другие известные технологии.

Работа выполнена при поддержке гранта целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006—2008 годы)", подраздел: № 2.1.2. "Проведение фундаментальных исследований в области технических наук" и грантов РФФИ 07-02-13661-офи_ц.

Список литературы

1. Franke A. E., King T.-J., Howe R. T. Integrated MEMS Technologies // MRS Bulletin. 2001. N 4. P. 291—295.
2. Лучников А. П. Электретные пленки в приборах микросистемной электроники // Микросистемная техника. 2002. № 12. С. 12—17.
3. Захаров И. С., Зверев В. Г., Лучников А. П. Релаксационные процессы в высокоомных фотокристаллах с электретными слоями // Техника средств связи. 1990. Сер. ЛОСС. Вып. 1. С. 40—45.
4. Фторполимеры / Пер. Под ред. И. Л. Кнуныца, В. А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 416 с.
5. Красовский А. М., Толстопаев Е. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 181 с.

6. Ясуда Х. Полимеризация в плазме / Под ред. В. К. Потапова. М.: Мир, 1988. 376 с.

7. Лучников П. А., Рогачев А. А., Лучников А. П. Наноструктурные и морфологические свойства вакуумных фторполимерных пленок на кремнии // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 10. С. 6—11.

8. Лучников А. П., Рогачев А. В. Динамика конденсации полимерных пленок из активной газовой фазы // Электрофизика диэлектрических материалов. М.: Изд. МИРЭА, 1987. С. 51—63.

9. Лучников А. П., Лучников П. А., Сигов А. С. Тепловой режим структурообразования фторполимерных пленок из газовой фазы // ПОЛИМАТЕРИАЛЫ-2001 / Материалы Международной НТК "Межфазная релаксация в полиматериалах", 26—30 ноября 2001 г., Москва. М.: МИРЭА, 2001. С. 119—122.

10. Камильджанов Б. И., Лучников А. П., Лучников П. А., Сигов А. С. Влияние постоянного магнитного поля на процессы распыления и полимеризации фторполимеров в ВЧ реакторе магнетронного типа // Материалы Международной НТШК "Молодые ученые — науке, технологиям и профессиональному образованию", 1—4 октября 2002 г. Москва. М.: Изд. МИРЭА, 2002. С. 131—136.

11. Класов В. Н., Лучников А. П. Стабильность заряда тонкопленочных электретных покрытий // Техника средств связи. 1990. Сер. ЛОСС. Вып. 1. С. 34—40.

12. Камильджанов Б. И., Лучников А. П., Шермухамедов А. Т. Формирование и исследование полимерных пленок, в магнитном поле // Известия АН Уз ССР. Серия: Физмат наук. 1987. № 6. С. 38—41.

13. Лучников А. П., Лучников П. А., Рогачев В. А., Рогачев А. В., Ярмолен-

ко М. А. Механизмы роста вакуумных фторполимерных пленок // Материалы Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры", 7—10 сентября 2004 г., Москва. М.: Изд. МИРЭА, 2004. Ч. 2. С. 85—89.

14. Сажин Б. И., Романовская О. С., Эйдельмант М. П. и др. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сагина. Л.: Химия, 1986. 224 с.

15. Класов В. Н., Лучников А. П., Лучников П. А., Сигов А. С. Электретные свойства вакуумных фторполимерных пленок // Материалы Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры", 7—10 сентября 2004 г., Москва. М.: Изд. МИРЭА, 2004. Ч. 2. С. 235—239.

16. Лучников А. П., Чекалин В. Н. Туннельные явления в процессах электропереноса с участием фононов // Электрофизика диэлектрических материалов / Межвуз. сборник научных трудов. М.: Изд. МИРЭА, 1987. С. 4—28.

УДК 621.382

М. М. Панахов, А. А. Агасиев, С. Н. Сармасов,
Бакинский государственный университет

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКИ PbTe ОТ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

При конденсации теллурида свинца в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. на подложку вместе с молекулами основного вещества попадают молекулы кислорода, которые могут изменять как концентрацию носителей, так и тип проводимости слоев. Нами рассматривалось влияние поляризации подложки на тип проводимости пленок.

Известно, что особенности фазовой диаграммы халькогенидов свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких по составу к стехиометрии. При затвердевании селенида и теллурида свинца изменения состава в сторону увеличения халькогена носят обратимый характер: в первую очередь выпадают кристаллы p -типа с избытком селена или теллура, затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца и проводимость может изменить знак с дырочной на электронную. При изготовлении халькогенидов свинца кристаллизация расплава приводит к получению стехиометрического материала только в том случае, если состав расплава имеет определенный избыток одного из компонентов и поддерживается постоянным в течение всего процесса кристаллизации. Кристаллы PbTe, близ-

кие по свойствам к стехиометрическому составу, получают из расплава, содержащего около 0,4 ат. % избытка атомов Pb [1]. Для увеличения однородности образцов и приближения их состава к стехиометрическому используется термическая обработка при определенных температуре и давлении паров летучего компонента.

Структура и физические свойства тонких пленок, получаемых сублимацией в вакууме, сильно зависят от природы и давления остаточных газов. Однако далеко не все атомы или молекулы остаточных газов, ударяющиеся о подложку, остаются на ее поверхности и соединяются с атомами напыляемого вещества или растворяются в пленке. Вопрос о том, какая именно доля молекул, попадающих на подложку, закрепляется на ней, является сложным. И в каждом конкретном случае эта доля молекул будет различной в зависимости от напыляемого вещества, природы остаточных газов, температуры подложки и скорости испарения.

Установлено, что из атмосферных газов основную роль в химических процессах на поверхности халькогенидов свинца играет кислород, адсорбция которого приводит к появлению сильно легированного поверхностного слоя p -типа. По мере уменьшения толщины полупроводниковой пленки влияние поверхности увеличивается, а при малых толщинах становится доминирующим. В работе [2] показано, что уже при давлении $7,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. кислород значительно влияет на свойства материала. Образцы, выращенные при большом давлении в камере, уже в исходном состоянии оказываются легированными кислородом. Получение образцов PbTe в условиях сверхвысокого вакуума

позволило полнее изучать механизмы абсорбции кислорода [3].

В целом, легирующее влияние кислорода лучше всего описывается моделью мобильных дефектов, в соответствии с которой межузельные атомы свинца, являющиеся донорами, при наличии кислорода в объеме пленки с коэффициентом диффузии $10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ взаимодействуют с атомами кислорода. Коэффициент прилипания кислорода зависит от концентрации дефектов на поверхности.

Все межузельные атомы свинца, располагавшиеся в объеме кристалла, связываются на поверхности с атомами кислорода посредством окисла, являющегося стабильным соединением, т. е. процесс абсорбции кислорода при низких давлениях становится необратимым. При больших давлениях ($\sim 7,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) образцы приобретают p -тип проводимости и подвижность носителей заметно падает. При конденсации теллурида свинца в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. на подложку вместе с молекулами основного вещества попадают молекулы кислорода, которые могут изменять как концентрацию носителей, так и тип проводимости слоев.

Кристаллы LiNbO_3 при комнатной температуре состоят из слоев кислородных атомов, образующих приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку. Октаэдрические пустоты этой упаковки на $1/3$ заполнены катионами Nb и $1/3\text{Li}$ [4].

Известно, что поле единичного поверхностного заряда понижает работу образования зародышей и влияет на термодинамику и кинетику процесса зарождения. Например, процесс коалесценции частиц на ТГС (триглицинсульфат) протекает быстрее, и пленка становится ориентированной на отрицательных доменах раньше, чем на положительных [5].

Непосредственный контакт сегнетоэлектрика с полупроводником приводит к "эффекту поля", заключающемуся в изменении основных свойств полупроводника под действием поляризационного состояния сегнетоэлектрика [6]. В частности, если полупроводник p -типа, его проводимость увеличивается на сегнетоэлектрике отрицательной полярности и уменьшается на сегнетоэлектрике положительной полярности. Для полупроводника n -типа все происходит наоборот. Модуляции проводимости внешним полем, приложенным к сегнетоэлектрику, изучали на пленках CdS , CdSe , Te , нанесенных на ТГС и BaTiO_3 [7].

В работе рассматривалось влияние спонтанного состояния поляризации LiNbO_3 на проводимость пленки PbTe , полученной термическим испарением.

Известно, что для максимального изменения проводимости полупроводника поверхностная плотность поляризационного заряда должна существенно превышать плотность носителей на единицу поверхности полупроводника, т. е. $P_s > nd$, где n — концентрация свободных носителей в полупроводнике, d — толщина пленки. Подставляя $P_s \approx 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для LiNbO_3 [5] и $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для пленки PbTe , нахо-

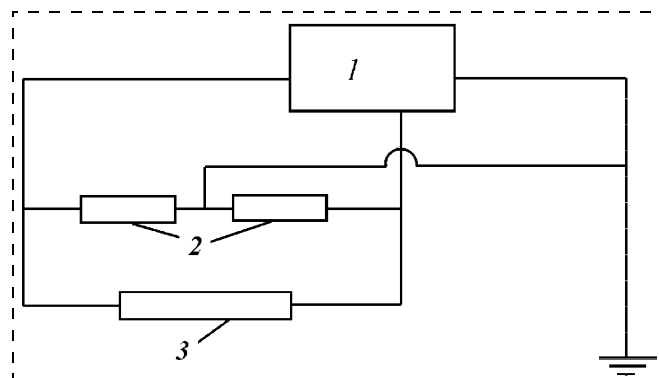


Рис. 1. Блок схем для измерения проводимости пленок PbTe : 1 — двухкоординатный самописец; 2 — образцы для исследования; 3 — источник пилообразного сигнала

дим, что взаимодействие будет существенным до толщины $d \approx 10^{-3} \text{ см}$.

Нами были использованы монокристаллы LiNbO_3 , выращенные из конгруэнтного расплава. Подложки толщиной 1 мм вырезались параллельно плоскости x , механически полировались и отжигались в атмосфере O_2 . Вектор поляризации P_s был перпендикулярен поверхности подложки.

Пленки PbTe осаждали в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. на две подложки с противоположными направлениями P_s при комнатной температуре. Образцы имели одинаковые конфигурации и размеры. Схема для измерения проводимости пленок представлена на рис. 1. Скорость роста менялась с изменением температуры PbTe , а толщина пленок — с изменением скорости падающего потока. Структура образцов исследовалась на электронографе ЭРГ-100 и электронном микроскопе ЭМ-14.

Для электрических измерений омические контакты припаивались к серебряным полоскам, нанесенным на LiNbO_3 . Напряжение, пропорциональное сопротивлению пленки, регистрировалось двухкоординатным самописцем. При этом падение

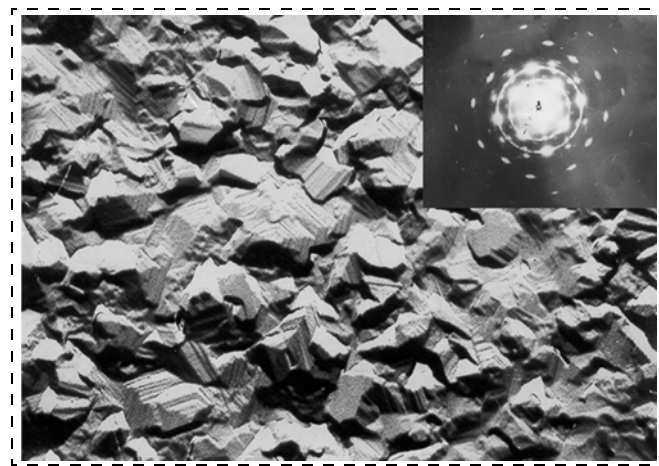


Рис. 2. Электроноскопический снимок пленки PbTe $\times 15000$

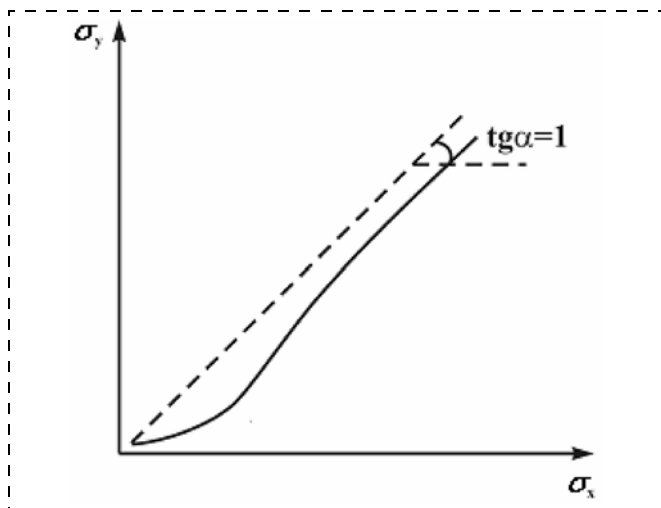


Рис. 3. Изменение проводимости пленок PbTe на положительном (ось Y) и отрицательном (ось X) доменах LiNbO_3 в процессе роста

напряжения с одного из образцов подавалось на канал X , а со второго — на канал Y самописца.

Тонкие пленки PbTe на LiNbO_3 -подложках различного состояния поляризации имеют мозаичную структуру, и выращенные на подложках противоположной поляризации были одинаковы (рис. 2). Следовательно, должны быть одинаковыми и их электрические свойства.

На рис. 3. представлено изменение проводимости пленок PbTe p -типа на положительных (ось Y) и отрицательных (ось X) доменах LiNbO_3 , в процессе роста. Как видно, имеет место зависимость проводимости PbTe от поляризационного состояния сегнетоэлектрика.

Для тонких пленок толщиной $d \leq 0,3$ мкм проводимость пленок отличается в $\sim 3-4$ раза, а по мере увеличения толщины "эффект поля" исчезает и проводимости образцов выравниваются.

Для пленки PbTe n -типа значения $\text{tg} \alpha > 1$.

Известно, что поверхностную плотность заряда (q), индуцируемую в полупроводнике [2], можно определить по формуле

$$4\pi qnd = D_c(\epsilon_{\text{п}}\sigma_c/\epsilon_c\sigma_{\text{п}} - 1),$$

где D_c — коэффициент диффузии; ϵ — диэлектрическая постоянная; σ — проводимость, а индексы п и с соответствуют полупроводнику и сегнетоэлектрику соответственно. Если считать, что $\sigma_c = 0$ и $D_c = 4\pi P_s$, то $qnd = -P_s$. Следовательно, положительная спонтанная поляризация сегнетоэлектрика приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда (qnd) в полупроводниках. Остаточная поляризация положительного домена создает поле, которое притягивает отрицательный компенсирующий заряд к поверхности пленки PbTe. Это поле на поверхности пленки PbTe образует аккумулирующий слой и энергетические зоны n -PbTe оказываются изогнутыми вниз на границе раздела.

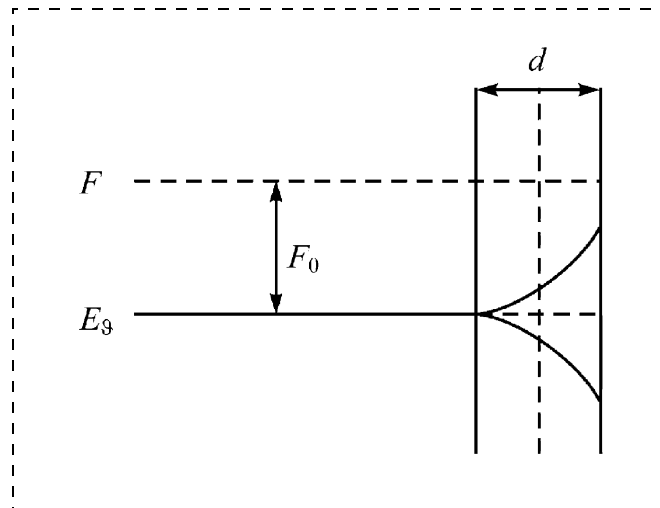


Рис. 4. Энергетическая зонная диаграмма пленки n -PbTe, выращенной на отрицательном и положительном доменах LiNbO_3

При отрицательном домене наблюдаются противоположные явления. Поле, порождаемое остаточной поляризацией, будет притягивать положительный компенсирующий заряд к поверхности n -PbTe. Плотность носителей заряда в пленках p -PbTe будет увеличиваться, а в n -PbTe уменьшаться или инвертироваться. Тогда энергетические зоны полупроводника на поверхности раздела будут изгибаться вверх (рис. 4).

Таким образом, на значение проводимости пленок PbTe, влияет как доменная структура подложки LiNbO_3 , так и скорость поступления молекул PbTe. Однако обнаруженное явление изменения проводимости пленок PbTe указывает на необходимость индивидуального подхода к выбору условий осаждения слоев.

Список литературы

1. Miller E., Komarek K., Cadof. J. Interrelation of electronic properties and equilibria in PbTe // J. Appl. Phys. 1974. V. 32. P. 2457.
2. Molan G., Zemel Z. Oxygen uptake on an epitaxial PbS surface // J. Appl. Phys. 1984. P. 311—318.
3. Parker E. H., Williams P. Electrical properties of uncontaminated PbTe films // Solid State Electron. 1980. V. 20. N 2. P. 567—570.
4. Zheludeva S. I., Racova E. V., Semiltev S. A., Suleymenov N. A., Nuriyev I. R. Electrical interaction in the system LiNbO_3 —PbTe // Ferroelectrics. 1982. V. 45. P. 117—120.
5. Ракова Е. В. Исследование закономерностей роста и структуры эпитаксиальных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{SnTe}$ // ФТП. 1986. № 3. С. 443—448.
6. Леманов В. В., Холкин А. Л., Шерман А. Б. Влияние спонтанной поляризации сегнетоэлектрической подложки на электрические свойства пленок // ЖЭТФ. 1992. Т. 56. Вып. 11. С. 580.
7. Taylor G. W. Ferroelectric-semiconductor device // Ferroelectrics. 1978. V.18. P. 17.

Е. А. Печерская, канд. техн. наук,
Пензенский государственный университет

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ЛИНЕЙНЫМИ РАЗМЕРАМИ МИКРОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Сформулированы основные положения функционального и метрологического анализа при исследовании материалов микро- и нанoeлектроники на примере измерений электрофизических свойств сегнетоэлектрических образцов с помощью автоматизированной установки. Приведены результаты метрологического анализа каналов измерения напряженности электрического поля и поляризованности. Получены формулы для расчета погрешностей измерения электрофизических свойств сегнетоэлектриков с разделением на аддитивную, мультипликативную и нелинейную составляющие.

Введение

Развитие микро- и нанoeлектроники связано с проведением измерений физических величин, характеризующих свойства образцов материалов, линейные размеры которых не выходят за пределы микрометрового диапазона. Возможность применения исследуемых материалов в различных отраслях, в том числе в элементах микро- и наносистемной техники, во многом определяется точностью проводимых измерений, а следовательно, метрологическим обеспечением используемых методов и средств. В [1, 2] рассмотрены вопросы метрологии линейных измерений в нанотехнологии. Помимо этого в зависимости от исследуемого материала необходимо измерение физических свойств различной природы. Так, при исследовании сегнетоэлектриков — разновидности активных диэлектриков, находящихся применение, например, в качестве подзатворного изолятора элементов памяти на полевых транзисторах [3], исследованию подлежат полевые и температурные зависимости, а именно, поляризованности P , относительной диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, емкости C от напряженности электрического поля E и температуры T соответственно.

Основные положения функционального и метрологического анализа

Методология функционального и метрологического анализа при проектировании средств измерений (СИ) изложена в [4], ее дальнейшее развитие позволило решить задачу обеспечения гарантированной точности при разработке методов и средств измерений свойств материалов микро- и нанoeлектроники. Этапы функционального, метрологического

Таблица 1

Анализ погрешностей на этапах функционального и метрологического анализа

Этап функционального и метрологического анализа	Составляющие погрешностей
Разработка и анализ модели объекта исследования (образца материала)	Погрешность модели (методическая)
Разработка принципа измерения и алгоритма вычисления свойств	Погрешности принципа (методическая) вычислений
Разработка приемов использования СИ, выбор номенклатуры СИ, разработка схем и программ эксперимента	Погрешность согласования (методическая)
Разработка установки, выбор СИ	Инструментальная погрешность

го анализа и присущие им погрешности в зависимости от источников возникновения сведены в табл. 1.

Анализ модели сегнетоэлектрического материала, погрешностей ее и принципов измерений проведен в работе [5]. В этой статье рассмотрим последующие этапы, вплоть до разработки измерительной установки и получения выражений для оценивания всех составляющих погрешности: методической, вычислений и инструментальной.

Структура измерительной установки

Автоматизированная измерительная установка (структурная схема представлена на рис. 1) позволяет измерять как полевые $P(E)$, $C(T)$, $\operatorname{tg}\delta(E)$, так и температурные $P(T)$, $C(T)$, $\operatorname{tg}\delta(T)$ зависимости. В составе установки можно выделить три измерительных канала (ИК), каждый из которых предназначен для восприятия, преобразования, измерения и выдачи измеренных значений в ЭВМ через интерфейс. Переключение каналов осуществляется посредством коммутатора напряжения со схемой управления. Для обеспечения гарантированной точности измерений проведен функциональный и метрологический анализ всех ИК. Функциональный анализ на основе построения структурных функциональных моделей позволяет вывести реальную функцию преобразования всего канала с использованием функций преобразований его звеньев. Метрологический анализ также подразумевает построение структурных моделей, учитывающих аддитивные, мультипликативные и нелинейные погрешности каждого звена, а также погрешности согласования между звеньями [4].

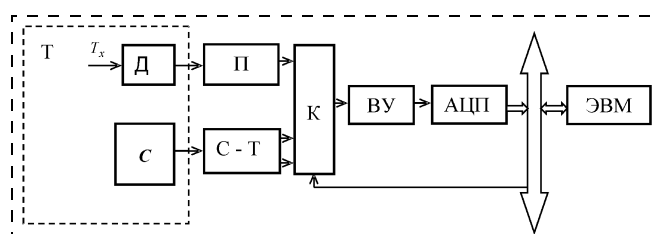


Рис. 1. Структурная схема автоматизированной установки: Т — камера тепла; T_x — измеряемая температура; Д — первичный датчик температуры; С — емкость образца; П — преобразователь электрического сопротивления в напряжение; С-Т — схема Соуэра-Тауэра; К — коммутатор измерительных сигналов; ВУ — выходной усилитель; АЦП — аналого-цифровой преобразователь

Каналы измерения полевых зависимостей

Для измерения полевых зависимостей служат два ИК, один из которых необходим для определения E , другой — для определения P . Таким образом, могут быть измерены частные и предельная петля гистерезиса, основная кривая поляризации, позволяющие рассчитать другие полевые зависимости, например $C(E)$, $\text{tg}\delta(E)$.

Функциональная схема каналов измерения E и P представлена на рис. 2. Напряжения U_x'' и U_y'' с выхода схемы Сойера—Тауэра поочередно коммутируются к выходному усилителю (ВУ) и поступают на АЦП, код которого несет информацию о реакции сегнетоэлектрика на входное воздействие. Согласно структурным функциональным моделям каналов измерения E и P (рис. 3, а и рис. 3, б соответственно) составлены математические функциональные модели измеряемых величин:

$$E = \frac{U_x''}{hk_{dx}},$$

где $U_x'' = \frac{N_E q}{S_y S_K}$; N_E — код АЦП при коммутации на-
пряжения U_x'' ; q — ступень квантования АЦП; S_y , S_K —

чувствительности ВУ и К соответственно; $S_y = \frac{R_8}{R_7} + 1$,

номинально $S_K = 1$; h — толщина исследуемого об-
разца; k_{dx} — коэффициент деления делителя,

$$K_{dx} = \frac{R_5}{R_4 + R_5};$$

$$P = \frac{U_y'' C_0}{S k_{dy}},$$

где $U_y'' = \frac{N_P q}{S_y S_K}$, N_P — код АЦП при коммутации на-
пряжения U_y'' ; C_0 — емкость образцового конден-

сатора в схеме Сойера—Тауэра; S — площадь обкла-
док конденсатора с сегнетоэлектрическим образцом;
 k_{dy} — коэффициент деления делителя,

$$k_{dy} = \frac{R_3}{R_2 + R_3}.$$

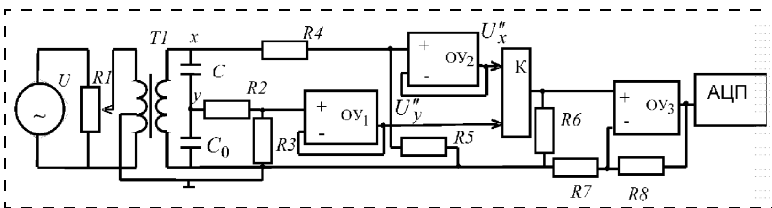


Рис. 2. Функциональная схема каналов измерения полевых зависимостей: U — переменное напряжение синусоидальной формы; $R1-R8$ — резисторы; $T1$ — трансформатор; C , C_0 — соответственно конденсаторы с исследуемым сегнетоэлектриком и образцовый; $ОУ1-ОУ3$ — операционные усилители; $К$ — коммутатор; АЦП — аналого-цифровой преобразователь

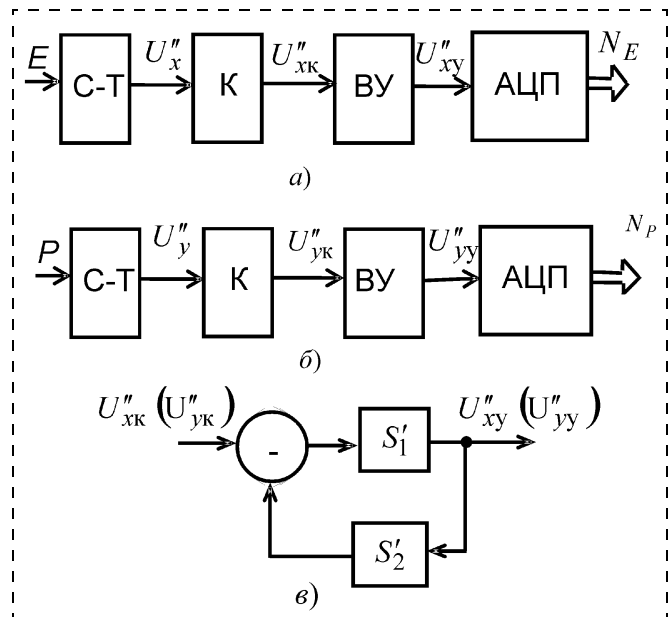


Рис. 3. Структурные функциональные модели канала измерения напряженности электрического поля E (а); канала измерения поляризованности (б); выходного усилителя (в): $C-T$ — схема Сойера—Тауэра; $К$ — коммутатор; $ВУ$ — выходной усилитель; S'_1 , S'_2 — соответственно чувствительности звеньев прямой и обратной связи операционного усилителя

Аналогично получены математические функцио-
нальные модели для емкости и тангенса угла диэлек-
трических потерь:

$$C_x = \frac{U_y'' k_{dx} S_{OY_2}}{U_x'' k_{dy} S_{OY_1}},$$

где S_{OY_2} , S_{OY_1} — чувствительности повторителей на
основе операционных усилителей OY_2 и OY_1 соот-
ветственно

$$\text{tg}\delta = \frac{\oint U_x'' dU_y''}{(U_x'')_m (U_y'')_m},$$

где $(U_x'')_m$, $(U_y'')_m$ — амплитудные значения синусоидальных напряжений U_x'' и U_y'' на выходе схемы Сойера—Тауэра.

Структурные функциональные модели каналов измерения E и P содержат общую часть: $К$, $ВУ$, $АЦП$, что указывает на целесообразность метрологического анализа отдельно схемы Сойера—Тауэра и вышеуказанной общей части. Метрологические структурные модели соответственно каналов измерения E и P до комму-

татора и общей части этих двух каналов после коммутатора (рис. 4, а—в) учитывают следующие составляющие погрешностей: методические в виде погрешности модели объекта и метода измерений; инструментальные, состоящие из основной статической (с разделением на аддитивную, мультипликативную, нелинейную) и динамической. На основе соответствующих структурных моделей могут быть получены математические метрологические модели результатов измерения E , P , C , $\text{tg}\delta$. Ниже в качестве примера приведен расчет погрешностей измерения напряженности и поляризованности.

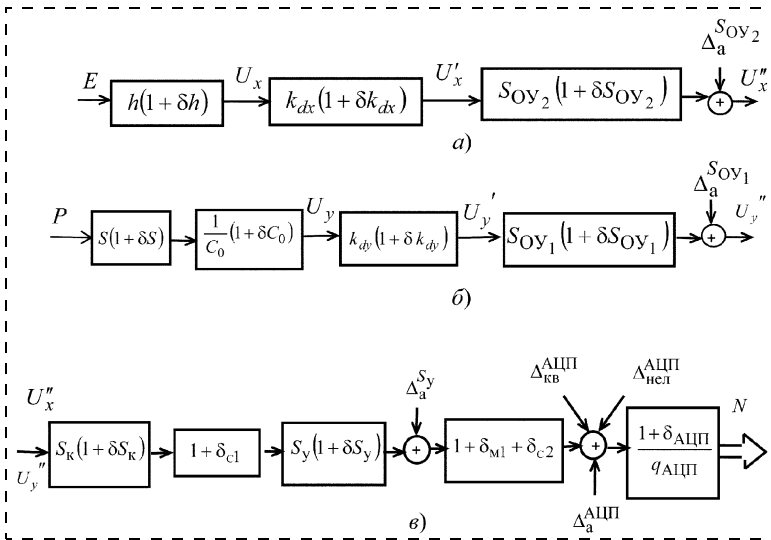


Рис. 4. Метрологические модели канала измерения напряженности электрического поля E до коммутатора (а); канала измерения поляризованности P до коммутатора (б); общей части каналов измерения после коммутатора (в); h — толщина сегнетоэлектрического образца; δh — относительная погрешность измерения толщины; C_0 и δC_0 — соответственно емкость образцового конденсатора и ее относительная погрешность; k_{dx} , k_{dy} и δk_{dx} , δk_{dy} — соответственно коэффициенты деления делителей и их относительные погрешности; S_{OY_2} , S_{OY_1} , S_{BY} и δS_{OY_2} , δS_{OY_1} , δS_{BY} и $\Delta_a^{SOY_2}$, $\Delta_a^{SOY_1}$ и Δ_a^{SV} — соответственно чувствительности повторителей, выходного усилителя и их мультипликативные и аддитивные погрешности; S_K , δS_K — соответственно чувствительность коммутатора и его относительная мультипликативная погрешность; $q_{AЦП}$ и $\Delta_{AЦП}$ — ступень квантования АЦП и ее относительная мультипликативная погрешность; $\Delta_a^{AЦП}$, $\Delta_{нел}^{AЦП}$, $\Delta_{кв}^{AЦП}$ — аддитивная, нелинейная и погрешность квантования АЦП; δ_{C1} , δ_{C2} — относительные погрешности согласования коммутатора с выходным усилителем и выходного усилителя с АЦП соответственно; Δ_{M1} — методическая погрешность

Погрешности измерения напряженности электрического поля

Аддитивная погрешность

$$\Delta_a^E = \sqrt{\left(\frac{S_{OY_2}}{hk_{dx}} + \frac{\Delta_a^{AЦП}}{S_Y hk_{dx}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{кв}^{AЦП}}{S_Y hk_{dx}}\right)^2}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta_a^{SOY_2}$ — аддитивная погрешность повторителя на основе ОУ₂,

$$\Delta_a^{SOY_2} = e_{см2} + e_{сф2} + I_{BX2}(R_5 \| R_4 + Z_T \| Z_C), \quad (2)$$

где $e_{см2}$, $e_{сф2}$ — соответственно напряжение смещения и синфазное ОУ₂; I_{BX2} — его входной ток; Z_T — сопротивление вторичной обмотки трансформатора T_1 , Z_C — эквивалентное сопротивление, образованное емкостными сопротивлениями конденсаторов C_x и C_0 ; Δ_a^Y — аддитивная погрешность ВУ, обусловленная разностью входных токов ΔI_{BX3} , напряжением смещения $e_{см3}$, синфазным напряжением $e_{сф3}$ операционного усилителя ОУ₃ и определяется выражением [6]

$$\Delta_a^Y = \sqrt{(I_{BX3}(R_6 S_Y - R_8))^2 + (\Delta I_{BX3} R_6 S_Y)^2 + (e_{см3}^2 + e_{сф3}^2) S_Y^2};$$

$\Delta_a^{AЦП}$, $\Delta_{кв}^{AЦП}$ — аддитивная погрешность, приведенная ко входу АЦП и погрешность квантования АЦП соответственно.

Погрешность нелинейности $\Delta_{нел}^E$, приведенная ко входу канала измерения E ,

$$\Delta_{нел}^E = \frac{\Delta_{нел}^{AЦП}}{S_Y hk_{dx}}, \quad (3)$$

где $\Delta_{нел}^{AЦП}$ — погрешность нелинейности АЦП.

Мультипликативная погрешность $\delta_{мул}^E$ в относительном виде:

$$\delta_{мул}^E = \sqrt{(\delta h)^2 + (\delta k_{dx})^2 + (\delta S_{OY_2})^2 + (\delta S_Y)^2 + (\delta_{AЦП})^2}, \quad (4)$$

где δh — погрешность измерения толщины образца; δk_{dx} — погрешность делителя, $\delta k_{dx} =$

$$= \frac{R_5}{R_4 + R_5} (\delta R_4 + \delta R_5); \delta S_{OY_2} — мультипликативная погрешность повторителя на ОУ₂,$$

$$\delta S_{OY_2} = -\frac{1}{k_{y2}}, \text{ где } k_{y2} — коэффициент усиления ОУ₂ без обратной связи; \delta S_Y — мультипли-$$

$$\text{кативная погрешность ВУ, } \delta S_Y = \frac{R_8}{R_7 + R_8} (\delta R_7 + \delta R_8); \delta_{AЦП} — мультипликативная погрешность АЦП.$$

С учетом аддитивной, нелинейной и мультипликативной составляющих, описываемых выражениями (1), (3), (4) соответственно, статическая инструментальная погрешность $\Delta_{и}^E$, приведенная ко входу канала измерения E , имеет вид

$$\Delta_{и}^E = \sqrt{(\Delta_a^E)^2 + (\Delta_{нел}^E)^2 + (\delta_{мул}^E E)^2}.$$

Динамическая погрешность $\Delta_{дин}^E$ обусловлена главным образом временем установления выходного сигнала из-за инерционности звеньев ИК и определяется видом функциональной зависимости:

$$\Delta_{дин}^E = E(t_y), \quad (5)$$

где t_y — время установления выходного сигнала ИК, определяемое выражением

$$t_y = t_y^{C-T} + t_y^{BY} + t_y^{AЦП},$$

где t_y^{C-T} — время установления выходного сигнала схемы Сойера—Тауэра, определяемое переходным процессом.

Методическая погрешность $\delta_{мет}^E$ при измерении E описывается формулой

$$\delta_{мет}^E = \delta_{C1} + \delta_{C2} + \delta_{M1}, \quad (6)$$

где δ_{C1} — погрешность согласования К и ВУ, $\delta_{C1} = -\frac{R_{\text{кл}}}{R_6}$, где $R_{\text{кл}}$ — сопротивление замкнутого коммутатора; δ_{C2} — погрешность согласования ВУ и АЦП, $\delta_{C2} = -\frac{R_{\text{вых}}^{\text{ВУ}}}{R_{\text{АЦП}}^{\text{ВУ}}}$, где $R_{\text{вых}}^{\text{ВУ}}$ — выходное сопротивление ВУ, $R_{\text{АЦП}}^{\text{ВУ}}$ — входное сопротивление АЦП; δ_{M1} — методическая погрешность, обусловленная допущением $S'_1 S'_2 \gg 1$, где S'_1, S'_2 — соответственно чувствительности звеньев прямой и обратной связей операционного усилителя ОУ₃ (см. структурную функциональную модель на рис. 3, в), $\delta_{M1} = \frac{1}{S'_1 S'_2}$.

Погрешности измерения поляризованности

Аддитивная погрешность Δ_a^P , приведенная ко входу, определяется выражением

$$\Delta_a^P = \sqrt{\left(\frac{C_0}{S_{\text{ОУ}_1} S k_{dy}} \left(\Delta_a^{S_{\text{ОУ}_1}} + \frac{\Delta_a^y + \Delta_{\text{кв}}^{\text{АЦП}}}{S_y} \right) \right)^2 + \left(\frac{C_0 \Delta_{\text{кв}}^{\text{АЦП}}}{S S_y S_{\text{ОУ}_1} k_{dy}} \right)^2}, \quad (7)$$

где S — площадь обкладок конденсатора с исследуемым сегнетоэлектриком; $S_{\text{ОУ}_1}$ — чувствительность повторителя на основе ОУ₁; $\Delta_a^{S_{\text{ОУ}_1}}$ — аддитивная погрешность повторителя, рассчитывается аналогично $\Delta_a^{S_{\text{ОУ}_2}}$ (см. выражение (2)); k_{dy} — коэффициент деления делителя, $k_{dy} = \frac{R_3}{R_2 + R_3}$; Δ_a^y — аддитивная погрешность ВУ, уже рассмотренная в формуле (1); $\Delta_a^{\text{АЦП}}$, $\Delta_{\text{кв}}^{\text{АЦП}}$ — аддитивная погрешность и погрешность квантования АЦП соответственно; S_y — реальная чувствительность ВУ; C_0 — емкость образцового конденсатора в схеме Сойера—Тауэра.

Погрешность нелинейности, приведенная ко входу канала измерения поляризованности,

$$\Delta_{\text{нел}}^P = \frac{\Delta_{\text{нел}}^{\text{АЦП}} C_0}{S_{\text{ОУ}_1} S S_y k_{dy}},$$

где $\Delta_{\text{нел}}^{\text{АЦП}}$ — погрешность нелинейности АЦП; все другие величины рассмотрены в формуле (7).

Относительная мультипликативная погрешность

$$\delta_{\text{мул}}^P = \sqrt{(\delta C_0)^2 + (\delta S_{\text{ОУ}_1})^2 + (\delta k_{dy})^2 + (\delta S_y)^2 + (\delta_{\text{АЦП}})^2},$$

где δC_0 — относительная погрешность емкости образцового конденсатора; $\delta S_{\text{ОУ}_1}$ — мультипликативная погрешность повторителя на основе ОУ₁; δk_{dy} — относительная погрешность делителя, $\delta k_{dy} = \frac{R_3}{R_2 + R_3} (\delta R_2 + \delta R_3)$.

Относительная погрешность метода измерения поляризованности имеет такие же составляющие, как и относительная погрешность метода измерения напряженности и определяется выражением (6). Суммарная методическая погрешность должна включать также погрешность модели сегнетоэлектрика, вычисление которой рассмотрено в [5].

Динамическая погрешность измерения полевой зависимости $P(E)$ зависит от ее крутизны и определяется выражением

$$\Delta P_{\text{дин}}(E) = \Delta_{\text{дин}}^E \frac{dP(E)}{dE},$$

где $\Delta_{\text{дин}}^E$ — динамическая погрешность измерения напряженности электростатического поля, определяемая формулой (5); $\frac{dP(E)}{dE}$ — производная, определяющая крутизну функциональной зависимости $P(E)$.

Результаты метрологического анализа автоматизированной измерительной установки

Результаты аналитического определения предельных погрешностей измерения $E, T, P, C, \text{tg} \delta$ для конкретной схмотехнической реализации установки сведены в табл. 2.

Метрологический анализ установки показал необходимость регулировки нуля выходного усилителя, аддитивная погрешность которого $\Delta_a^y = 105$ мВ на порядок выше других аддитивных составляющих. Погрешность модели объекта присуща всем измеряемым величинам, кроме воздействий, т. е. E и T , при измерении которых методическая погрешность обусловлена в основном погрешностями согласования компонентов.

Погрешность нелинейности при измерении всех рассматриваемых величин пренебрежимо мала по сравнению с аддитивными и мультипликативными

Таблица 2

Предельные значения инструментальных и методических погрешностей измерения

Величина с указанием диапазона измерений	Основная инструментальная погрешность	Погрешность метода измерений
$E = \pm 240 \cdot 10^3$ В/м	$\pm [6 \cdot 10^3 + 10^{-2} E]$ В/м	$[-0,01 E; 0]$ В/м
$T = 18 \dots 120$ °С	$[-0,04 T; 0]$ °С	$[-0,04 T; 0]$ °С
$P = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ Кл/м ²	$\pm [2 \cdot 10^{-4} + 0,014 P]$ Кл/м ²	$[-0,01 P; 0]$ Кл/м ²
$C = 0 \div 25$ нФ	$\pm [0,6 + 0,01 C]$ нФ	$[-0,01 C; 0]$ нФ
$\text{tg} \delta = 0 \div 1$	$\pm [0,03 + 0,028 \text{tg} \delta]$	$[-0,01 \text{tg} \delta; 0]$

составляющими (см. табл. 2), основная инструментальная погрешность измерения T содержит только мультипликативную составляющую, что достигается путем коррекции аддитивной погрешности.

Заключение

Рассмотрено применение методологии функционального и метрологического анализа к оцениванию погрешностей измерения свойств сегнетоэлектриков на автоматизированной измерительной установке. Показано, что данный подход позволяет вывить погрешности на различных этапах разработки средств измерений: от анализа модели материала до подбора конкретных элементов. На примере метрологического анализа каналов измерения E и P автоматизированной измерительной установки проведен расчет инструментальных погрешностей с разделением на аддитивную, мультипликативную и нелинейную составляющие. Подобный детальный анализ погрешностей целесообразно применять в случае исследования материалов микро- и нанoeлектроники, когда требуется высокая достоверность измерений.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых, грант № МК-5168.2007.8; № Г. Р. 01.2.007 08037.

Список литературы

1. Кузин А. Ю., Календин В. В., Марютин В. Н. Методы и средства измерений линейных размеров в нанометровом диапазоне // Микросистемная техника. 2001. № 4. С. 9–19.
2. Календин В. В., Новиков Ю. А., Раков А. В., Толуа П. А. Метрология линейных размеров в нанотехнологии // Научная сессия МИФИ. 2005. Т. 9. С. 198–199.
3. Берман Л. С. Деполяризация в структуре металл— p -сегнетоэлектрик— n -полупроводник // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 3. С. 332–335.
4. Шлыков Г. П. Функциональный и метрологический анализ при проектировании средств измерений и контроля. Пенза: Изд-во Пенз. гос. техн. ун-та, 1997. 94 с.
5. Печерская Е. А. Метрологические аспекты исследования активных диэлектриков для микро- и наноиндустрии // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 7. С. 41–44.
6. Pecherskaya Y. A., Shlykov G. P. Calibration program of the measuring — computer complex for ferroelectrics properties research // Absstr. International Seminar on Relaxor Ferroelectrics. Dubna, 1996. P. 85.

УДК 621.3

Г. А. Мустафаев¹, д-р техн. наук,
А. Г. Мустафаев¹, канд. техн. наук,
ГОУ ВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет",
г. Нальчик,
¹ ГОУ ВПО "Дагестанский государственный технический университет", г. Махачкала

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КНИ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ К НАКОПЛЕННОЙ ДОЗЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследуются различные конструкции КНИ МОП-транзисторов, работающих в частично обедненном режиме. Рассмотрены параметры, влияющие на деградацию приборных КНИ-структур при воздействии ионизирующего излучения. Определена конструкция КНИ МОП-транзистора с повышенной устойчивостью к накопленной дозе излучения.

Введение

Структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) имеют значительные преимущества перед структурами, изготовленными на объемном кремнии, а именно: меньшую рассеиваемую мощность; малый эффект короткого канала; малые паразитные емкости и высокую стойкость к единичным отказам при воздействии радиации.

Известно [1], что причиной деградации параметров МОП-транзисторов под действием ионизирующих излучений являются процессы, происходящие в подза-

творном оксиде и на границе раздела Si—SiO₂. При облучении в оксиде кремния происходит генерация электронно-дырочных пар и их первичная рекомбинация. Электроны, имеющие более высокую подвижность, чем дырки, за короткое время стекают в затвор или кремниевую подложку. Дырки при переносе через оксид захватываются на ловушках, и в подзатворном SiO₂ происходит накопление положительного заряда. При этом на границе раздела Si—SiO₂ возникают дополнительные уровни поверхностных состояний.

На радиационную стойкость приборных КНИ-структур, в числе прочих, оказывают влияние два фактора:

- эффект плавающей базы, который снижает радиационную стойкость;
- утечка через канал на границе Si—SiO₂.

Для уменьшения эффекта плавающей базы можно привязать базу к фиксированному потенциалу (обычно к истоку) [2]. Недостатком данного способа является значительное увеличение размеров транзистора, что делает этот метод неприемлемым для СБИС с высокой степенью упаковки.

Ввиду наличия скрытого слоя SiO₂, ионизирующее излучение может оказывать более разрушительное влияние на КНИ ИС, чем на ИС, изготовленные на объемном кремнии (рис. 1, а). На границе раздела Si—SiO₂ на ловушках в скрытом слое появляется положительный заряд. Скрытый слой содержит определенное количество дефектов, что обуславливает заряд на ловушках [5]. При захвате заряда в оксиде вблизи границы раздела происходит инверсия, создавая проводимость между истоком и стоком.

Различными авторами [6, 7] разработаны методы формирования радиационно-стойких окси-

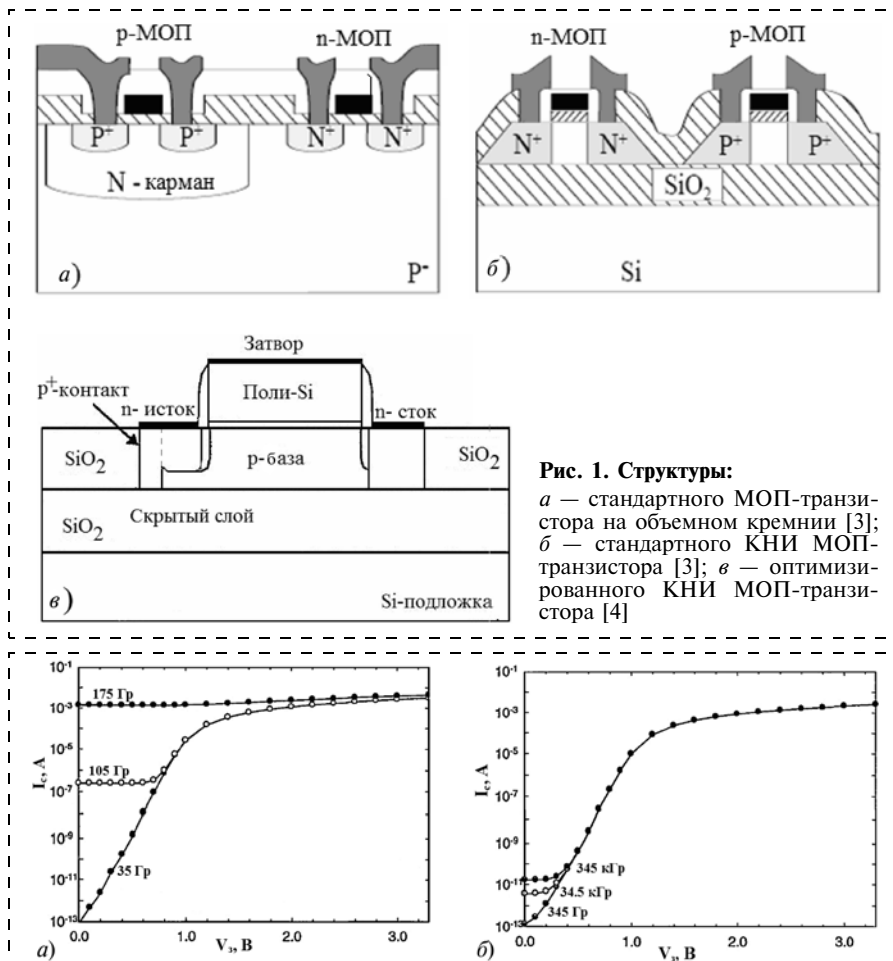


Рис. 2. Сток-затворные характеристики КНИ МОП-транзисторов:

а — конструкция по рис. 1, б; б — конструкция по рис. 1, в

дов, которые снижают образование заряда на границе раздела Si—SiO₂. Так, предложен способ [6] увеличения радиационной стойкости структур кремний-на-изоляторе путем внедрения в скрытый слой SiO₂ ионов Al, As, B, N, Ge и Si. Для уменьшения радиационных повреждений активного слоя кремния, полученных в процессе ионной имплантации, проводится термический отжиг при температуре 800...1100 °С. В результате, транзисторы на подложках с легированным скрытым оксидом имеют радиационную стойкость 500...1000 Гр. При легировании скрытого оксида через слой активного кремния происходит изменение физических свойств Si, таких как подвижность, проводимость и концентрация носителей, что отрицательно влияет на работу транзисторов.

В данной работе исследуются радиационная стойкость КНИ МОП-транзистора (рис. 1, в), ра-

ботающего в частично обедненном режиме. Конструкция исследуемого транзистора сходна со структурой обычного КНИ МОП-транзистора (рис. 1, б), но со следующими отличиями:

- глубина области истока меньше толщины приборного слоя кремния;
- переходы стока и истока являются асимметричными;
- около истока расположена сильнолегированная область *p*-типа, являющаяся контактом к базе.

Радиационно-индуцированный эффект утечки тока через канал на

границе Si—SiO₂ значительно уменьшается или исключается, так как область истока не проходит через весь слой кремния. Проводимость между стоком и истоком отсутствует, даже если область вблизи границы со скрытым слоем инвертирована вследствие захваченного на ловушки заряда.

Эксперимент

Было проведено исследование транзисторов, изготовленных по конструкции, показанной на рис. 1, б и рис. 1, в. Измерялась зависимость тока утечки КНИ-транзистора при различных дозах излучения от напряжения на затворе. Толщина приборного слоя кремния 180 нм, глубина истока 90 нм и толщина скрытого слоя 370 нм, ретроградное распределение примеси в базе. Для стандартного *n*-канального КНИ МОП-транзистора (рис. 2, а) заметны значительные утечки через обратный канал, даже при малом индуцированном излучением заряде. При дозе излучения 100 Гр обычный КНИ МОП-транзистор показывает значительные утечки (свыше 10⁻⁷ А). Это происходит потому, что заряд, захваченный на ловушки в оксиде, инвертирует проводимость и создает канал утечки между областями стока и истока (рис. 3, а), что приводит к значительным потерям тока при смещении, приложенному к стоку.

КНИ МОП-транзистор, изготовленный по оптимизированной конструкции, показывает превосходные результаты (рис. 2, б) — даже при высоких дозах радиации (свыше 300 кГр) значительных утечек тока нет. Устойчивость к накопленной дозе излучения повышается на три порядка. Как показано на рис. 3, б, хотя инверсия слоя около обратного канала и присутствует, утечки не происходит.

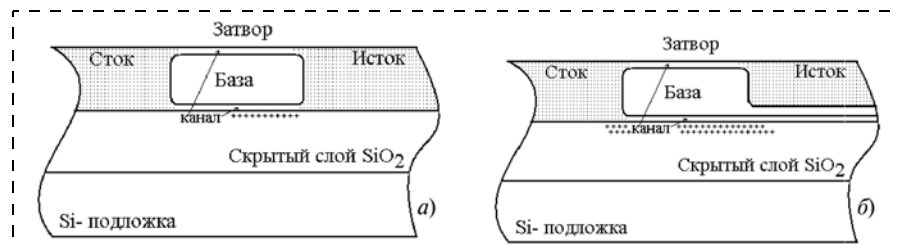


Рис. 3. Распределение электронов в приборном слое КНИ-структуры:

а — приводящее к образованию канала на границе Si—SiO₂; б — не приводящее к образованию канала

Выводы

КНИ МОП-транзистор, изготовленный по конструкции, приведенной на рис. 1, в, обладает большей радиационной стойкостью к накопленной дозе облучения, сохраняя при этом все достоинства тонкопленочного КНИ МОП-транзистора. Высокая стойкость к накопленной дозе излучения достигается применением конструктивных приемов и не требует проведения специальных технологических операций. Подобная конструкция пригодна для

использования в ИС с высокой плотностью упаковки.

Список литературы

1. Schwank J. R. Space and Military Radiation Effects in Silicon-on-Insulator Devices // Proc. of IEEE International SOI Conference Short Course Silicon-on-Insulator Circuits / ed. J. P. Colinge. 1996. P. 5-1—5-75.
2. Hite L. R., Lu H., Houston T. W. et al. An SEU Resistant 256K SOI SRAM // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1992. Vol. 39. P. 2121.
3. Celler G. K., Cristoloveanu S. Frontiers of silicon-on-insulator // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. # 9. P. 4955—4978.

4. Parke S., Goldston M., Hackler D. Review of SOI MOSFET Designs for Total Dose Radiation Reliability, www.americansemi.com.

5. Warren W. L. et al. Paramagnetic Defect Centers in Irradiated BESOI and SIMOX Buried Oxides // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1993. Vol. 40. P. 1755.

6. Hughes H., McMarr P. Radiation-Hardening of SOI by Ion Implantation into the Buried Oxide Layer. Патент США № 5,795,813 (1998).

7. Liu S. T., Jenkins W. C., Hughes H. L. Total Dose Radiation Hard 0.35 μ m SOI CMOS Technology // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. Vol. 45. P. 2442.

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

УДК 531.781.2.084.2:629.7

Е. М. Белозубов, канд техн. наук,
Н. Е. Белозубова,
НИИ физических измерений, г. Пенза

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ТЕНЗОРЕЗИСТОРНЫЕ ДАТЧИКИ ДАВЛЕНИЯ — ИЗДЕЛИЯ НАНО- И МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Показано, что тонкопленочные тензорезисторные датчики давления являются изделиями нано- и микро- системной техники. В связи с этим исследование работы таких датчиков необходимо проводить с учетом наличия в них наноструктур.

Датчики давления являются важнейшими элементами систем управления ракетной и авиационной техники. Наиболее ответственные измерения давлений в ракетной и авиационной технике необходимо проводить непосредственно в месте протекания высокоэнергетических процессов при одновременном дестабилизирующем влиянии внешних воздействующих факторов [1]. Тонкопленочные тензорезисторные датчики давления (ТТДД), представляющие собой гетерогенные структуры, в силу присущих им преимуществ, важнейшим из которых является оптимальное сочетание высокой устойчивости к воздействию дестабилизирующих факторов с приемлемыми метрологическими характеристиками, в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к датчикам давления для изделий ракетной и авиационной техники. Поэтому ТТДД уже более 25 лет успешно используются для измерения давлений при экспериментальной отработке и штатной эксплуатации практически всех ра-

кетно-космических систем, созданных в эти годы в нашей стране [2].

Учитывая, что нано- и микросистемная техника (НМСТ) пока не имеет канонизированной терминологии [3, 4, 6—11], рассмотрим возможность отнесения ТТДД к изделиям НМСТ в соответствии с современными представлениями. В [3] определено, что микроэлектромеханическая система (МЭМС) — это совокупность электронных и механических элементов (компонентов), выполненных в микроисполнении на основе групповых методов. Отнесение ТТДД к МЭМС не вызывает сомнений. Действительно, ТТДД — это совокупность электронных (тонкопленочные тензорезисторы, терморезисторы, проводники) и механических элементов (мембрана, балка), выполненных в микроисполнении (ширина тензорезисторов порядка 100 мкм, толщины мембран или балок 150...1500 мкм) на основе групповых методов (тонкопленочной технологии). Таким же образом ТТДД подпадают под определение МЭМС, которое принято в США [3]: "интегрированное микроустройство или система, комбинирующее электрические или механические компоненты, изготовленные по технологиям, совмещенным с технологиями интегральных схем и имеющие размеры от микрометров до миллиметров".

Теперь о возможности отнесения ТТДД к изделиям НМСТ. В [3] показано, что НМСТ — сверхминиатюрные механизмы, приборы, машины с ранее недостижимыми массогабаритными, энергетическими показателями и функциональными параметрами, создаваемыми интегрально-групповыми экономическими эффективными процессами микро- и нанотехнологии. ТТДД удовлетворяет этому определению, так как они относятся к сверхминиатюрным приборам с ранее недостижимыми массогабаритными, энергетическими показателями.

Подтверждением этого является то, что применение традиционных технологий не позволяет созда-

вать датчики давления на тензорезистивном принципе преобразования с массогабаритными, энергетическими показателями и функциональными параметрами, которыми обладают ТТДД [1, 2]. Кроме того, ТТДД создаются с применением интегрально-групповой экономически эффективной тонкопленочной технологии, которая, как будет показано далее, относится к нанотехнологии.

Достаточно полное определение нанотехнологии приведено в [4]: "Нанотехнология — это совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба".

Так как характеристики изготовленных ТТДД (объектов) очень жестко регламентируются, то с полной уверенностью можно сказать, что они создаются контролируемым образом. ТТДД включает в себя в качестве обязательного компонента тензорезисторы, толщина которых по данным последних исследований составляет 40...70 нм, что менее 100 нм. Как тензорезисторы, так и изготовленные с их применением датчики имеют по сравнению с тензорезисторами и датчиками, созданными не по нанотехнологиям, принципиально новые качества, в частности, по метрологии, стойкости к внешним воздействующим факторам, габаритно-массовым характеристикам и т. д. [1, 2].

Как тензорезисторы, так и изготовленные с их применением датчики позволяют осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба (тензорезисторы в датчики, а датчики — в системы измерения и управления). Таким образом, тонкопленочная технология является нанотехнологией. Аналогично предыдущему, материал тензорезисторов соответствует определению, приведенному в [4]: "Наноматериалы — материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками".

Тогда ТТДД полностью соответствуют определению, приведенному в [4]: "Наносистемная техника (НСТ) — это полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям". Кроме того, ТТДД можно отнести к изделиям НМСТ и по следующим соображениям, приведенным в [4]: "Микромеханика и наномеханика — это не только элементы механики, выполненные в единицы микрометров или, соответственно нанометров, это также элементы, компоненты или устройства значительно больших размеров (например, единицы миллиметров), но у которых, например, точность изготовления элементов конструкции составляет микрометры и нанометры, и этот размерный фактор прецизионности

обработки позволяет достигать новых качественных показателей, т. е. получать параметры, ранее недостижимые. Подобные устройства следует относить к наносистемной технике".

В ТТДД упругие элементы, в качестве которых, как правило, используются металлические мембраны или балки, со стороны сопряжения с диэлектрической пленкой и тензорезисторами изготавливаются с высотой микронеровностей не более 100 нм. Это связано с тем, что при высоте микронеровностей упругих элементов более 100 нм становится принципиально невозможным получение устойчивых тензорезистивных тонкопленочных структур, а следовательно, и новых качественных показателей, характерных для ТТДД. Таким образом, и по этим соображениям ТТДД необходимо относить к изделиям НМСТ.

Кроме этого, так как ТТДД представляет собой систему, состоящую из подсистем [5] с нанометрическими характеристическими размерами, то они удовлетворяют понятию "наносистема", приведенному в [5—7]. При этом "приставка "нано" означает скорее особое обобщенное отражение объектов исследований (ТТДД), прогнозируемых явлений, эффектов и способов их описания, чем просто характеристика протяженности базового структурного элемента" [8]. Из всего сказанного можно сделать следующие выводы:

- ТТДД являются изделиями НМСТ;
- исследование штатной работы и аномальных явлений в ТТДД необходимо проводить с учетом наличия в них наноструктур.

Характерным примером является спонтанное изменение сопротивлений, которое наблюдается на некоторых тензорезисторах и приводит к аналогичному изменению начального выходного сигнала ТТДД. Многолетние исследования ТТДД при традиционном подходе не позволили выявить однозначную причину и выработать достаточно эффективные меры прогнозирования этого явления. Учитывая приведенные выше соображения, можно сказать, что имеются достаточные основания для выдвижения гипотезы о том, что одной из возможных причин случайных изменений сопротивлений некоторых тензорезисторов может быть влияние наноструктур оксидов переходных металлов.

Переходные металлы хром, ванадий используются в ТТДД как в качестве компонента тензорезистивного сплава (хром в сплаве Х20Н75Ю), так и в качестве пленки, обеспечивающей адгезию контактных площадок и тензорезисторов (ванадий). Исследования показали, что при использовании термического метода напыления тонкопленочных тензорезисторов они структурируются в виде более тонких слоев хрома, никеля и т. д. В результате различных причин — нарушения режимов технологического процесса, отсутствия единого вакуумного цикла при формировании тензорезисторов и контактных площадок — происходит образование широкой гаммы оксидов хрома и ванадия. В результате существования незаполненных электронных d -оболочек в соединениях с кислородом элементы переходных групп образуют сложные системы с переменной валентностью, обладающие различными

свойствами. В частности, что особенно важно для ТТДД, по типу проводимости эти вещества могут быть диэлектриками, полупроводниками или металлами.

Отличительным свойством оксидов переходных металлов является то, что в большинстве из них наблюдается переход металл—изолятор при некоторой критической температуре. Скачок электропроводности и критическая температура при переходе зависят от типа оксида. Например, для оксидов ванадия скачок электропроводности достигает пяти и более порядков, а критическая температура принимает различные значения в пределах от 70 до 450 К. Указанный диапазон температур для современных ТТДД является рабочим. Поэтому вероятность скачка электропроводности оксидов переходных металлов очень высока. Отсюда следуют возможные направления исследований по устранению случайных изменений сопротивлений тензорезисторов (по мере возможности их реализации):

- возможность выявления оксидов переходных металлов на ранних стадиях изготовления;
- создание технологических процессов формирования тензорезисторов, исключающих возможность образования оксидов переходных металлов;
- создание тензорезистивных структур без применения переходных металлов.

Список литературы

1. Мокров Е. А. Проблемы и перспективы развития датчиковой аппаратуры // Микросистемная техника. 2003. № 9. С. 11—17.
2. Белозубов Е. М. Перспективные тонкопленочные тензорезисторные датчики давления для ракетной и авиационной техники // Измерительная техника. 2004. № 5. С. 37—41.
3. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. 592 с.
4. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
5. Мокров Е. А., Белозубов Е. М. Базовая системная модель нового поколения тонкопленочных тензорезисторных датчиков давления для ракетной и авиационной техники // Датчики и системы. 2005. № 6. С. 10—14.
6. Пул.-мл., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
7. Чеховой А. Н. Нанотехнология вокруг нас: синергетика наноконструирования в промышленности и экологии. М.: Эксподизайн, 2005. 114 с.
8. Лучинин В. В. Введение в индустрию наносистем // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 5. С. 2-7.
9. Иванов А. А., Мальцев П. П., Телец В. А. О направлениях развития микросистемной техники // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 1. С. 2—12.
10. Беляев В. МЭМС/НСТ в современной технике на примере автомобилестроения и авиации // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 5. С. 37—44.
11. Мальцев П. П., Вернер В. Д. Возможности и ограничения перехода от микросистемной техники к наносистемной технике // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 10. С. 2—5.

УДК 621.382

Д. Ю. Адамов, канд. техн. наук,
О. С. Матвеевко,
ООО "Юник Ай Сиз", г. Москва

ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ В НАНОМЕТРОВЫХ КМОП-МИКРОСХЕМАХ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМИ

Рассмотрены основные дестабилизирующие факторы в нанометровых КМОП-микросхемах и методы борьбы с ними: снижение влияния технологического разброса и импульсных помех, уменьшение токов утечки.

Основные дестабилизирующие факторы

Развитие технологии по пути уменьшения размеров элементов при сохранении основных принципов работы и конструкции МОП-транзисторов привело к усилению эффектов, ранее не учитывавшихся при разработке микросхем. Это технологический разброс параметров элементов, неконтролируемые утечки транзисторов, влияние импульсных помех на быстроедействие и функционирование изделий [1]. В технической литературе активно обсуждаются вопросы совершенствования технологии и конструкции нанометровых КМОП-микросхем, направленные

на снижение разброса, утечек и помех. Однако уже функционируют несколько десятков производственных участков, выпускающих микросхемы с размерами элементов менее 100 нм и использующих традиционные планарные транзисторные структуры в объемном кремнии [2].

Возможности современного нанометрового производства таковы, что подготовка производства одной микросхемы обходится от 5 до 10 млн долл., без учета затрат на ее разработку. Технически и экономически оправдан выпуск только сложных микросхем, содержащих десятки и сотни миллионов транзисторов [2]. Рубеж в миллиард транзисторов преодолен еще в 2005 г. Затраты на разработку нового микропроцессора превышают 500 млн долл. [3].

Развитие систем проектирования микросхем значительно отстает от возможностей технологии. Основной метод проектирования сложных микросхем — это сборка системы на кристалле (СНК) из готовых сложнофункциональных блоков (СФ-блоков), причем модель системы верифицируется только на программном или системном уровне. Усложнение физических процессов в структуре микросхемы при этом никак не учитывается в модели. Процесс расчета влияния дестабилизирующих факторов на характеристики изделий пока еще слабо формализован и основывается на опыте разработчиков.

Оценка влияния дестабилизирующих факторов на работу цифровых микросхем

Воздействия импульсных помех и технологического разброса проявляются в общем снижении быстродействия цифровых микросхем с одновременным увеличением разброса выходных динамических параметров.

Средства САПР позволяют оценить работоспособность схемы для нормальных условий эксплуатации и крайних режимов (повышенная температура в сочетании с минимальным напряжением питания и током КМОП-транзисторов, а также пониженная температура в сочетании с максимальным напряжением питания и током транзисторов). Дестабилизирующие факторы, приводящие к разбросу параметров функционально и конструктивно идентичных логических элементов, современные средства проектирования пока не учитывают.

Для сравнительно простых проектов (менее миллиона элементов) при больших топологических размерах (0,25 мкм и более) влияние дестабилизирующих факторов на выходные параметры цифровых микросхем можно не учитывать. Однако для микросхем с размерами 180 нм и менее отклонения динамических параметров от расчетных значений очень заметны и возрастают с увеличением степени интеграции. Конкретные значения параметров технологического разброса и воздействующих помех в большинстве случаев неизвестны и не исследованы. Установлено, что параметры технологического разброса зависят от используемой библиотеки элементов и конкретного технологического маршрута [4]. Помехи в подложке можно разделить на две основных составляющих. Импульсные помехи между соседними элементами достигают десятков процентов логического перепада, но быстро затухают с увеличением расстояния. Фоновые помехи с широким спектром частот распространяются по всему кристаллу, а их амплитуда составляет не более 2 % логического перепада [5]. Импульсные помехи в цепях питания синхронизируются тактовой частотой. Наибольшую амплитуду имеют составляющие с частотами 30–300 МГц. Именно такие частоты наиболее часто применяются для глобальной синхронизации кристаллов БИС. Максимальные значения помех в цепях питания — десятки процентов [6].

Кроме дестабилизирующих факторов на точность расчета динамических параметров влияет и точность расчета задержек в проводниках. Для микросхем с минимальными размерами элементов 0,25 мкм и более в большинстве случаев достаточно учитывать только емкости проводников. С уменьшением размеров до 180 нм и менее необходимо учитывать еще и влияние сопротивлений линий связи. Для 90 нм требуется дополнительно учитывать индуктивности. Если используется полная модель блока с паразитными резисторами и индукторами, то многократно возрастает время расчетов. Для упрощенной модели увеличиваются погрешности вычислений [7].

Мы предлагаем выполнять оценку влияния дестабилизирующих факторов на быстродействие цифровых микросхем на основе аналитических расчетов с использованием результатов измерений за-

вершенных проектов. В нашем распоряжении имелись образцы тестовых кристаллов и микросхем, разработанных в России и изготовленных за рубежом по КМОП-технологии с минимальными размерами 0,18 мкм. Оценки значений дестабилизирующих факторов получены как путем измерений тестовых кристаллов, так и на основе опубликованных данных [5, 6, 8].

Некоррелированный технологический разброс задержек логических элементов определяется разбросом максимального тока транзисторов. Протоколы измерений тестовых кристаллов производителя дают значение среднеквадратического отклонения тока транзисторов 10–12 % от номинального значения.

Помехи в цепях питания генерируются при переключении большого числа логических элементов в комбинационных блоках. Переключения буферов в цепях синхронизации обычно происходят в те интервалы времени, когда комбинационные блоки не переключаются и не потребляют ток от источника питания. Так как число буферов в цепях синхронизации составляет около 1 % от общего числа вентилях, то и ток потребления в процессе распределения синхросигнала составляет несколько процентов от максимального. В расчетах следует учитывать влияние помех только на комбинационные блоки. Помехи в цепях питания, подложке и сигнальных проводниках действуют синхронно, поэтому их воздействия на задержку сигнала складываются. При измерениях разделить составляющие помех нет возможности. Измерения комплексного воздействия помех на кольцевые генераторы в тестовых кристаллах дают значение для увеличения задержки вентиля 10–15 %.

Оценки точности расчета задержек логических элементов связаны с учетом паразитных емкостей и сопротивлений проводников.

Функционально-логическое моделирование цифровых блоков учитывает только увеличение задержки вентиля как функцию его нагрузочной емкости и длины проводника. Сопротивления проводников не рассчитываются, а фигурируют как скрытые параметры, влияющие на задержку через длину проводника. Ошибки в расчетах задержек логических элементов имеют статистический характер и могут учитываться так же, как и технологический разброс параметров транзисторов. Наши оценки ошибок, связанных с точностью расчетов задержек, дают значение среднеквадратического отклонения задержки, связанного с ограниченной точностью расчетов, 3 % от задержки.

Оценим тактовую частоту цифрового автомата без учета дестабилизирующих факторов. Число логических элементов в блоке около 60 тыс. Число триггеров в регистрах состояний — около 5000. Дерево распределения синхросигнала включает 100 буферов, объединенных в четыре яруса. Максимальная логическая глубина комбинационных блоков $L = 15$ вентилях. Средняя задержка логического вентиля — 80 пс. Средняя задержка буфера синхронизации — 200 пс. Фронты синхросигналов — 170 пс. САПР обеспечила расчетное значение для расхождения фронтов синхросигналов на входах всех триггеров ± 100 пс. Минимальные значения времен установки и удержания (рис. 1) данных на входах триггеров включают

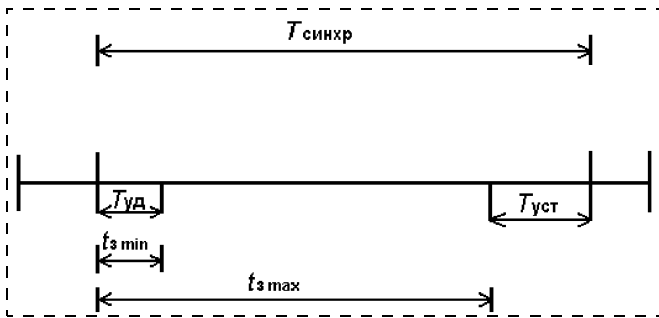


Рис. 1. Временная диаграмма работы цифрового автомата:

$T_{\text{снхр}}$ — период синхросигнала; $T_{\text{уст}}$ — интервал предварительной установки данных на входах регистров состояний; $T_{\text{уд}}$ — интервал удержания данных на входах регистров состояний; $t_{3\text{min}}$ — минимальная расчетная задержка в комбинационных цепях; $t_{3\text{max}}$ — максимальная расчетная задержка в комбинационных цепях

расчетное расхождение фронтов плюс фронт синхросигнала — 0,27 нс. Минимальный период тактового сигнала равен сумме времени установки данных и времени максимальной задержки данных в комбинационной цепи — 1,47 нс. Минимальная задержка сигнала в комбинационной цепи не должна быть менее времени удержания — 0,27 нс. Расчетная максимальная частота синхросигнала не должна превышать 690 МГц.

Оценим влияние дестабилизирующих факторов. Во-первых, это суммарное расхождение фронтов данных и синхросигналов. Поскольку значения технологического разброса и погрешностей вычислений являются случайными величинами, то дисперсия выходных параметров является суммой дисперсий всех элементов.

$$D_y = D_{\text{зл}}L + D_{\text{злр}}L + D_{\text{зс}}m + D_{\text{зср}}m, \quad (1)$$

где D_y , $D_{\text{зл}}$, $D_{\text{злр}}$, $D_{\text{зс}}$, $D_{\text{зср}}$ — дисперсии для времени установки и удержания данных, времени задержки в логической цепи, погрешности расчета задержки в логической цепи, времени задержки в цепи синхросигнала, погрешности расчета задержки синхросигнала; L и m — логическая глубина в комбинационной цепи и длина цепи синхронизации.

Для оценочных величин $D_{\text{зл}} = (0,1t_{\text{зл}})^2$, $D_{\text{злр}} = (0,03t_{\text{зл}})^2$, $D_{\text{зс}} = (0,1t_{\text{зс}})^2$, $D_{\text{зср}} = (0,03t_{\text{зс}})^2$ получим значение дисперсии для времени установки и удержания $D_y = (52\text{пс})^2$, где $t_{\text{зс}}$ — время задержки в цепи синхронизатора.

Оценим влияние импульсных помех. Амплитуда помех в цепи питания достигает 10–15 % от напряжения питания [6]. Основная мощность помех сосредоточена в диапазоне частот ниже частоты синхросигнала, т. е. напряжение питания понижается одновременно на всех логических элементах. Так как выходная проводимость транзисторов квадратично зависит от напряжения питания, а напряжение переключения вентилях линейно, то задержка в первом приближении пропорциональна напряжению питания [9]. Помехи в подложке по абсолютной величине имеют примерно такое же значение, что и

помехи по питанию. Однако их влияние на задержки логических элементов на порядок меньше. В наших оценочных расчетах мы их не учитывали.

Как же должно измениться распределение временных интервалов на временной диаграмме работы цифрового автомата? Время установки и удержания должно быть увеличено на значение, зависящее от числа логических цепей. В нашей схеме около 5000 логических цепей по числу триггеров в регистрах состояний. При нормальном распределении задержек в диапазон $\pm 3\sigma$ не попадут 0,27 % выборок. Это очень много для блока с 5000 логических цепей. Выход годных схем будет очень низким. При запасе $\pm 4\sigma$ вероятность непопадания в интервал снижается на два порядка и вполне удовлетворяет условию выхода годных схем не менее 80 %. Соответственно время установки и удержания данных должно быть увеличено на 208 пс и установлено на уровне 478–480 пс.

Кроме случайных отклонений задержек сигналов воздействие помех в цепях питания синхронизируется тактовым сигналом и всегда увеличивает задержки. Переключения цепей синхронизации происходят в интервалы времени с наименьшей активностью схемы, и влияние помех на задержку тактового сигнала можно не учитывать. Комбинационные цепи переключаются в интервалы времени с наибольшей активностью, и задержки логических цепей могут увеличиваться. Мы приняли увеличение задержки пропорциональным уровню помех по питанию: 15 % от номинальной задержки логической цепи. В нашем случае это 180 пс. Данное значение должно быть прибавлено только ко времени установки данных, так как помехи никогда не уменьшают задержки.

Распределение временных интервалов на временной диаграмме получилось следующее:

- время установки данных на входах триггеров состояний — 660 нс;
- время удержания данных на входах триггеров состояний — 480 пс;
- минимальный период тактового сигнала — 1,86 нс и соответствующая частота синхронизации — 538 МГц;
- минимальная расчетная задержка в комбинационной цепи — 480 пс;
- максимальная расчетная задержка в комбинационной цепи — 1,2 нс.

Наибольший вклад в снижение быстродействия блока вносят факторы статистического разброса задержек логических элементов. Их влияние на быстродействие цифровой микросхемы возрастает с увеличением числа элементов и уменьшением их минимальных размеров.

При измерениях динамических параметров КМОП-микросхем с характеристиками, близкими к использованным в данной работе, наблюдается разброс максимальной тактовой частоты с одновременным ее уменьшением на 30 % от расчетного значения, полученного без учета дестабилизирующих факторов. Наши оценки дают значения динамических параметров, применимые на практике.

Снижение влияния технологического разброса

Во-первых, необходимо определить основные причины, приводящие к разбросу параметров элементов. *Первая группа отклонений* параметров связана с термодинамическими процессами, происходящими в структуре микросхемы в процессе изготовления. Среднеквадратическое отклонение σ любого параметра от среднего значения описывается формулой Пэлгрома [10]

$$\sigma^2 = \frac{A_p^2}{S_{эл}}, \quad (2)$$

где A_p — эмпирический коэффициент; $S_{эл}$ — площадь элемента микросхемы, для которого определяется параметр.

Для снижения разброса параметров первой группы необходимо увеличивать общую площадь элементов топологии СНК. Разработка топологии СФ-блоков проводится итерационным методом, который в англоязычной литературе называется *Design for manufacturing — DFM* [11]. На первом этапе определяются фрагменты и цепи, критические для быстродействия блока. Топология этих фрагментов разрабатывается с применением минимальных размеров элементов. Размеры элементов остальных фрагментов несколько больше. На втором этапе проводится анализ заполнения площади СФ-блока проводниками металлизации. В тех местах, где проектные нормы позволяют увеличить ширину проводников, зазоры между ними или число переходных окон в контактах, проводится корректировка топологии с увеличением размеров элементов, но без изменения площади блока. Современные средства САПР поддерживают метод проектирования DFM для цифровых схем.

Вторая группа отклонений параметров связана с локальным взаимодействием соседних элементов как в процессе изготовления микросхем, так и при эксплуатации, например, деформация рисунка топологии за счет отражения электронов в подложке при электронной литографии, обеднение реакционных составов при травлении, неоднородные механические напряжения в кремнии, вызванные локальными диффузионными и окисными областями. Методы борьбы с такими неоднородностями известны в аналоговой схемотехнике и переносятся в схемотехнику нанометровых цифровых блоков. Площадь блоков равномерно заполняется одинаковыми транзисторными структурами. Логические элементы формируются последовательным и параллельным подключением необходимого числа базовых транзисторных структур. Краевые секции транзисторной матрицы не используются. Окружение каждого базового транзисторного элемента одинаково, соответственно и взаимное влияние элементов одинаково. Разброс параметров при этом значительно снижается. Метод получил название *Restrictive Design Rules — RDR* — ограничение конструктивных вариантов [12]. Этот метод также поддерживается средствами САПР.

Третья группа отклонений связана с макроскопическими изменениями параметров транзисторных структур. Такие отклонения вызваны неоднородно-

стью режимов выращивания кремниевых слитков или обработки пластин в объеме реакционной зоны технологических установок. В соответствии с формулой Пэлгрома среднеквадратическое отклонение параметров увеличивается пропорционально расстоянию между элементами физической структуры:

$$\sigma^2 = P_p L^2, \quad (3)$$

где P_p — эмпирический коэффициент; L — расстояние между центрами элементов.

Конструктивными средствами исключить влияние третьей группы отклонений на крупные цифровые блоки нельзя. Для компенсации коррелированных отклонений используются электронные средства. Например, изолированные "карманы", в которых сформированы МОП-транзисторы, подключаются не к шинам питания, а к программируемым источникам смещения. Меняя напряжение смещения, можно изменить пороговое напряжение и максимальный ток у большой группы транзисторов одновременно. Цифровая схема должна быть разделена на достаточно крупные локализованные фрагменты. Каждый фрагмент управляется собственным блоком коррекции. Блок коррекции включает датчик параметров транзисторной структуры (токов, пороговых напряжений) и цепь управления, изменяющую эти параметры. Блок коррекции может компенсировать не только технологический разброс, но и отклонения, вызванные изменением температуры или напряжения питания.

Возможность и необходимость применения средств компенсации технологического разброса определяется наличием информации о статистических характеристиках выбранного технологического процесса. Средства САПР не позволяют выполнить статистические расчеты выходных параметров СФ-блоков и системы в целом. Оценочный расчет-прогноз можно сделать аналитически на основе данных производителя, измерений тестовых кристаллов и конечных изделий. В настоящее время нет общепризнанной методики статистического расчета выходных параметров микросхем. Эффективность применения описанных методов пока основана только на опыте и знаниях разработчиков.

Снижение влияния импульсных помех

Импульсные помехи в микросхемах возникают при переключении логических элементов с большой мощностью. Это могут быть мощные драйверы или большие группы маломощных вентилях. Источники помех в микросхемах общие, а различают их по путям распространения. Выделяют помехи, распространяющиеся по подложке, по цепям электропитания и посредством электромагнитных волн. В цифровых схемах спектр импульсных помех коррелирован с частотой синхросигнала, т. е. значительные по мощности импульсы помех периодически появляются в одних и тех же интервалах на временной диаграмме работы устройства.

Методы снижения влияния помех можно разделить на две группы:

- уменьшение мощности и спектральной плотности источников помех;

- снижение чувствительности приемников помех.

Наиболее чувствительны к импульсным помехам аналоговые блоки. Основной метод защиты — это высокочастотная изоляция, которая включает:

- гальваническую изоляцию от подложки МОП-транзисторов обоих типов;
- разделение цепей электропитания аналоговых и цифровых блоков;
- экранирование линий связи;
- эффективное заземление изолирующих "карманов" и подложки;
- разделение аналоговых и цифровых блоков заземленными защитными областями;
- шунтирование цепей питания конденсаторами большой емкости.

Эти приемы позволяют почти исключить влияние электромагнитных помех и помех по питанию, возбуждаемых цифровыми блоками. Помехи в подложке с частотами от сотен мегагерц до единиц гигагерц проходят через емкость изолирующих $p-n$ -переходов и модулируют ток МОП-транзисторов. Без применения полной диэлектрической изоляции транзисторов трудно добиться ослабления высокочастотных помех более чем на 80 дБ [5]. Для ряда применений этого ослабления недостаточно. Особенно нежелательны узкополосные помехи.

При проектировании универсальных аналоговых и аналого-цифровых СФ-блоков нельзя заранее определить параметры помех от соседних цифровых блоков в составе СНК. Для снижения импульсных помех цифровые узлы в составе аналого-цифровых СФ-блоков часто реализуются с применением логических вентилях постоянного тока (рис. 2). Влияние помех от соседних цифровых блоков можно снизить, используя разные частоты синхронизации для разных СФ-блоков. Снижения спектральной плотности помех легко достичь, применяя синхросигналы с переменным периодом [13].

Уменьшение минимальных допустимых размеров транзисторов требует снижения напряжения питания, что приводит и к снижению динамического диапазона аналоговых блоков. Сохранение заданного отношения сигнал/шум требует соответствующего уменьшения шумов и помех. В свою очередь, это

требование приводит к увеличению размеров транзисторов, блокировочных конденсаторов, защитных, экранирующих областей и всего аналогового блока в целом. Поэтому в нанометровых микросхемах разработчики стремятся по возможности заменить аналоговые блоки цифровыми.

Хотя чувствительность к импульсным помехам цифровых схем многократно слабее, чем аналоговых, она значительно возрастает с повышением быстродействия и снижением напряжения питания. Обычно действие помех проявляется в снижении максимальной рабочей частоты, выше которой частота появления ошибок становится недопустимой. Средства борьбы с помехами, принятые для аналоговых блоков, в цифровых схемах не используются, так как требуют многократного увеличения площади на кристалле. Комплексное применение электронных средств позволяет снизить частоту ошибок в вычислениях и повысить рабочую частоту блока до требуемого уровня.

Высокочастотные помехи в подложке быстро затухают с увеличением расстояния между элементами. Для цифровых схем значение имеют только емкостные связи между транзисторами в одном "кармане". Хотя эти связи могут влиять на быстродействие вентилях на уровне нескольких процентов, но они постоянны и хорошо моделируются средствами САПР. Из средств борьбы используются только разделение изолирующих "карманов" и снижение сопротивлений в цепях высокочастотного заземления.

Импульсные помехи в цепях питания пропорциональны модулю реактивного импеданса этих цепей и амплитуде импульсов тока потребления. Первая обязательная задача в борьбе с помехами — это расчет или измерение на прототипе частоты электромагнитного резонанса в цепях питания. На резонансной частоте импеданс цепи питания может возрасти в десятки раз. Для микросхем с размером кристалла менее 5×5 мм частота резонанса находится в гигагерцовом диапазоне, а добротность контура составляет 1–3. Для кристаллов площадью 100 мм^2 и более резонансная частота понижается до сотен мегагерц с одновременным увеличением добротности резонансного контура. Если частота синхронизации

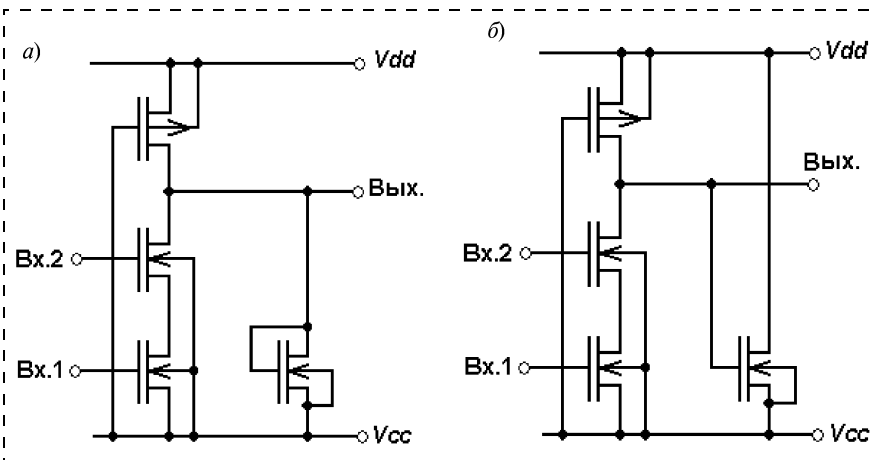


Рис. 2. Логические элементы КМОП с постоянным током питания для чувствительных к помехам блоков:

а — элемент И — НЕ с ограничением логического перепада; б — элемент И — НЕ с перехватом тока нагрузки

окажется кратной или близкой к резонансной частоте, то помехи резко возрастут. Увеличение емкостей блокировочных конденсаторов может только понизить резонансную частоту. Снижение помех по питанию требует разделения резонансной частоты и частот синхронизации СНК, а также построения распределенной сети вторичных источников электропитания. Вторичные цепи питания во много раз короче, имеют очень высокую резонансную частоту и достаточно низкий реактивный импеданс. Вторичные источники во много раз ослабляют помехи, распространяющиеся в первичных цепях питания.

Если в проекте преследуется цель достижения максимального быстро-

действия, то возможно построение адаптивных источников вторичного электропитания. В работе [13] показано, что наибольшая мощность помех в цепях питания сосредоточена в диапазоне от 30 до 300 МГц. Высокие частоты фильтруются блокировочными конденсаторами, а низкие — вторичными источниками питания. Дополнительный блок импульсной коррекции питания содержит источник опорного напряжения, компаратор, импульсные источники тока и блок управления [14]. При понижении напряжения питания на некую пороговую величину корректирующий блок подключит один дополнительный источник тока. Если этого окажется недостаточно, то в следующем такте будет подключен еще один источник. Время срабатывания блока коррекции менее 1 нс, и он успевает компенсировать помехи с частотами в сотни мегагерц. Напряжение питания при этом удерживается в узком диапазоне от номинального значения до порогового.

Наибольшее влияние на нестабильность задержек цифровых сигналов оказывают перекрестные электромагнитные помехи в сигнальных проводниках. Чем длиннее проводники, тем сильнее связь между ними. В крайних значениях задержка сигнала в одном проводнике может различаться более чем в 2 раза [15]. Между проводниками образуются взаимная емкость и взаимная индуктивность. Емкость влияет на сигналы в соседних проводниках, индуктивность связывает все проводники в шине, но сравнительно слабо влияет на соседей. При одинаковом направлении фронтов сигналов взаимная емкость уменьшает задержку, при разном — увеличивает. Взаимная индуктивность, наоборот, увеличивает задержку при совпадении направлений фронтов и уменьшает при их различии. На рис. 3. приведена диаграмма задержек отдельной линии связи для различных кодовых комбинаций в многоразрядной шине данных [15].

Для снижения влияния перекрестных помех используются два метода. В первом методе число сигнальных линий увеличивается примерно на четверть. На входе шины данные кодируются так, чтобы минимизировать число переключений в соседних

линиях и зафиксировать общее число переключений в шине. Комбинации, приводящие к значительному разбросу задержек, не используются. На выходе шины декодер восстанавливает информацию и проверяет ее на наличие ошибок, отбирая только разрешенные кодовые комбинации [15]. Во втором методе число сигнальных проводников в шине удваивается. Один бит информации передается по двум проводникам противофазным переключением. Два проводника, образующие одну линию связи, формируются в виде витой пары и периодически пересекаются, меняясь местами. При парафазной передаче сигналов витой парой индуктивные связи практически не влияют на задержки, а емкостные усредняются. Кодирование сигналов не требуется. Надежная передача данных обеспечивается при снижении логического перепада в шине до 0,3 В [16]. Оба метода требуют увеличения числа проводников в сигнальной шине и применения дополнительных электронных блоков согласования.

Решение о необходимости и достаточности средств борьбы с помехами пока нельзя принять только на основе результатов моделирования. В новых проектах необходимо учитывать опыт предыдущих разработок и результаты исследований прототипов и тестовых кристаллов.

Уменьшение токов утечки

Плотность тока утечки между электродами МОП-транзистора многократно меньше управляемого тока в канале. Для технологии с минимальным размером 90 нм и напряжением питания 1,2 В плотность тока утечки сток—исток 10–20 нА на 1 мкм ширины канала. Утечка затвор—сток на порядок меньше. При сложности схемы около 100 млн вентиля суммарный ток утечки составит 1–2 А, а статическая мощность может превысить динамическую. Дальнейшее уменьшение размеров и увеличение числа вентиля просто невозможно без специальных мер снижения утечек.

Наиболее эффективные методы — технологические, но они очень сложны в реализации. Проблема утечек затвор—сток сейчас решается путем формирования двухслойного подзатворного диэлектрика с увеличенным значением диэлектрической проницаемости [17]. Нижний слой — термический оксид толщиной около 1 нм. Верхний слой диэлектрика — оксид гафния (HfO_2) или смесь оксинитридов гафния и алюминия (HfAlON) толщиной 2–3 нм. Металлический затвор на основе нитрида титана (TiN) обеспечивает отсутствие обеднения проводящего слоя приложенным напряжением. За счет увеличения диэлектрической проницаемости верхнего слоя примерно в 3 раза по сравнению с оксидом кремния и отсутствия обеднения затвора удельная емкость новой МДП-структуры соответствует емкости структуры с поликремниевым затвором и однослойным оксидом кремния толщиной 1,6–1,8 нм. Ток утечки через двухслойный диэлектрик на несколько порядков меньше, а крутизна транзисторов больше. Двухслойные диэлектрики уже применяются почти для всех техпроцессов с размерами 65 и 45 нм.

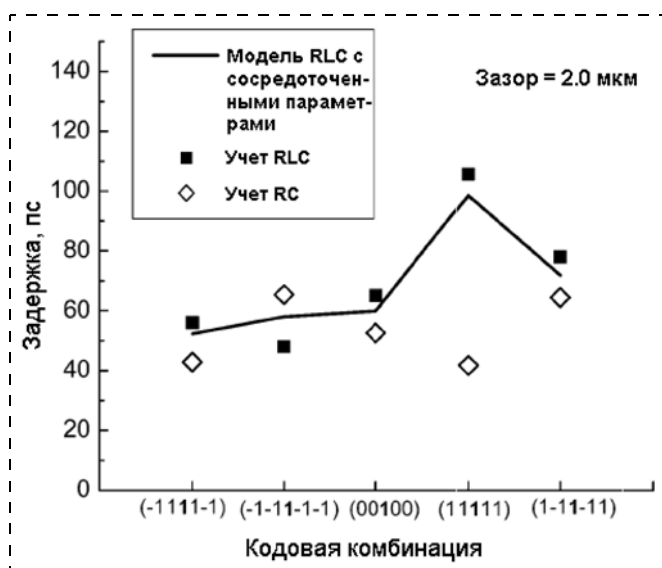


Рис. 3. Диаграмма задержек для различных кодовых комбинаций в многоразрядной шине данных

Утечка сток—исток определяется токами через пространственные заряды в подложке. Технологическое решение проблемы — формирование канала МОП-транзистора в тонком нанометровом слое кремния, ограниченном диэлектрической изоляцией от подложки. Пока разнообразные транзисторные структуры с полной диэлектрической изоляцией существуют только в лабораторных вариантах. В практически реализованных микросхемах снижение утечек сток—исток достигается либо дополнительным смещением изолированных "карманов", либо использованием МОП-транзисторов с разными пороговыми напряжениями. МОП-транзисторы с пороговыми напряжениями, увеличенными на 120—150 мВ, имеют ток утечки в 100 раз меньше, чем транзисторы с номинальными пороговыми напряжениями 0,25—0,3 В. Увеличение порогового напряжения достигается увеличением толщины подзатворного диэлектрика и изменением профиля легирования "кармана". Одновременно в таких транзисторах снижаются нагрузочная способность и быстродействие.

Первый вариант применения МОП-транзисторов с высоким пороговым напряжением — это отключение цепей питания неактивированных фрагментов схемы. Этот вариант требует использования дополнительного нового блока менеджмента питания. Второй вариант — это разработка библиотеки логических элементов на основе транзисторов с разными порогами [18]. В каждом вентиле определяются транзисторы, максимально влияющие на утечки схемы. Эти транзисторы реализуются в варианте с увеличенными пороговыми напряжениями. Первый вариант сложнее, но обеспечивает общее снижение утечек до 10 раз. Второй вариант дает общее снижение утечек примерно вдвое при снижении быстродействия на 10—15 %. Третий вариант предельно прост — это снижение напряжения питания КМОП-схемы до значения менее порогового напряжения (0,3—0,4 В) [19]. В этом варианте утечки можно рассматривать как рабочие токи логических элементов. Потери мощности на утечки незначительные. Однако и быстродействие вентиля низкое. Реально их можно использовать только в микромощных блоках, работающих на частотах ниже 1 МГц.

Заключение

Совокупное действие известных количественных факторов привело к качественному ухудшению ситуации с достижением требуемых параметров нанометровых СНК. Самая актуальная задача современной схемотехники — это разработка эффективной методологии проектирования сложных микросхем с нанометровыми размерами элементов. В настоящей статье описаны известные конструктивные и схемотехнические приемы снижения влияния дестабилизирующих факторов. Основное направление развития схемотехники — это компенсация недостатков технологии архитектурными и электронными средствами.

Список литературы

1. **Man H. D.** Ambient Intelligence: Gigascale Dreams and Nanoscale Realities // IEEE International Solid-State Circuits Conference, Digest of Technical Papers. 2005. P. 29—35.
2. **International Technology Roadmap for Semiconductors**, 2005 Edition. 2006 Update, <http://www.itrs.net/reports.html>
3. **Chou S.** Integrating Innovation in the Nanoelectronics Era // IEEE International Solid-State Circuits Conference, Digest of Technical Papers. 2005. P. 36—41.
4. **Sinha D., Shenoy V. N., Zhou H.** Statistical Timing Yield Optimization by Gate Sizing // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 10. P. 1140—1146.
5. **Badaroglu M., Van der Plas G., Wambacq P., Donnay S., Gielen G. G. E., Man H. J. D.** SWAN: High-Level Simulation Methodology for Digital Substrate Noise Generation // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 1. P. 23—33.
6. **Budnik M. M., Roy K.** A Power Delivery and Decoupling Network Minimizing Ohmic Loss and Supply Voltage Variation in Silicon Nanoscale Technologies // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 12. P. 1336—1346.
7. **Shi X., Ma J.-G., Yeo K.-S., Do M. A., Li E.** Equivalent Circuit Model of On-Wafer CMOS Interconnects for RFICs // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2005. Vol. 13. N. 9. P. 1060—1071.
8. **MacDonald E., Toubia N. A.** Delay Testing of Partially Depleted Silicon-On-Insulator (PD-SOI) Circuits // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 6. P. 587—595.
9. **Zhai B., Blaauw D., Sylvester P., Flautner K.** The Limit of Dynamic Voltage Scaling and Insomniac Dynamic Voltage Scaling // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2005. Vol. 13. N. 11. P. 1239—1252.
10. **Pelgrom M. J. M., Duinmaijer A. C. J., Welbers A. P. G.** Matching Properties of MOS Transistors // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 1989. Vol. 24. N. 5. P. 1433—1440.
11. **Chiang C., Kawa J.** Design for Manufacturability and Yield for Nano-Scale CMOS. Springer, 2007.
12. **Dalal A. R., Franzon P. P., Lorenzetti M. J.** A layout-driven yield predictor and fault generator for VLSI // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. 1993. Vol. 6. N. 2. P. 77—82.
13. **Hazucha P., Moon S. T., Schrom G., Paillet F., Gardner D. S., Rajapandian S., Karnik T.** A Linear Regulator with Fast Digital Control for Biasing Integrated DC-DC Converters. ISSCC 2006, Session 29, Power Management and Distribution. 2006. P. 29.2.
14. **Kang D. W., Kim Y.-B., Doyle J. T.** A High-Efficiency Fully Digital Synchronous Buck Converter Power Delivery System Based on a Finite-State Machine // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 3. P. 229—240.
15. **Cao Y., Yang X., Huang X., Sylvester D.** Switch-Factor Based Loop RLC Modeling for Efficient Timing Analysis // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2005. Vol. 13. N. 9. P. 1072—1078.
16. **Lee K., Lee S.-J., Yoo H.-J.** Low-Power Network-on-Chip for High-Performance SoC Design // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2006. Vol. 14. N. 2. P. 148—160.
17. **Cassé M., Thevenod L., Guillaumot B., Tosti L., Martin F., Mitard J., Weber O., Andrieu F., Ernst T., Reimbold G., Billon T., Mouis M., Boulanger F.** Carrier Transport in HfO_2 / Metal Gate MOSFETs: Physical Insight Into Critical Parameters // IEEE Transactions on Electron Devices. 2006. Vol. 53. N. 4. P. 759—768.
18. **Kim N. S., Blaauw P., Mudge T.** Quantitative Analysis and Optimization Techniques for On-Chip Cache Leakage Power // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems. 2005. Vol. 13. N. 10. P. 1147—1156.
19. **Raychowdhury A., Paul B. C., Bhunia S., Roy K.** Computing with Subthreshold Leakage: Device/Circuit/Architecture Co-Design for Ultralow-Power Subthreshold Operation // IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) System. 2005. Vol. 13. N. 11.

С. Г. Новиков, канд. техн. наук,
Н. Т. Гурин, д-р физ.-мат. наук, И. В. Корнеев,
М. А. Терентьев,
Ульяновский государственный университет

УСТРОЙСТВО ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ НА БАЗЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ФОТОДАТЧИКА С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Проведены исследования профиля рабочего тока и зависимости параметров вольт-амперных характеристик полупроводникового позиционно-чувствительного фотодатчика с отрицательной проводимостью от поверхностного положения светового пучка. Разработан макет микропроцессорного устройства позиционирования светового пучка на основе этого фотодатчика.

Проектирование и разработка микропроцессорных систем, устройств мехатроники и микросистемной техники на современном этапе сопровождаются поиском и созданием новых типов датчиков полей и излучений, к которым предъявляются высокие требования по чувствительности, функциональности, массогабаритным показателям и надежности.

Одним из перспективных элементов, способных найти применение в различных узлах микросистемной техники, является полупроводниковый позиционно-чувствительный фотодатчик с отрицательной проводимостью [1], представляющий собой прибор, реализованный на базе полупроводниковых биполярных транзисторов по схеме шунтирования эмиттерного перехода [2], обладающий рядом отличительных и уникальных свойств.

Фоточувствительные свойства таких фотодатчиков достаточно хорошо исследованы в работах [3–5]. Наиболее важным из них является позиционная чувствительность, которая проявляется при освещении пространственно разделенных участков поверхности фотоприемника световым потоком одинаковой интенсивности, что приводит к увеличению значения отрицательной проводимости (ОП) при освещении одного участка поверхности и его уменьшению при освещении другого участка поверхности по сравнению со значением ОП без освещения. Однако в работах, посвященных исследованию таких приборов, не приведены зависимости параметров N -образных вольт-амперных характеристик (ВАХ) от координат светового пучка, падающего на поверхность датчика, которые являются наиболее значимыми. Кроме того, интерес представляет создание на базе такого типа фотодатчиков действующих макетов микропроцессорных устройств.

В данной работе исследованы профиль рабочего тока фотодатчика с отрицательной проводимостью и параметры ВАХ в зависимости от поверхностного

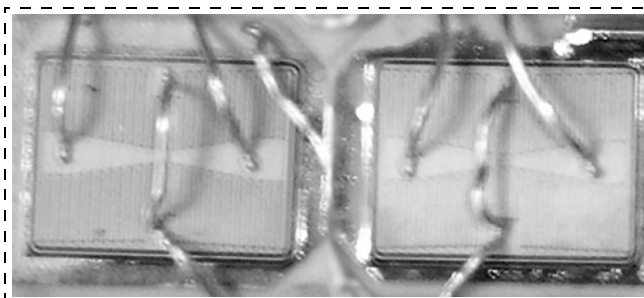


Рис. 1. Фотография поверхности фотодатчика

положения светового пучка, а также разработан макет устройства позиционирования светового пучка на основе этого фотодатчика.

В качестве фотодатчика использован экспериментальный образец, выполненный на основе двух вертикальных транзисторных структур типа КТ8143 с внешней коммутацией, с линейными размерами 8×20 мм. Фотография поверхности фотодатчика представлена на рис. 1. Транзисторы КТ8143, изготовленные на базе ОАО ОКБ "ИСКРА" (г. Ульяновск), представляют собой мощные структуры с гребенчатыми эмиттерами. Металлизация базовых и эмиттерных контактов сохранена. Несмотря на это прибор обладает фоточувствительностью при мощности излучения 0,01 Вт.

В качестве источников излучения использованы инфракрасные светодиоды АЛ156 с диаметрами светового пучка 2 мм. Ток диодов составляет 110 мА.

Семейство N -образных ВАХ исследуемого образца в зависимости от положения светового пучка относительно поверхности датчика приведено на рис. 2.

Для оценки поверхностного профиля фоточувствительности проведено исследование зависимости нагрузочного тока (сопротивление нагрузки 10 Ом)

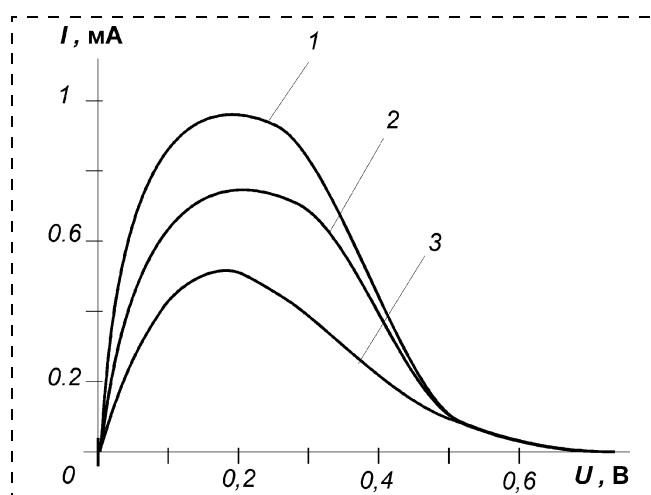


Рис. 2. Семейство выходных экспериментальных ВАХ фотоприемника с отрицательной проводимостью в зависимости от положения светового пучка на поверхности структуры:

1 — освещен основной транзистор; 2 — пучок попадает в область нечувствительности между транзисторами; 3 — освещен шунтирующий транзистор

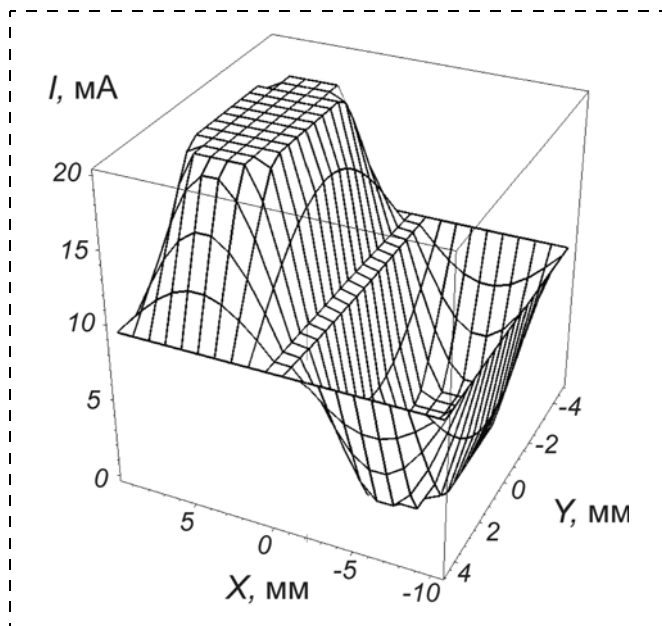


Рис. 3. Экспериментальная зависимость нагрузочного тока, снимаемого с датчика от пространственного положения светового пучка

от положения светового потока относительно поверхности датчика.

Из полученной зависимости (рис. 3) видно, что фотодатчик обладает тремя значениями рабочего тока I_p в пределах активной области датчика: высоким, средним и низким. Высокое значение характеризуется током насыщения основного транзистора, работающего в активном режиме при освещении. Среднее значение соответствует случаю, когда световой пучок попадает в область между структурами транзисторов. При низком значении освещается (открывается) шунтирующий транзистор, а основной транзистор практически закрыт. Постоянство значе-

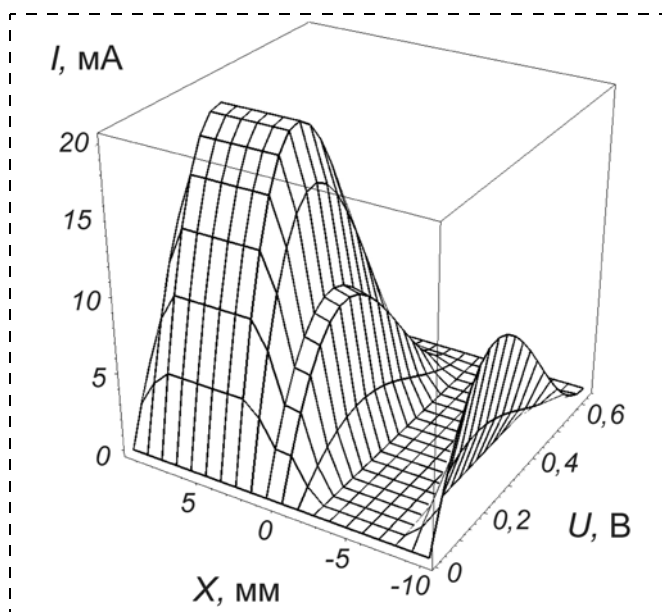


Рис. 4. Зависимость ВАХ от пространственного положения светового пучка

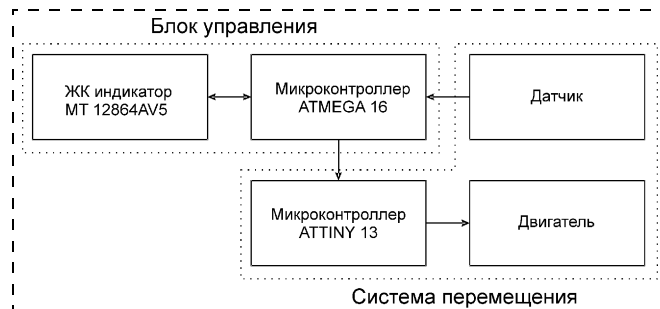


Рис. 5. Блок-схема однокоординатного устройства позиционирования

ний тока в пределах активных областей основного и шунтирующего транзисторов связано с особенностями гребенчатой структуры. При этом в пределах линейного размера от -5 до 5 мм (см. рис. 3) зависимость тока от координаты практически линейна, что предполагает простое преобразование параметров характеристик в линейные размеры и позволяет использовать этот датчик в составе систем позиционирования.

На основе рассмотренного датчика сконструирован макет микропроцессорного устройства, позволяющий ориентировать датчик по одной координате относительно светового пучка.

При попадании светового пучка в одну из частей активной области датчика система позиционирования выполняет однокоординатное перемещение фотодатчика до значения среднего тока, характеризующего попадание светового пучка в область нечувствительности между транзисторами (рис. 4). Таким образом, реализуется механизм позиционирования светового пучка относительно поверхности фотодатчика.

Макет устройства позиционирования светового пучка (рис. 5) включает в себя:

- блок управления, обрабатывающий данные, поступающие с фотодатчика, и управляющий его перемещением относительно светового пучка;
- систему перемещения с подвижным элементом, состоящую из шагового двигателя и механического привода, преобразующего вращательное движение двигателя в поступательное движение системы перемещения.

Блок управления состоит из микроконтроллера, который с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) принимает сигналы от аналогового датчика в виде напряжения, снимаемого с нагрузочного сопротивления, включенного последовательно с датчиком.

Для точного позиционирования на начальном этапе необходимо определение значения напряжения на нагрузке при попадании светового пучка в область нечувствительности между транзисторами. Это значение определяется уровнем сигнала датчика без освещения.

В предлагаемом устройстве был реализован вариант калибровки, в котором уровень сигнала определяется из результатов измерения всех значений рабочего напряжения при перемещении светового пучка по поверхности структуры по одной координате в начальный момент запуска системы.

В зависимости от сигнала, поступающего на микроконтроллер, система реализует поворот якоря двигателя на необходимые углы за наименьший интервал времени, т. е. при большем отличии измеряемого значения напряжения на нагрузочном резисторе от калиброванного среднего значения будет выбираться больший угол поворота двигателя. Направление вращения двигателя определяется по знаку разности измеряемого и калиброванного значений.

Вторым блоком системы является блок перемещения (позиционирования), который состоит из микроконтроллера, отвечающего за управление вращением двигателя, и самого шагового двигателя.

Механический привод преобразования вращательного движения в поступательное представляет собой неподвижную станину, на которой закреплен источник света — светодиод с диаметром пучка, совпадающим с расстоянием между двумя светочувствительными областями датчика, и подвижного элемента, на котором закреплен фотодатчик. Точность позиционирования определяется точностью этой механической системы. В данном случае был использован шаговый двигатель с механической системой, преобразующей вращательное движение в поступательное с шагом 0,156 мм.

Расчет длины перемещения осуществляется по следующей формуле:

$$X = \frac{(U - U_0)(X_{\max} - X_{\min})}{U_{\max} - U_{\min}},$$

где $X_{\max}$, $X_{\min}$ — координаты напряжения максимума и минимума на ВАХ соответственно; $U_{\min}$, $U_{\max}$ — напряжения максимума и минимума; U — снимае-

мое напряжение; U_0 — напряжение на нагрузочном резисторе без освещения датчика.

Позиционно-чувствительный элемент системы состоит из позиционно-чувствительного фотодатчика с N -образной ВАХ, стабилизатора (на 0,2 В), определяющего фиксированную рабочую точку (по напряжению), и нагрузочного сопротивления, с которого и снимается сигнал.

Время позиционирования зависит от быстродействия механической системы и в данном случае составляет 2—3 с.

Использование подобных датчиков и устройств позиционирования на их основе возможно в различных областях современной микросистемной техники и мехатроники, телекоммуникационных системах, контрольно-измерительной и калибровочной аппаратуре, системах сбора и обработки информации.

Список литературы

1. Заявка № 2005133546/28 (037555) Приоритет от 31.10.2005 г. Решение о выдаче патента от 8.12.2006 г. / Новиков С. Г., Гурин Н. Т., Каштанкин И. А., Корнеев И. В.
2. Chua L. O., Yu J., Yu Y. Bipolar-JFET-MOSFET Negative Resistance Devices // IEEE. Transactions on Circuits and Systems. 1985. N 1. P. 46—61.
3. Каштанкин И. А., Гурин Н. Т. Фоточувствительный кремниевый биполярный N -прибор с управляемой вольт-амперной характеристикой // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 13. С. 46—49.
4. Каштанкин И. А., Гурин Н. Т. Фоточувствительные кремниевые биполярные N -приборы с управляемой вольт-амперной характеристикой // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 6. С. 39—42.
5. Новиков С. Г., Гурин Н. Т., Корнеев И. В. Моделирование фотоприемника с отрицательной проводимостью на основе полупроводниковой структуры // Изв. вузов. Сер. "Электроника". 2006. № 4. С. 88—89.

УДК 621.372.54

В. М. Макаров, канд. техн. наук.,
П. Г. Иванов, канд. техн. наук, **В. Г. Зая**,
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

ЛЕСТНИЧНЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Предложено конструктивное решение, применение которого позволяет сократить площадь чипа лестничных фильтров. Разработан метод синтеза характеристик, позволяющий улучшить коэффициент прямоугольности устройств. Предложено секционирование преобразователей для увеличения уровней режекции.

Введение

Фильтры на поверхностных акустических волнах (ПАВ) в настоящее время широко применяются для обработки сигналов в приемопередающих каскадах различного электронного оборудования (систем беспроводной связи, устройств бесконтактного закры-

вания/открывания дверей, дистанционного управления аудио-, видеоаппаратурой и т. д.). Миниатюризация устройств и ограничения по потребляемой ими мощности приводят к ужесточению требований к габаритным размерам фильтров и уровню их вносимых потерь.

В этой связи повышенное внимание уделяется фильтрам на ПАВ с малыми потерями. Основными типами конструкций, которые подходят для реализации устройств этого класса, являются кольцевые [1] и резонансные структуры (резонаторные фильтры с продольной связью (РФПС) [2] и импедансные [3, 4] фильтры). Предметом исследования настоящей статьи являются импедансные фильтры лестничной структуры (ЛФ).

Несмотря на то, что ЛФ обладают низкими вносимыми потерями (около 2 дБ) и двумя полюсами с высокими уровнями режекции (до 80 дБ) вблизи полосы пропускания, они имеют также ряд существенных недостатков.

При формировании топологии ЛФ одноходовые ПАВ-резонаторы, из которых состоит конструкция, обычно располагаются в разных акустических треках. Такая структура сводит к минимуму влияние резона-

торов друг на друга, однако не всегда является оптимальной с точки зрения площади чипа устройства.

Низкие уровни режекции устройств в дальней зоне часто приводят к тому, что для их увеличения приходится использовать 2—4 последовательно включенных секции или каскадирование элементов. Применение указанных способов также приводит к тому, что габаритные размеры фильтров возрастают.

Ширина полосы пропускания ЛФ строго связана со значением коэффициента электромеханической связи материала подложки [5]. При проектировании устройств на заданном пьезокристалле попытка изменения указанного параметра приводит к значительному ухудшению амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) фильтра.

В настоящей работе рассмотрены способы улучшения характеристик импедансных фильтров лестничной структуры. В частности, расчетная модель на основе метода эквивалентных схем была адаптирована для проектирования ЛФ с использованием увеличенного числа параметров, позволяющих управлять характеристиками фильтров. Для снижения габаритных размеров ЛФ предложена структура, применение которой существенно (примерно на 50 %) уменьшает площадь чипа. Для улучшения уровней режекции в дальней зоне предложено секционирование встречно-штыревых преобразователей (ВШП). Для изменения ширины полосы пропускания предложен новый метод формирования характеристик, основанный на двухмодовом режиме резонаторов.

Принципы формирования характеристик ЛФ

Простейшая структура секции Г-образной формы ЛФ представлена на рис. 1, а. Более сложные звенья П- (рис. 1, б) и Т-типа (рис. 1, в) могут быть легко получены путем каскадирования простейших секций.

Типичные уровни подавления лестничных секций в дальней зоне имеют следующие значения: для Г-типа до 10 дБ, для Т- и П-типа — до 15 дБ. Для повышения режекции необходимо увеличить соотношение емкостей ($C_{\text{пар}}/C_{\text{посл}}$) параллельной и последовательной ветви. Авторами работы [6] предложено каскадирование отдельных резонаторов секции (рис. 1, г), которое позволяет увеличить подавление приблизи-

тельно до 25 дБ. Следует отметить, что применение подобной конструкции приводит к увеличению габаритных размеров фильтра.

Классический подход к разработке ЛФ на ПАВ предполагает использование одномодового режима: каждый резонатор обладает ярко выраженным резонансом и антирезонансом проводимости. Такие характеристики резонаторов могут быть также реализованы с помощью структур на LC -элементах.

Для формирования полосы пропускания классического звена все параметры резонаторов, за исключением частот ВШП, выбираются идентичными. Преобразователи элементов последовательной ветви имеют большую частоту для того, чтобы их резонанс проводимости совпадал с антирезонансом параллельных элементов. Частоты отражающих решеток обычно совпадают для всех резонаторов секции, что обеспечивает единую полосу отражения и, следовательно, гладкую полосу пропускания звена.

Левый скат АЧХ такой секции формируется резонансом параллельного резонатора, а правый скат — резонансом последовательного элемента. Разность частот резонанса и антирезонанса, задающая ширину полосы пропускания, определяется коэффициентом электромеханической связи материала подложки.

ЛФ на ПАВ имеют ряд существенных отличий от фильтров на LC -элементах. Для создания максимально точного, актуального и гибкого инструмента моделирования этих устройств отметим особенности структур на ПАВ и сформулируем основные требования, которые должны предъявляться к расчетной модели.

Одним из принципиальных отличий устройств на ПАВ является возможность использования двухмодового режима, т. е. размещения в полосе отражения решетки резонатора двух максимумов при изменении расстояния между ВШП и решетками. Именно эта особенность была учтена авторами статьи при разработке метода синтеза характеристик ЛФ на основе принципов, отличных от классических.

Суть предложенного метода заключается в том, что резонатор параллельной ветви в отличие от последовательного резонатора проектируется с двумя резонансами проводимости, для чего фазировки элементов одной секции также выбираются различными. Таким образом, параллельный резонатор участвует в формировании не только левого, но и правого ската АЧХ фильтра. Зазоры между ВШП и решетками в резонаторах такой секции не равны друг другу, что, безусловно, должно быть отражено в расчетной модели.

Недавние исследования [7] показали, что применение дисперсии преобразователей в РФПС помогает улучшить их характеристики. Использование такого метода увеличивает число входных параметров модели и дает возможность дополнительного управления характеристиками устройства. На сегодняшний день отсутствуют какие-либо печатные исследования, посвященные использованию дисперсионных элементов в лестничных конструкциях. В этой связи задача моделирования таких структур представляется актуальной.

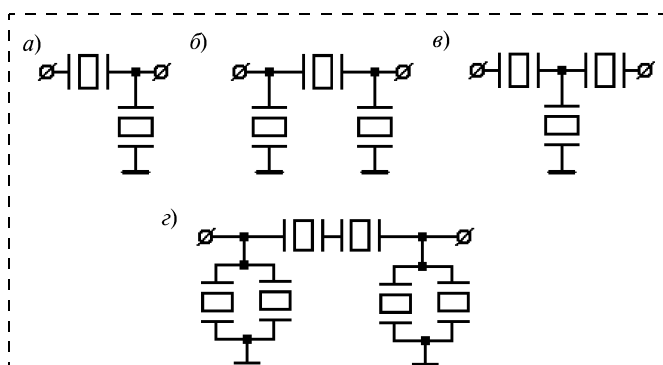


Рис. 1. Основные структуры секций ЛФ:

а — Г-типа; б — П-типа; в — Т-типа; г — П-типа с каскадированием резонаторов

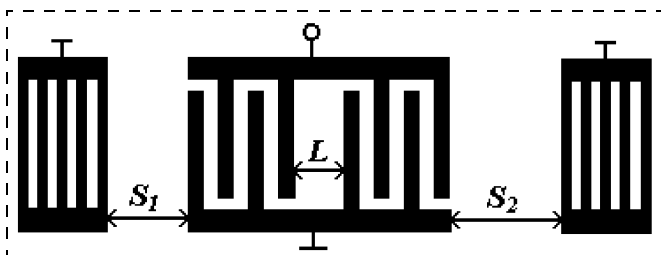


Рис. 2. Топология резонатора с переменным значением зазора L между секциями преобразователя

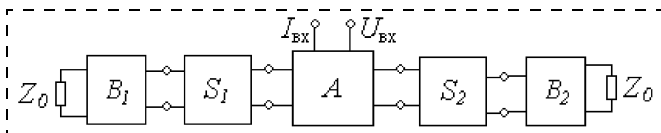


Рис. 3. Эквивалентная схема отдельного резонатора

Авторами настоящей работы также был введен еще один топологический параметр, позволяющий управлять характеристикой проектируемого устройства, который должна включать в себя его расчетная модель. ВШП отдельно взятого резонатора разбивается на две равные секции (рис. 2), с возможностью изменения зазора L между ними.

Такая структура позволяет использовать резонансные моды с большей гибкостью, в частности, изменение взаимного расположения секций дает возможность применения резонатора в двухмодовом режиме без изменения расстояний S_1 и S_2 .

Моделирование ЛФ

В настоящей работе моделирование ЛФ осуществляется по модели, основанной на методе эквивалентных схем [8]. В рамках используемой модели элементарная ячейка встречно-штыревой структуры (штырь—зазор) представляется в виде электроакустического шестиполусника, который может быть описан матрицей размерности 3×3 , связывающей токи и напряжения схемы. Коэффициенты элементарной матрицы зависят от таких электрофизических параметров звукопровода и пленочного покрытия, как характеристическое сопротивление участков свободной и металлизированной поверхности, угол смещения фазы за время прохождения участка, коэффициент электромеханической связи и др. Затем происходит формирование матрицы A размерности 3×3 всего ВШП из элементарных матриц по законам каскадирования.

Отражающие решетки и участки свободной поверхности между структурными элементами являются акустическими четырехполусниками и моделируются схожим образом с помощью матриц размерности 2×2 (B_1 , B_2 и S_1 , S_2 соответственно).

Эквивалентная схема отдельного резонатора показана на рис. 3 (Z_0 — акустическое сопротивление среды на краях структуры). Как видно из рисунка, отдельно взятый резонатор является электрическим двухполусником. Его комплексная проводимость может быть найдена из элементов перечисленных матриц.

Матрица проводимости G различных звеньев ЛФ, которая дает возможность рассчитывать характеристики устройств в заданном электрическом тракте, может быть найдена из проводимостей отдельных резонаторов.

Для реализации нового метода формирования характеристик, основанного на двухмодовом режиме, число входных параметров модели было увеличено. Это позволило синтезировать ЛФ с различными зазорами между ВШП и отражающими решетками резонаторов параллельной и последовательной ветвей и дало возможность размещения нескольких резонансов и антирезонансов в полосе отражения решетки отдельного резонатора.

При проектировании ЛФ с использованием разработанного метода набор матриц свободного пространства $S_{1,2}$ (см. рис. 3), используемый при расчете, будет отличаться для последовательного и параллельного элементов секции.

На рис. 4 видно, как изменяются расчетные АЧХ отдельных резонаторов, включенных в 50-омный электрический тракт, в зависимости от изменения расстояния между элементами. Классический ПАВ резонатор (рис. 4, б) обладает ярко выраженным резонансом (Р) и антирезонансом (АР). Адаптированная модель дает возможность варьировать расстояние между ВШП и решетками, как в сторону увеличения

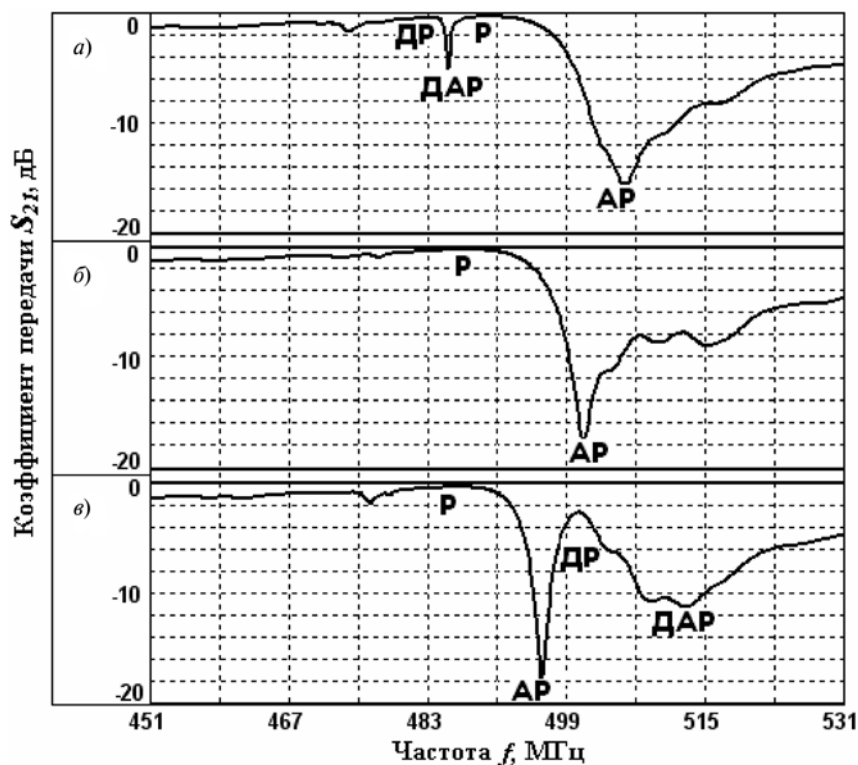


Рис. 4. Характеристики резонаторов с различным расстоянием S между ВШП и решетками: а — $S = 0,35 \lambda$; б — $S = 0,5 \lambda$; в — $S = 0,65 \lambda$

(рис. 4, в), так и в сторону уменьшения (рис. 4, а). При этом, если зазор возрастает, то дополнительные резонансы (ДР) и антирезонансы (ДАР) возникают справа от основного максимума, а если зазор уменьшается — слева от него.

Был проведен расчет двух П-образных лестничных секций. Одна секция проектировалась на основе классических принципов формирования характеристик, другое звено было разработано на основе принципов, сформулированных авторами. На рис. 5 представлены результаты сравнения характеристик секций с обозначением взаимного расположения резонансов проводимости и сопротивления отдельных резонаторов.

Частотные точки (t_1 — t_4) были обозначены следующим образом: t_1 — первый резонанс проводимости параллельного резонатора; t_2 — резонанс проводимости последовательного резонатора, совпадающий с первым резонансом сопротивления параллельного; t_3 — второй резонанс проводимости параллельного резонатора; t_4 — резонанс сопротивления последовательного резонатора, совпадающий со вторым резонансом проводимости параллельного.

Расчет показывает, что коэффициент прямоугольности $K_{пр}$ звена по уровням (1/10 дБ) был улучшен по сравнению с классическим подходом ($K_{пр} = 2$) и составил $K_{пр} = 1,5$. Применение метода позволяет также уменьшить полосу пропускания устройства, меняя фазировки параллельного резонатора, тогда как для классически спроектированных ЛФ эта величина строго связана с коэффициентом электромеханической связи.

Анализ расчетных характеристик показал также возможность управления крутизной переходных полюс ЛФ. Секция, разработанная с использованием предложенного метода, была намерено спроектирована с правым скатом АЧХ, имеющим большую крутизну. Однако, варьируя значение зазора параллельного элемента, можно добиться сближения точек t_3 и t_4 ,

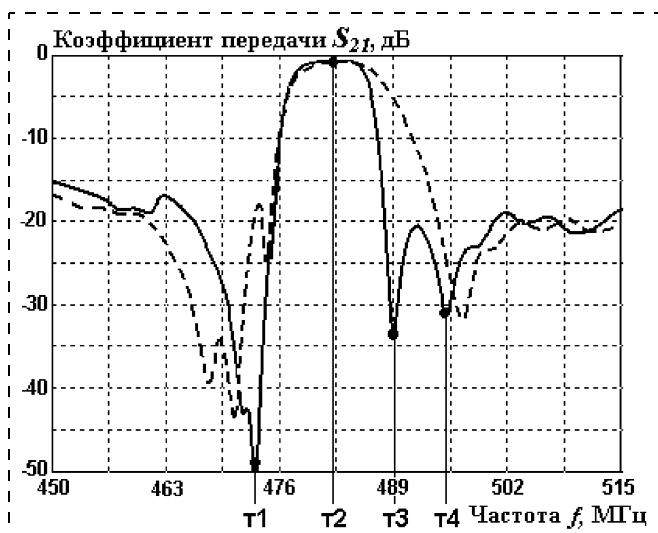


Рис. 5. Расчетные характеристики П-образной секции, спроектированной с классическим подходом к формированию скатов (штриховая линия) и с использованием двухмодового режима параллельного резонатора (сплошная линия)

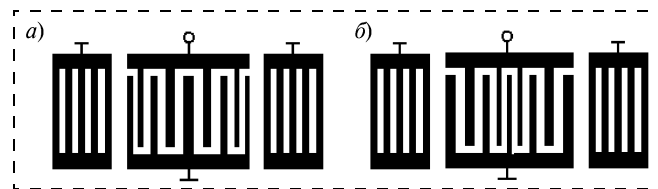


Рис. 6. Топология резонаторов с линейным законом увеличения периода ВШП:

а — от краев к центру; б — от центра к краям

что, в свою очередь, приводит к увеличению крутизны левого ската за счет снижения крутизны правого.

Таким образом, расчет на основе адаптированной модели показал, что применение нового метода помогает не только улучшать характеристики ЛФ, но и дает возможность применять фазировки параллельного резонатора в качестве еще одного инструмента управления АЧХ устройства.

Используемая модель была также адаптирована для расчета характеристик ЛФ с использованием дисперсионных элементов. В этом случае, в отличие от эквидистантных ВШП и решеток, матрицы элементарных ячеек в рамках одного элемента структуры отличаются друг от друга вследствие различного периода электродов. Несмотря на это усложнение общий алгоритм расчета остается прежним.

Был проведен расчет характеристик П-образных звеньев, идентичных по всем параметрам, кроме закона дисперсии преобразователей. Первая секция спроектирована с эквидистантными ВШП, вторая и третья — с дисперсионными преобразователями. Частоты дисперсионных ВШП увеличивались (рис. 6, а) или уменьшались (рис. 6, б) по линейному закону от центра к краям всех преобразователей секции. Изменение происходило в пределах 2 % от центральной частоты структуры. АЧХ звеньев представлены на рис. 7.

Характеристики имеют различные уровни вносимых потерь: секция 1 — 0,48 дБ; секция 2 — 0,39 дБ;

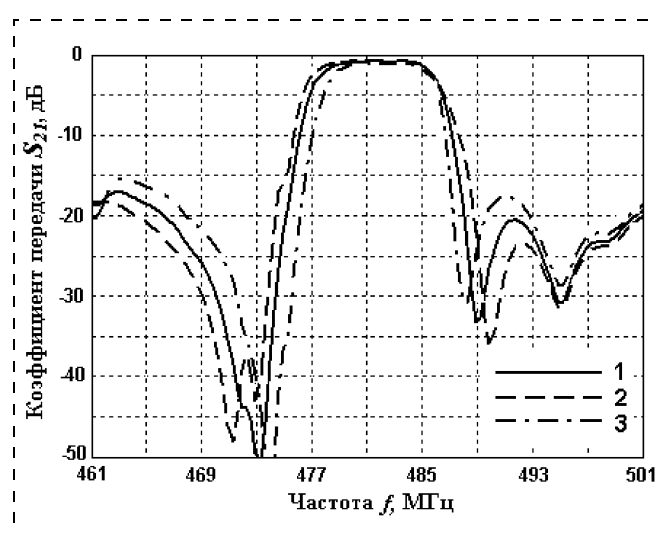


Рис. 7. Расчетные характеристики секций П-типа:

1 — без дисперсии; 2 — структуры, приведенной на рис. 6, а; 3 — структуры, приведенной на рис. 6, б

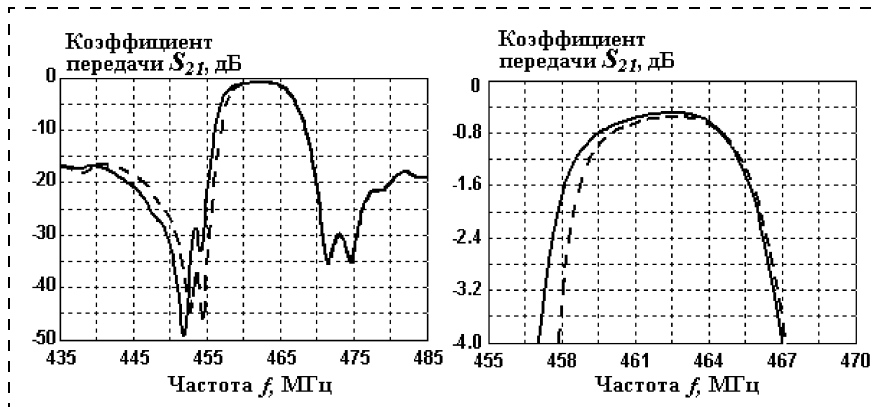


Рис. 8. Расчетные характеристики П-образного звена стандартного вида (штриховая линия) и с использованием переменного зазора между секциями ВШП (сплошная линия)

секция 3 — 0,73 дБ. Кроме того, ширина полосы пропускания также меняется в зависимости от закона дисперсии.

Таким образом, применение дисперсии при проектировании устройства дает разработчику возможность варьировать значение полосы пропускания и уровня вносимых потерь ЛФ, что является немаловажным при проектировании устройств под конкретное техническое задание.

Использование зазора переменного значения в модели было описано с помощью акустической задержки волны на участке свободной поверхности между секциями ВШП. Расчетные характеристики П-образного звена стандартного вида и П-образного звена с использованием переменного зазора в каждом из резонаторов показаны на рис. 8.

Зазор L , который делит преобразователь в 50 штырей на две равные части, в данном случае был увеличен на 12 % по сравнению с остальными межэлектродными промежутками ВШП, что дало возможность использования двухмодового режима резонаторов без изменения расстояния между ВШП и решетками. Это, в частности, привело к расширению полосы пропускания и снижению вносимых потерь звена.

Таким образом, модель расчета характеристик ЛФ, основанная на методе эквивалентных схем, была адаптирована для проектирования фильтров с различной фазировкой резонаторов секции, а также с использованием дисперсионных элементов и применением ВШП с изменяющимся зазором между секциями. Модель позволяет получать характеристики ЛФ в заданном электрическом тракте по заданным топологическим параметрам и параметрам электродного покрытия на различных пьезоэлектрических подложках.

Снижение габаритных размеров ЛФ

Стандартная топология одного звена П-типа фильтра лестничной структуры показана на рис. 9, а. Она состоит из трех ВШП и шести отражающих решеток, причем все резонаторы расположены в различных акустических треках для снижения их

взаимного влияния. Поскольку период всех решеток структуры обычно одинаков для обеспечения гладкости АЧХ в полосе пропускания, возникает возможность совместного использования одной решетки двумя резонаторами при соответствующем расположении элементов.

Было разработано конструктивное решение, позволяющее уменьшить топологические размеры структуры. Оно предполагает расположение всех резонаторов в одном акустическом треке (рис. 9, б), причем вместо двух решеток соседних резонаторов используется один отражающий элемент (рис. 9, в). Топология, сформированная подобным образом, позволяет сократить общую длину П-образной ячейки на значение, равное двум длинам решетки.

Как и следовало ожидать, сокращение размеров структуры указанным способом вызывает появление акустической связи между резонаторами, т. е. часть энергии ПАВ "просачивается" из одного элемента в другой сквозь общую решетку. В результате, волна, прошедшая через отражатель, попадает на преобразователь соседнего резонатора, что приводит к возникновению сигнала акустической связи, искажающего АЧХ фильтра.

Для достижения высоких уровней режекции вместо уже упомянутого каскадирования резонаторов были предложены структуры, использующие секционирование ВШП в пределах резонатора (рис. 10). Применение таких конструкций, в отличие от каскадирования, не увеличивает общих габаритных размеров устройства.

Для проверки влияния сигнала акустической связи на характеристики ЛФ были спроектированы звенья с применением секционирования резонатора последовательной ветви по апертуре без инверсии (рис. 10, а) и с инверсией (рис. 10, б) преобразователей. Второй метод отличается от первого тем, что верхний преобразователь (выделен окружностями) переворачивается относительно нижнего.

Инверсия позволяет исключить влияние сигнала акустической связи. Несмотря на то, что оба ВШП

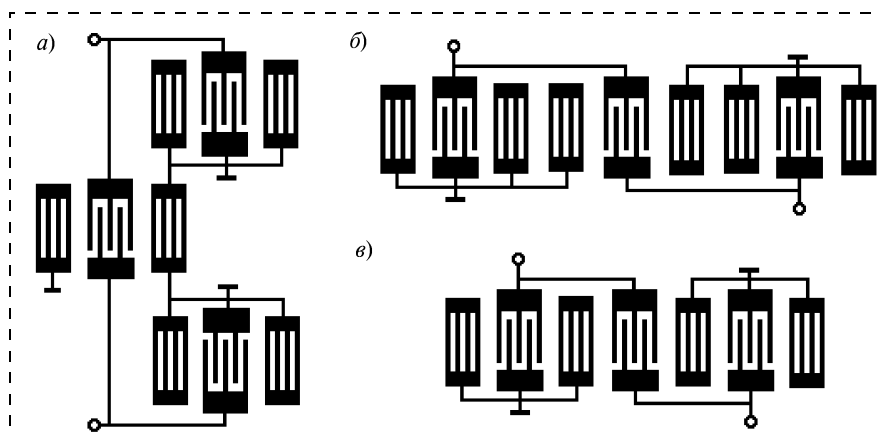


Рис. 9. Структура топологии П-образной секции ЛФ:

а — типовая; б — в едином акустическом треке; в — с одной решеткой вместо двух

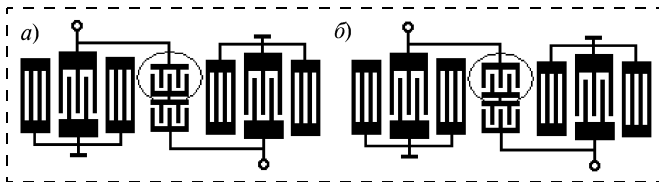


Рис. 10. Деление ВШП последовательного резонатора П-образного звена на секции по апертуре:

а — без инверсии ВШП; б — с инверсией ВШП

в равной степени подвержены нежелательному влиянию вследствие "просачивания" энергии из одного резонатора в другой, общая характеристика устройства не испытывает искажений, так как сигналы акустической связи верхнего и нижнего ВШП складываются в противофазе.

На рис. 11 представлено сравнение экспериментальных АЧХ двух П-образных секций: с делением ВШП по апертуре с инверсией и без инверсии. Характеристика секции без инверсии искажена влиянием паразитного сигнала. Это выражается в нежелательном уменьшении (выделено окружностями) уровней режекции звена и появлении пульсаций в полосе пропускания.

Результаты показывают, что для создания ЛФ со сниженными габаритными размерами лучше всего подходит инверсный тип секционирования последовательного резонатора. Следует отметить, что благодаря применению конструктивного решения по снижению размеров площадь чипа секции была сокращена на 50 %, а благодаря применению секционирования уровни режекции звеньев увеличились приблизительно в 2 раза по сравнению с подавлением односекционных структур.

Разработка малогабаритных фильтров лестничной структуры

В рамках настоящей работы был спроектирован ряд устройств лестничной структуры с использованием разработанных технических приемов, позволяющих улучшить их характеристики и снизить габаритные размеры.

Для приемника и передатчика дуплексера были спроектированы и изготовлены два двухзвенных ЛФ на основе П-образной лестничной секции. В обоих случаях последовательный резонатор был разделен

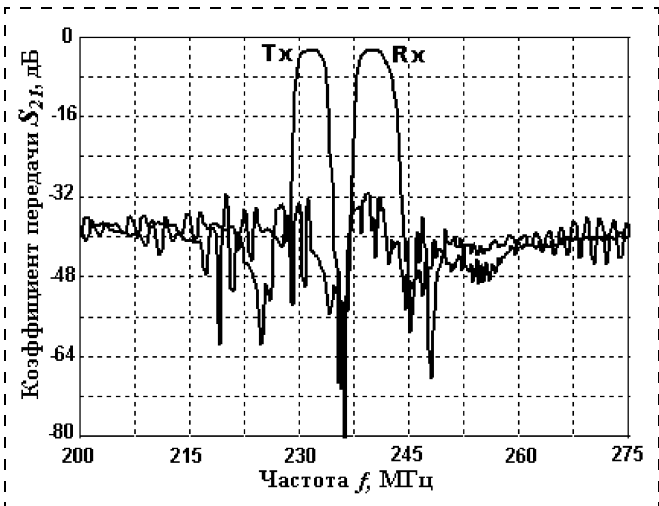


Рис. 12. Характеристики ЛФ, разработанных для приемника Rx и передатчика Tx

Основные параметры разработанных устройств

Параметры	Тип фильтра	
	Для передатчика Tx	Для приемника Rx
Толщина пленочного покрытия, h/λ , %	8,5	11,5
Число электродов отражающих решеток	60	
Число штырей последовательного ВШП	50 (2 секции)	60 (2 секции)
Число штырей параллельных ВШП	50	60
Апертура, λ	50	40
Размеры чипа	1,5×3,5 мм	
Полоса пропускания по уровню 3 дБ, %	1,56	1,65
Коэффициент прямоугольности $K_{пр}$ по уровням (3/30 дБ)	1,56	1,75
Вносимые потери, дБ	2,09	2,12

на секции по апертуре с инверсией преобразователей. Для снижения площади чипа все элементы разработанных конструкций были размещены в едином акустическом треке, а для улучшения коэффициента прямоугольности параллельные резонаторы были использованы в двухмодовом режиме.

Экспериментальные характеристики фильтров, включенных в 50-омный электрический тракт, представлены на рис. 12. Требования технического задания дуплексера подразумевали у фильтра передатчика (Tx) большую крутизну правого ската АЧХ, а у фильтра приемника (Rx), наоборот, повышенную прямоугольность левого "плеча". Благодаря изменению зазора между ВШП и решетками резонаторов параллельной ветви удалось спроектировать устройства, соответствующие спецификации.

Основные параметры топологии, пленочного покрытия и характеристик ЛФ представлены в таблице.

Разработанные фильтры имеют низкие вносимые потери и высокие

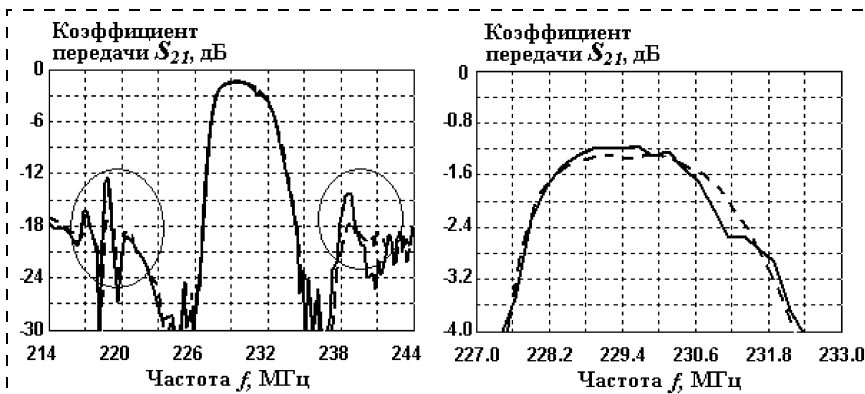


Рис. 11. Экспериментальные АЧХ одного звена лестничного фильтра с делением по апертуре с инверсией (штриховая линия) и без инверсии (сплошная линия) ВШП

уровни подавления сигнала в ближней зоне полосы заграждения. В результате расположения элементов в одном акустическом треке площадь используемого чипа устройств была сокращена примерно на 50 %.

Следует упомянуть, что все устройства, экспериментальные характеристики которых представлены в работе, были изготовлены на срезе $YX1-36^\circ \text{LiTaO}_3$.

Заключение

В настоящей работе были рассмотрены особенности моделирования ЛФ на ПАВ и предложены конструктивные решения, позволяющие снизить габаритные размеры и улучшить характеристики этого класса устройств.

Модель эквивалентных схем была адаптирована для расчета характеристик современных ЛФ. Она позволяет проектировать устройства с использованием дисперсионных элементов и с изменяющимся зазором между секциями ВШП. Анализ показал, что увеличение числа входных параметров модели дает разработчику дополнительные инструменты управления такими характеристиками ЛФ, как ширина полосы пропускания и глубина режекции.

Для улучшения переходных характеристик фильтров предложен метод синтеза, основанный на двухмодовом режиме, т. е. на использовании в процессе синтеза большого числа резонансов проводимости у резонатора параллельной ветви. Анализ показал, что его применение позволяет уменьшить полосу пропускания и улучшить значение коэффициента прямоугольности отдельно взятого лестничного звена с 2 до 1,5. В частности, использование указанного метода позволило разработать ЛФ с различной крутизной низкочастотной и высокочастотной пере-

ходных полос, что обеспечивает реализацию дуплексных фильтров с улучшенными параметрами.

Для уменьшения топологических размеров фильтров применено конструктивное решение, предполагающее размещение резонаторов различных звеньев в общем акустическом тракте. Разработана структура, позволяющая секционировать ВШП последовательного резонатора по апертуре с инверсией. Применение структуры позволяет повысить уровни режекции при сниженных габаритных размерах, кроме того, с ее помощью можно исключить влияние сигнала акустической связи, возникающего при уменьшении размеров. Был спроектирован ряд малогабаритных лестничных структур, площадь чипа которых сократилась примерно на 50 % по сравнению с типовыми конструкциями фильтров.

Список литературы

1. Макаров В. М., Иванов П. Г., Зая В. Г. Моделирование кольцевых фильтров на ПАВ // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 6. С. 33–37.
2. Loseu A. Double-Mode SAW Filters with Improved Selectivity // Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 2000. P. 95–98.
3. Orlov V., Schwartz A., Chvets V., Fedorov E., Kustova A. Design of High Selectivity Low-Loss Ladder Filters // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium. 2004. P. 1905–1909.
4. Heighway J., Kondratiev S., Plessky V. P. Balanced Bridge SAW Impedance Element Filters // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium. 1994. P. 27–30.
5. Великин Я. И., Гельмонт З. Я., Зелях Э. В. Пьезоэлектрические фильтры. М.: Связь, 1966. 396 с.
6. Kondratiev S., Thorvaldsson T. High Rejection Impedance Element SAW Filters Realized On Quartz and 42° Lithium Tantalate Substrates // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium. 2000. P. 109–112.
7. Hashimoto K., Otori T., Yamaguchi M. Operation Mechanism of Double Mode SAW Filters with Pitch-Modulated IDTs and Reflectors // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium. 2005. P. 2157–2161.
8. Мэзон У. Физическая акустика. Т. 1. М.: Мир, 1966. 592 с.

УДК 621.3

В. Н. Тимофеев*, д-р техн. наук,
С. В. Сажнев**, канд. техн. наук, М. А. Фомичёв*,
Х. А. Миркурбанов***

О ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НИТЕВИДНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Рассматривается напряженно-деформированное состояние нитевидных преобразователей (микростержней) при осевом механическом и термомеханическом нагружении. Анализируется устойчивость микростержней. На примере поликремния показано, что при потере устойчивости возможна как упругая, так и пластическая деформация. Показано влияние масштабного фактора на предел текучести поликремния.

*Московский государственный институт электронной техники.

** ЗАО "Элточприбор".

*** ЗАО "Электронточмаш".

В MEMS широко используются микростержневые элементы, подвергающиеся действию механической и термомеханической нагрузки. Это нитевидные преобразователи в анемометрах [1, 2], приводные термоактюаторы [3], датчики в химических процессах [4] и др.

Учитывая требования по надежности и долговечности нитевидных элементов MEMS, важно исследовать их напряженно-деформированное состояние, определить вид деформации при механическом и термомеханическом нагружении.

Нитевидные элементы с отношением их длины к меньшему размеру сечения в пределах 30...80 можно рассматривать как микростержневые системы, в которых при осевом нагружении возможна потеря прочности в виде снижения устойчивости [5]. В данной статье анализ поведения нитевидных элементов проводим по результатам исследования напряженно-деформированного состояния жестко закрепленной по торцам нити, нагруженной механической и термомеханической нагрузкой. Цель работы — построить модель деформации нити при осевом механическом и термомеханическом нагружении, по-

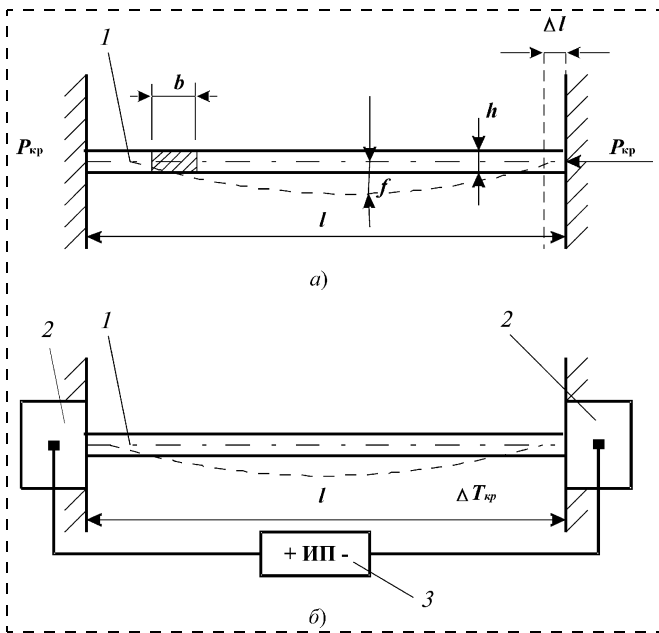


Рис. 1. Схема нагружений микростержневого элемента механической (а) и термомеханической нагрузкой (б): 1 — нить; 2 — контактные площадки; 3 — источник постоянного тока

лучить расчетный метод выбора ее оптимальных параметров.

Потеря устойчивости стержневой системы с жестко закрепленными торцами при действии осевой нагрузки $P_{кр}$ (рис. 1, а) выражается в скачкообразном изменении геометрии стержня за счет образования поперечного прогиба f . Значение $P_{кр}$ определяется из уравнения Эйлера [5] вида

$$P_{кр} = \frac{4\pi^2 EJ}{l^2}, \quad (1)$$

где E — модуль упругости материала стержня (модуль Юнга); J — осевой момент инерции сечения стержня; l — длина стержня.

Напряжение, соответствующее силе $P_{кр}$, определится как

$$\sigma_{кр} = \frac{P_{кр}}{F} = \frac{4\pi^2 EJ}{Fl^2}, \quad (2)$$

где $F = b \cdot h$ — площадь сечения стержня.

Потеря устойчивости произойдет вдоль меньшей стороны сечения, т. е. в направлении меньшей жесткости сечения EJ . Далее при анализе будем считать, что ширина сечения b больше его высоты h .

Принимая $J = \frac{bh^3}{12}$ и упрощая уравнение (2), имеем

$$\sigma_{кр} = \frac{\pi^2 E}{3(l/h)^2}, \quad (3)$$

где l/h — характеристика гибкости стержня.

Упругая деформация стержня при его устойчивости будет сохраняться при условии, если критическое напряжения меньше или равно пределу упругости материала. Это справедливо для пластичных материалов. Для хрупких материалов условие упругости деформации при потере устойчивости запишется в виде $\sigma_{кр} \leq \sigma_b$, где σ_b — предел прочности хрупкого материала при сжатии. Невыполнение указанного условия приведет к необратимой пластической деформации или к хрупкому разрушению стержня.

Для стержня, выполненного из поликристаллического кремния с пределом прочности при сжатии при нормальной температуре $\sigma_b \approx 500$ МПа [6], условие упругой деформации при потере устойчивости определится из уравнения (3), т. е. должно выполняться соотношение

$$\frac{l}{h} \geq \sqrt{\frac{\pi^2 E}{3\sigma_b}}. \quad (4)$$

Принимая для поликремния $E = 1,7 \cdot 10^5$ МПа [7], получим $l/h \geq 37$.

Следовательно, соотношение длины к высоте сечения не должно быть ниже 37 во избежание хрупкого разрушения.

При термомеханическом нагружении ответственными за потерю устойчивости являются термические напряжения сжатия, определяемые значением температуры ΔT и коэффициентом термического расширения α .

В стержне постоянного сечения с жестким закреплением торцов (рис. 1, б) критические термические напряжения определяются уравнением

$$\sigma_{T_{кр}} = \alpha \Delta T_{кр} E, \quad (5)$$

где $\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_n$ — прирост температуры нагретого стержня по отношению к исходной T_n ; $T_{кр}$ — критическая температура стержня.

Потеря устойчивости при термическом нагружении произойдет при напряжении, равном критическому, и механическом нагружении силой $P_{кр}$. Из равенства

$\sigma_{T_{кр}} = \sigma_{кр}$ получаем критическую температуру:

$$\Delta T_{кр} = \frac{\pi^2}{3\alpha} \left(\frac{h}{l} \right)^2. \quad (6)$$

Величина $\Delta T_{кр}$ соответствует приросту температуры, при котором произойдет потеря устойчивости стержня с заданным l/h , выполненного из материала с коэффициентом термического расширения α . Так, для серебряной нити с отношением $l/h = 50$, модулем упругости $E = 0,77 \cdot 10^5$ МПа и $\alpha = 19 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [7] критическая температура, учитывая нормальную, составит 110°C . Критическое сжимающее напряжение, рассчитанное по формуле (5), равно $\sigma_{T_{кр}} = 130,2$ МПа.

При потере устойчивости в среднем сечении нити кроме сжимающего напряжения $\sigma_{кр}$ действуют

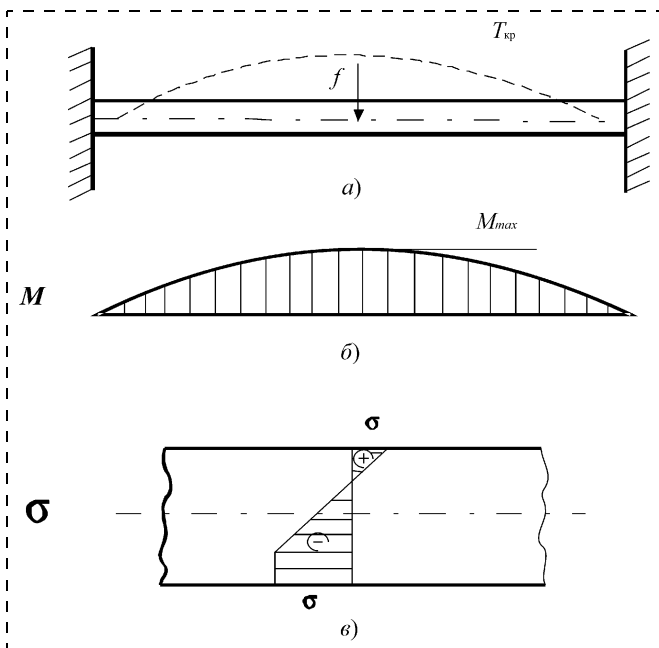


Рис. 2. Схема упругопластической деформации нити (а), распределение продольного момента (б) и эпюра напряжений в сечении в середине пролета (в)

напряжения и от продольного момента (рис. 2, б), равного

$$M = \sigma_{кр} F f, \quad (7)$$

где f — максимальный прогиб в среднем сечении нити (рис. 2, а).

При температуре стержня выше $T_{кр}$ рост прогиба нити после потери устойчивости сопровождается ростом продольного момента при неизменном значении $\sigma_{кр}$. Истинное напряжение в сечении определится суммой

$$\sigma_{и} = -\sigma_{кр} \pm \sigma_{изг} = -\sigma_{кр} \pm \frac{M}{W}, \quad (8)$$

где $W = \frac{bh^2}{6}$ — момент сопротивления сечения нити;

$+\frac{M}{W}$ — напряжение растяжения от изгиба; $-\frac{M}{W}$ — напряжение сжатия от изгиба.

После преобразований уравнения (8) имеем

$$\sigma_{и} = \sigma_{кр} \left(-1 \pm \frac{6f}{h} \right). \quad (9)$$

В общем виде эпюра напряжений в сечении нити приведена на рис. 2 в.

В работе [8] опубликованы экспериментальные результаты, касающиеся исследования деформации во времени при термомеханическом нагружении нитевидного элемента (микростержня) из поликремния p -типа с размерами $100 \times 2 \times 2$ мкм с жестко закрепленными концами. Эквивалентная

схема нагружения приведена на рис. 1, б. Термомеханическое нагружение осуществлялось нагревом нити при пропускании постоянного тока и постоянном напряжении. В работе [8] рассматривались три варианта термомеханического нагружения нити, соответствующие току нагрузки 4,55, 4,775 и 4,8 мА. Последние два термонагружения сопровождались пластической деформацией поликремния в средней части стержня. Первое термонагружение сопровождалось потерей устойчивости с упругой изгибной деформацией. Воспользуемся изложенными в работе [8] экспериментальными результатами исследований для анализа устойчивости нитей (микростержней) при термомеханическом нагружении.

При пропускании через стержень тока 4,55 мА термомеханическое нагружение выдерживалось в течение 3 ч. Упругая деформация нити при потере устойчивости регистрировалась анализатором полупроводниковых параметров Hewlett-Packard 4145 [8]. Отклонение середины нити на 0,6 мкм прибором зафиксировано через 1 с после подачи тока, т. е. потеря устойчивости произошла при нагреве нити. Значение отклонения сохранялось в течение 3 ч под нагрузкой. После отключения тока нить вернулась в исходное состояние.

Описанное поведение нити можно объяснить наличием только упругой деформации в стержне при потере устойчивости. Критическая температура, приводящая к потере устойчивости нити из поликремния p -типа при $l/h = 50$, $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $E = 1,7 \cdot 10^5 \text{ МПа}$, составляет $T_{кр} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, критическое напряжение сжатия равно $\sigma_{кр} = 223,7 \text{ МПа}$.

С учетом $\sigma_{кр}$ в среднем сечении нити при прогибе $f = 0,6$ мкм максимальное растягивающее напряжение равно 178,5 МПа, максимальное сжимающее 624,7 МПа. Указанные напряжения выше предела прочности поликремния [6].

При пропускании тока 4,775 мА [8] на нити зафиксировано отклонение ее середины на 3,6 мкм через 1,5 ч под нагрузкой (рис. 3). После отключения тока через 20 мин отклонение в середине нити сохранилось и составило 3 мкм, т. е. упругое отклонение составило 0,6 мкм. Это означает, что упругий прогиб, соответствующий потере устойчивости, составил 0,6 мкм. Рост прогиба во времени обусловлен пластической деформацией с ростом изгибающего момента, определяющего значение и распределение напряжений в сечении по длине нити.

Оценим температуру нити в момент потери устойчивости при токе 4,775 мА из условия ее линейной зависимости от мощности при постоянном напряжении.

Зависимость температуры от тока можно записать в виде

$$\Delta T_{кр2} = \Delta T_{кр1} \frac{J_2}{J_1}. \quad (10)$$

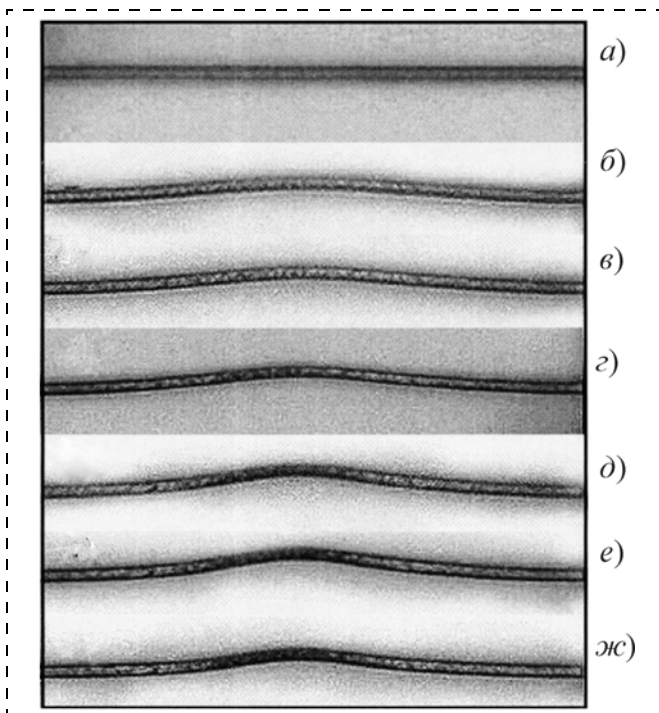


Рис. 3. Деформация поликремниевой нити при термомеханическом нагружении (ток 4,775 мА) через время:

а — 0 с; б — 1 с; в — 1 мин; г — 10 мин; д — 1 ч; е — 2 ч; ж — после отключения тока через 2 ч 20 мин [8]

Подставляя в (10) $\Delta T_{кр1} = 280^\circ\text{C}$, $J_1 = 4,55$ мА и $J_2 = 4,775$ мА получаем $\Delta T_{кр2} = 304^\circ\text{C}$ или $T_{кр2} = 324^\circ\text{C}$.

Резкое изменение поведения нити при изменении температуры всего на 20°C при термомеханическом нагружении можно объяснить достижением максимального напряжения сжатия предела текучести поликремния в нити с сечением 2×2 мкм. Оцененное по формуле (9) для прогиба $0,7$ мкм напряжение сжатия в среднем сечении нити составляет 691 МПа, напряжение растяжения — 245 МПа. Следовательно, в нити сечением 2×2 мкм напряжение сжатия равно пределу текучести материала нити при 324°C . По данным работы [9], для кремния толщиной 1 мкм пластические свойства проявляются при напряжении, близком к 1 ГПа при нормальной температуре.

Кинетика развития пластической деформации нити объясняется релаксацией упругого напряжения в зоне изгиба, где изгибающий момент максимальный. Напряжение сжатия от растущего прогиба и изгибающего момента поддерживается на уровне предела текучести. Процесс прогиба нити будет длиться до тех пор, пока пластическая деформация от сжимающего напряжения не будет компенсирована пластической деформацией от растягивающего напряжения. Прогиб от упругой деформации, определяемый упругой деформацией части

стержня вне зоны пластической деформации, соответствующий прогибу потери устойчивости, сохраняется.

Учитывая результаты анализа упругопластической деформации нитевидных преобразователей, широко используемых в микроприборах, в частности в газовых дозаторах, можно выделить два возможных режима их работы. Первый режим — работа преобразователя при температуре, равной или ниже критической, соответствующей потере устойчивости с упругой деформацией. Второй режим — работа преобразователя при температуре выше $T_{кр}$, когда разрешена пластическая деформация. Такой преобразователь будет иметь остаточную деформацию (прогиб), что нежелательно для приборов, работающих с большими расходами газа, где возможны резонансные колебания нити в газовом потоке.

Из анализа приведенных выше результатов следует, что методика испытания микростержней термомеханическим нагружением является чрезвычайно перспективной с точки зрения анализа порога пластической деформации. Этот метод позволяет получить важный для разработки микросистемной техники предел текучести материала стержня с учетом масштабного эффекта. Такие данные на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют.

Список литературы

1. Сажнев С. В., Фомичев М. А., Тимофеев В. Н. Применение нитевидных первичных преобразователей в термоконвективных газовых расходомерах // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 1. С. 39—43.
2. Сажнев С. В., Тимофеев В. Н., Фомичев М. А., Миркурбанов Х. А. Физико-механические характеристики нитевидных первичных термопреобразователей в газовых расходомерах // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 4. С. 65—69.
3. Fukuta Y., Collard D., Akiyama T., Yang E. H., Fujita H. Microactuated self-assembling of 3D polysilicon structures with reshaping technology // Proc. of the 1997 IEEE 10th Annual International Workshop on MEMS. 1997. P. 477—481.
4. Wu Q., Lee K. M., Liu C. C. Development of chemical sensors using microfabrication and micromachining techniques // Proc. of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors B13 (1—3) (1993) 1—6.
5. Беляев Н. М. Сопротивление материалов. М.: Наука, 1975. 605 с.
6. Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттехов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых структур. М.: Радио и связь. 1982. 239 с.
7. Физические величины. Справочник / Под ред. И. С. Григорьевой. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1200 с.
8. Kwok Siong Teh, Liwei Lin. Time-dependent buckling phenomena of polysilicon micro beams // Microelectronics. 1999. R. 30. P. 1169—1172.
9. Maarten P., Brian D., Fernando B. A small area in-situ MEMS test structure to measure fracture strength by electrostatic probing // SPJE Proceedings. 1999. R. 3875.

П. В. Шерстнев, Е. П. Шешин, д-р физ.-мат. наук,
М. М. Ламанов,
 Московский физико-технический институт
 (государственный университет),
 Центр автоэмиссионных технологий

МЕТОД ЭКСПРЕСС-ТРЕНИРОВКИ И ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Экспериментально исследуется влияние интенсивной ионной бомбардировки на структуру поверхности и эмиссионные свойства катодов, приготовленных из графитовой фольги. Показано, что механизмы травления на поверхности катода при интенсивной ионной бомбардировке ионами остаточных газов совпадают. На основе данных исследования предложен метод экспресс-тренировки и испытаний катодов, изготовленных из графитовой фольги.

Введение

Ранние работы [1, 2], посвященные изучению эмиссионных свойств графитовой фольги, показали, что катоды, приготовленные из данного материала, имеют высокую плотность тока и большой срок службы. Поэтому графитовая фольга является перспективным материалом для автоэмиссионных технологий. Данная работа является логическим продолжением исследования эмиссионных свойств графитовой фольги, с целью улучшения эмиссионных характеристик катодов, изготовленных на ее основе.

Хорошо известно [3], что в автоэмиссионных приборах под действием ионной бомбардировки остаточных газов происходит разрушение или самовосстановление рабочей поверхности катода. В катодах, изготовленных из графитовых материалов, под действием ионной бомбардировки происходит самовосстановление рабочей поверхности благодаря образованию статистически равновесной микроструктуры эмиссионных центров. Поэтому ионная бомбардировка для катодов, изготовленных из графита, является основным механизмом как формирования, так и разрушения рабочей поверхности.

В работе [4] показано, что повышенная стабильность графитовых катодов обусловлена большим числом эмиссионных центров. Однако при создании эмиссионных центров редко удается получить микроструктуру с одинаковыми геометрическими размерами [5]. По этой причине при первом включении эмиссия электронов происходит неравномерно по поверхности катода. Однако после длительной наработки катода при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 10–40 ч число эмитирующих эмиссионных центров увеличивается, так как происходит формирова-

ние устойчивого рельефа рабочей поверхности и статистическое выравнивание геометрических параметров эмиссионных центров за счет разрушения центров с высоким коэффициентом усиления поля [5, 6]. Более того, в процессе наработки удаляются слабосвязанные составляющие и выделяются наиболее динамически устойчивые конфигурации микро-рельефа поверхности. При этом происходит удаление с поверхности всех обломков как в результате ионной бомбардировки, так и под действием пондеромоторных нагрузок. Например, в работе [5] исследовались эмиссионные свойства углеродных автокатодов, изготовленных из пучков углеродных волокон и высокопрочных графитов МПГ-6/МПГ-8. Было показано, что значительное изменение тока отбора происходит в первые 10–50 ч работы, а далее эмиссионный ток остается практически стабильным. РЭМ-исследования поверхности автокатодов, проработавших различное время, доказали, что в процессе работы катодов происходит перестройка эмитирующей поверхности под действием ионной бомбардировки. Такой переходный процесс называется формовкой катода, или его тренировкой. Таким образом, чтобы катоды, изготовленные из графитовых материалов, удовлетворяли требованиям по стабильности эмиссионного тока, эффективности и равномерности распределения эмиссионных центров необходима специальная методика их тренировки. Причем временные и технологические затраты на процесс тренировки катодов должны быть минимальными, чтобы существенно снизить их себестоимость при массовом производстве.

В данной работе предлагается с помощью плазменного травления поверхности катода имитировать режим токовой тренировки катода [5] и испытать катод на срок службы. Соответственно, имитация метода токовой тренировки получила условное название — метод экспресс-тренировки, а метод испытания катода на срок службы — метод экспресс-испытаний. Основная идея обоих методов заключается в том, что, подвергая поверхность катода интенсивной бомбардировке ионами аргона (ионный ток аргона намного больше тока ионов остаточных газов в стабильном режиме работы катода) за малый промежуток времени, можно симитировать изменение рабочей поверхности катода за длительный период работы. Предлагается взять за основу наиболее простую модель, в которой имитация работы катода в течение некоторого промежутка времени τ осуществляется за счет ионного травления образца в течение времени t , определяемого формулой

$$t = \tau \frac{I_p}{I_i}, \quad (1)$$

где I_i — плотность тока ионов при травлении; I_p — плотность тока ионов в автоэмиссионном приборе;

τ — имитируемое время работы катода. Сравнивая рабочую поверхность катода, проработавшего определенное число часов, с поверхностью катода, подвергнутого ионной бомбардировке в течение времени t , и эмиссионные характеристики катодов до и после ионной обработки, можно сделать выводы о применимости данных методов для катодов из графитовой фольги в рамках рассматриваемой модели.

I. Теоретический расчет тока ионов остаточных газов

Вычислим плотность тока ионов в работающем автоэмиссионном приборе. Будем рассматривать диодную конструкцию прибора. Ионы образуются в промежутке анод—катод за счет ударной ионизации атомов остаточных газов эмитированными электронами. Длина свободного пробега электронов для процесса ионизации может быть оценена по формуле [7]

$$l = 1/n\sigma, \quad (2)$$

где σ — сечение ионизации; n — концентрация остаточных газов. В условиях технического вакуума, при $P = 10^{-6} - 10^{-7}$ Торр, концентрация остаточных газов мала и может быть оценена по формуле

$$n = P/kT, \quad (3)$$

где T — температура; k постоянная Больцмана. В рассматриваемом диапазоне давлений длина свободного пробега много больше расстояния анод—катод, поэтому вероятность ионизации атома остаточного газа электроном $p = L/l$, где L — расстояние анод—катод. Тогда плотность тока ионов

$$I_p = pI_e = \frac{\delta LP}{kT} I_e, \quad (4)$$

где I_e — плотность тока электронов. Считая, что давление остаточного газа создается молекулами кислорода, азота и аргона, процентное содержание в воздухе которых примерно равно 21; 78; 1 % соответственно, формула (4) переписывается следующим образом:

$$I_p = pI_e = \frac{LP}{kT} (0,21\sigma_O + 0,78\sigma_N + 0,01\sigma_{Ar}), \quad (5)$$

где σ_O , σ_N , σ_{Ar} — сечения ионизации кислорода, азота и аргона соответственно. В рассматриваемой модели не принимается во внимание изменение энергии электрона на длине пробега и зависимость сечения ионизации от энергии. Предполагается что все ионы, образующиеся в промежутке анод—катод, попадают на рабочую поверхность катода и участвуют в ее формировании. Плотность тока ионов I_i определена в следующем разделе.

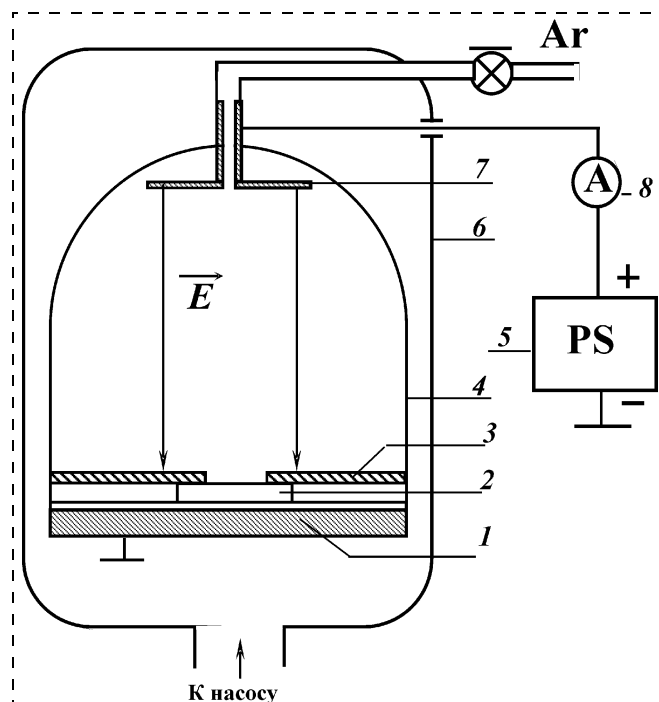


Рис. 1. Схема установки ионного травления:

1 — металлическая подложка (катод); 2 — образец; 3 — прокладка из графитовой фольги с квадратным окошком; 4 — стеклянный колпак; 5 — высоковольтный блок; 6 — вакуумная камера; 7 — анод; 8 — амперметр

II. Экспериментальная установка ионного травления

Для ионного травления образцов использовался блок ионной очистки образцов [8], схема которого приведена на рис. 1.

Установка монтировалась в вакуумную камеру ВУП-5. Камеру откачивали до давления 10^{-5} Торр ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па), а затем напускался аргон до давления 10^{-3} Торр (0,133 Па) по схеме, показанной на рис. 1. Откачка камеры и напуск аргона не прекращались в течение всего эксперимента. После установившегося равновесия между откачкой и напуском аргона в камере возбуждался тлеющий разряд. Путем изменения напряжения высоковольтного блока ток разряда можно было изменять в диапазоне 1...100 мА. Таким образом, нужный режим травления поддерживался регулированием давления газа дозирующим вентилем и клапаном тонкой регулировки (пьезовентиль), а также напряжением выпрямителя.

Согласно формуле (1), для расчета времени τ необходимо знать ток ионов I_i при травлении. Ток разряда, измеряемый амперметром, складывается из тока электронов и тока ионов. Травление происходит при нормальном тлеющем разряде. Согласно теории

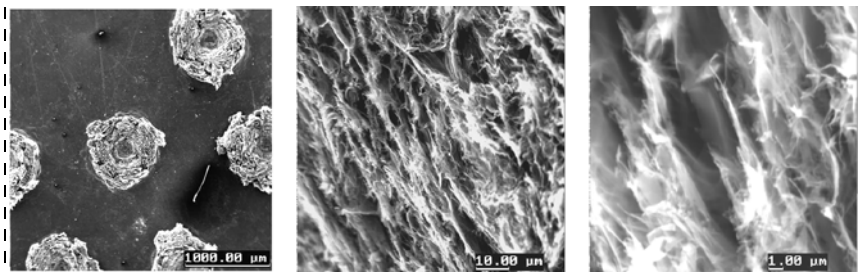


Рис. 2. РЭМ-изображения графитовой фольги с кратерами при разных увеличениях

тлеющего разряда [9] ток ионов определяется формулой

$$I_i = I / (1 + \gamma), \quad (6)$$

где I — полный ток; γ — отношение числа электронов, эмитируемых поверхностью катода под действием различных факторов, к числу приходящих на катод ионов. Так как у графита $\gamma \ll 1$, то в грубом приближении можно считать, что измеряемый ток равен току ионов газа.

III. Апробация методов экспресс-тренировки и экспресс-испытаний

Катоды из графитовой фольги. В данной работе исследуются катоды, созданные на поверхности фольги с помощью лазерной обработки [1, 2]. Под воздействием лазерного излучения на поверхности графитовой фольги образуются кратеры (рис. 2). На поверхности кратера, в отличие от гладкой поверхности фольги, имеется много острых граней. На этих гранях должно происходить усиление электрического поля. Следовательно, с поверхности кратера ожидается интенсивная эмиссия.

Все изготовленные катоды испытывались в диодных конструкциях. Анод представлял собой стеклянную пластину с полосой проводящего слоя ИТО, на который затем наносился слой люминофора. Катод — стеклянная пластинка, полностью покрытая проводящим слоем ИТО, к которой с помощью проводящей пасты приклеивалась графитовая фольга. На анод приклеивались спейсера, на которые при-

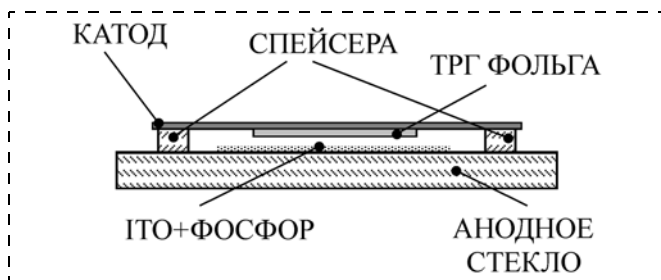


Рис. 3. Схема конструкции испытания катодов

клеивался исследуемый катод. Для склейки использовались силикат и стеклоцемент. Конструкция изображена на рис. 3. На рис. 4 (см. четвертую сторону обложки) показан катод из графитовой фольги с кратерами. Для испытания катодов из графитовой фольги с кратерами использовались 700-микрометровые спейсера.

Апробация метода экспресс-испытаний. Для анализа применимости метода экспресс-испытаний были изучены изменения, происходящие в

структуре катода из графитовой фольги. Для этого в растровом электронном микроскопе была изучена поверхность катода, проработавшего в течение 720 ч в отпаянном приборе, и катода, для которого работа в течение 720 ч была имитирована путем травления в газовом разряде.

Согласно формуле (1) имитируемое время пропорционально отношению плотностей тока ионов при травлении к плотности тока ионов в работающем автоэмиссионном приборе. Ток ионов в работающем приборе оценивался по формуле (5) при давлении остаточных газов $P = 10^{-4}$ Па, температуре $T = 300$ К, расстоянии анод—катод $L = 700$ мкм и плотности тока $I_e = 1$ мА/см², значения сечений $\sigma_O = 1,1 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_N = 1,2 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_{Ar} = 1,3 \cdot 10^{-16}$ см² взяты из работы [7] при энергии электронов 800 эВ. Исходя из данных параметров, ток ионов составил $I_p = 2,85 \cdot 10^{-8}$ мА/см². Таким образом, для имитации 720 ч работы произведение плотности тока ионов при травлении на время травления должно равняться $2 \cdot 10^{-5}$ ч · мА/см². Исходя из этих расчетов, для имитации 720 ч работы, травление катода происходило при плотности тока ионов (тока в тлеющем разряде) $I_i = 1,2 \cdot 10^{-4}$ мА/см² в течение 10 мин.

На рис. 5 (см. четвертую сторону обложки) показаны РЭМ-изображения рабочей поверхности исходного катода, катода, проработавшего в течение 720 ч, и катода, подвергнутого плазменной обработке в течение 10 мин.

Визуально сравнивая РЭМ-изображения рабочей поверхности катодов, видно, что поверхность травленного кратера и поверхность кратера, проработавшего в течение 720 ч, существенно отличаются от поверхности исходного кратера. Эти отличия обусловлены бомбардировкой катода ионами в процессе плазменной обработки и в процессе работы катода соответственно. Травленный кратер и кратер, проработавший в течение 720 ч, визуально имеют похожую микроструктуру. Таким образом, можно предположить, что механизмы ионного распыления, происходящие на поверхности катода при бомбардировке ионами остаточных газов и при плазменном травлении ионами аргона, совпадают.

Апробация метода экспресс-тренировки. Для анализа применимости метода экспресс-тренировки было изготовлено два идентичных катода. Один из них был подвергнут ионному травлению в течение 30 с при плотности тока ионов $0,1 \text{ мА/см}^2$. Другой катод был подвергнут токовой тренировке в вакуумной камере. Катод тренировался в течение 2 ч при токе 170 мкА. Таким образом, в соответствии с формулой (1) оба катода подверглись идентичной ионной бомбардировке. Эмиссионные изображения катода при первом включении сразу после изготовления катода приведены на рис. 6, а (см. четвертую сторону обложки), катода после токовой тренировки — на рис. 6, б и при первом включении катода, подвергнутого травлению в газовом разряде, — на рис. 6, в.

Из приведенных эмиссионных изображений видно, что при первом включении нетренированного катода из 16 эмиссионных центров работало только четыре. Путем токовой тренировки в вакуумной камере удалось значительно увеличить число эмиссионных центров (включилось 15 кратеров). В случае катода, изначально подвергнутого принудительному ионному травлению, при первом включении заработало 14 кратеров из 16. Таким образом, экспериментально показано, что, подвергая поверхность катода предварительной плазменной обработке, можно отформовать поверхность катода, так же как и в процессе токовой тренировки катода, значительно сокращая время формовки катода.

Заключение

В данной работе были рассмотрены методы экспресс-тренировки и экспресс-испытаний для катодов, приготовленных из графитовой фольги. Показано, что, подвергая поверхность катода интенсивному ионному травлению, за очень короткий срок можно симитировать изменение рабочей поверхности катода, проработавшего в течение длительного периода. Экспериментальные результаты показали, что после ионного травления катодов, число эмиссионных центров при первом включении катода уве-

личивается примерно в 3,5 раза по сравнению с нетравленным катодом. РЭМ-изображение поверхности катода, проработавшего 720 ч визуально совпадает с изображением поверхности катода после травления в режиме имитации 720 ч работы. Таким образом, методы экспресс-испытаний и экспресс-тренировки применимы для катодов, изготовленных из графитовой фольги.

Список литературы

1. Гордеев С. К., Корчагина С. Б., Ламанов А. М., Ламанов М. М., Мойя А. М., Слепнев С. П., Шешин Е. П. // Новая методика изготовления автоэмиссионных катодов из графитовой фольги // Нано- и микросистемная техника. № 12. 2005. С. 33—36.
2. Фиалков А. С., Малей Л. С. Некоторые аспекты технологии изготовления расширенного графита // Сб. Электроугольные и металлокерамические изделия для электротехники. (Научные труды ВНИИЭИ). М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 65—72.
3. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд. МФТИ, 2001.
4. Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е. П. Автоэлектронные эмиттеры с развитой рабочей поверхностью // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1984. № 10.
5. Бондаренко Б. В., Баканова Е. С., Черепанов А. Ю., Шешин Е. П. Влияние формовки на структуру углеродных автокатодов // Радиотехника и электроника. 1985. XXX. № 11. С. 2234—2238.
6. Baturin A. S., Sheshin E. P. Influence of bombardment by low energy ions on field emission properties of carbon structures // Abstr. of 45th Int. Field Emission Symp. — Irbid, Jordan, 1998.
7. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М: Атомиздат, 1968. 363 с. с
8. Ратникова Е. К., Шешин Е. П., Шерстнев П. В. Магнетронная распылительная установка лабораторного типа // Тезисы научно-технической конференции "Вакуум", 2002, Крым, Гурзуф.
9. Грановский В. Л. Электрический ток в газе. М.: Наука, 1971.

От редакции

В цикле статей Абрамова И. И. "Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники" были замечены следующие опечатки.

Часть II (№ 9, 2006). Стр. 35, левый столбец, строка 16 снизу, должно быть $\lambda_B(\text{Si}) \approx 12 \text{ нм}$.

Часть III (№ 1, 2007). Стр. 41, левый столбец, строки 23—26 сверху, должно быть "...предположений по возможности на максимально допустимом числе этапов построения и реализации дискретных моделей"; стр. 38, левый столбец, строка 30 сверху: необходима запятая после слова "комбинированных".

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2007 Г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Алексенко А. Г.** Новый облик электроники — беспроводные сенсорные системы. № 1.
- Андриевский Р. А.** О цитировании результатов российских исследований в области нанотехнологии. № 11.
- Бочаров Л. Ю., Иванов А. А., Мальцев П. П.** О зарубежных программах по военной нанотехнологии. Часть 2. № 1.
- Бочаров Л. Ю., Мальцев П. П.** Основные направления и перспективы развития квантовых информационные технологий за рубежом. № 5.
- Вернер В. Д., Иванов А. А., Коломенская Н. Г., Лучинин В. В., Мальцев П. П., Попова И. В., Сауров А. Н., Телец В. А.** Изделия микросистемной техники — основные понятия и термины. № 12.
- Лучинин В. В.** Введение в индустрию наносистем. № 8.
- О создании** информационной базы Форсайта нанотехнологии и наносистемной техники. № 7.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и нанoeлектроники. V. Резонансно-туннельные структуры. № 3.
- Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и нанoeлектроники. VI. Одноэлектронные структуры. № 7.
- Адамов Ю. Ф., Горшкова Н. М., Матвеев О. С.** Кремниевые гетероструктуры для наноразмерных транзисторов. № 7.
- Бобков С. Г., Киреев В. Ю.** Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Часть 1. Общие положения и возможности литографических и нелитографических методов формирования топологии. № 5.
- Бобков С. Г., Киреев В. Ю.** Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Часть 2. Возможности нанопринт литографии и проекционной оптической литографии. № 6.
- Бормашов В. С., Лешуков М. Ю., Шешин Е. П., Бланк В. Д., Буга С. Г., Батов Д. В., Альшев-**

- ский Ю. Л.** Новый метод изготовления автокатодов из углерод-азотных нановолокон. № 1.
- Врублевский Э. М., Киреев В. Ю., Недзвецкий В. С., Сосновцев В. В.** Нанотехнология — путь в будущее или бренд для финансирования? № 12.
- Гайкович К. П.** Сканирующая ближнепольная электромагнитная томография. № 8.
- Глухова О. Е.** Функциональные наноустройства на основе наночастицы $C_{60}@C_{450}$. № 3.
- Гурович Б. А., Кулешова Е. А., Приходько К. Е., Домантовский А. Г., Маслаков К. И.** Развитие метода селективного удаления атомов применительно к изготовлению многослойных микро- и наноразмерных паттернированных сред различного назначения. № 4.
- Дедков Г. В., Тегаев Р. И., Дедкова Е. Г.** Контактная силовая спектроскопия проводящих и непроводящих образцов в атмосферных условиях и в водной среде. № 2.
- Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Васильев В. А., Лебо И. Г., Зворыкин В. Д.** Электронная микроскопия структурных изменений в пленках титаната бария-стронция после лазерного отжига. № 10.
- Канунникова О. М., Ломаева С. Ф.** Строение тонких силикатных пленок: РФЭС и АСМ анализ. № 1.
- Колесов Д. В., Яминский И. В.** Кантилеверы для сканирующей зондовой микроскопии. № 11.
- Крутов В. В., Михалевич В. Г., Шука А. А.** Создание нанодоменных периодических структур в сегнетоэлектриках на интерферирующих оптических волнах. № 3.
- Кузнецов М. А., Мишина Е. Д., Морозов А. И., Сигов А. С., Головкин Ю. И., Мухортов В. М., Мошняга В. Т.** Магнитоэлектрические и нелинейно-оптические свойства пленок $BiFeO_3$, допированных неодимом. № 12.
- Лейченко А. С., Лупарев Н. В., Стариков П. А., Чадаев Н. Н., Шешин Е. П.** Применение наноструктурированных углеродных материалов в перспективных источниках света. № 9.
- Миронов В. Л., Удалов О. Г., Грибков Б. А., Фраерман А. А.** Рентгеновская рефлектометрия и атомно-силовая микроскопия поверхностей с негауссовыми шероховатостями. № 9.
- Рощупкин Д. В., Иржак Д. В.** Электронно-микроскопические и рентгеновские методы исследования акустических волновых полей в пьезоэлектрических кристаллах. № 3.
- Синицына О. В.** Обработка и анализ данных зондовой микроскопии. Обзор программного обеспечения. № 2.

- Тарнавский Г. А., Алиев А. В., Тарнавский А. Г.** Создание специальных наноструктур донорных и акцепторных примесей в базовой подложке кремния для конструирования новых полупроводниковых материалов. № 9.
- Яшин К. Д., Осипович В. С., Пицук С. Е.** Получение наночастиц. № 6.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МНСТ

- Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. III. Численное моделирование в рамках полуклассического подхода. № 1.
- Абрамов И. И.** Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. IV. Квантовомеханические формализмы. № 2.
- Акопян В. А., Рожков Е. В., Соловьев А. Н., Шевцов С. Н.** Методика и измерительный комплекс для моделирования процессов демпфирования колебаний элементов конструкций с помощью пьезоактюаторов. № 10.
- Амеличев В. В., Галушков А. И., Резнев А. А., Сауров А. Н., Суханов В. С.** Визуализация привнесенных неоднородностей магнитного поля Земли. № 3.
- Амеличев В. В., Данилова Н. Л., Панков В. В., Тарасов В. А.** Конструктивно-технологический базис многовариантного производства интегральных полупроводниковых тензопреобразователей. № 3.
- Баринов С. В., Гладков Л. А.** Компоновка МЭС на основе многоуровневого подхода. № 2.
- Бычков И. Н.** Планирование контактных выводов кристалла и построение проводного монтажа при корпусировании интегральных схем. № 10.
- Галушков А. И., Годовицын И. В., Краснобородько С. Ю., Тихомиров А. А.** Исследование конструктивно-технологических параметров интегрального емкостного преобразователя давления. № 9.
- Гридчин А. В., Колчужин В. А., Гридчин В. А., Герлах У. Г.** Исследование четырехконтактных тензочувствительных структур методом конечного-элементного моделирования. № 5.
- Даринцев О. В., Мигранов А. Б.** Моделирование работы микроманипуляционного устройства, изготовленного с использованием наноструктурных материалов. № 11.
- Зайцев Н. А.** Физико-технологические особенности проектирования приборов на основе гетероструктур кремний — сегнетоэлектрическая пленка. № 10.

- Захаров А. Г., Котов В. Н., Богданов С. А.** Моделирование распределения потенциала в барьерах Шоттки транзистора с металлической базой. № 4.
- Золотов Ю. Н., Тимошенков С. П., Шелепин Н. А.** Применение комплексных методов проектирования в процессе разработки интегральных преобразователей механических величин. № 3.
- Козаков А. Т., Шевцова С. И., Никольский А. В., Панченко Е. М.** Физические аспекты формы спектров электронной эмиссии из полярных диэлектриков с электретными свойствами. № 11.
- Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А.** Туннельные МДМ-наносенсоры: стратегии и технологии моделирования. № 9.
- Локтев Д. В., Андреев В. М., Зиновьев Д. В., Тузовский К. А.** Эффект термофореза в тепловых МЭМС. № 9.
- Любимский В. М.** Изгиб изотропной длинной прямоугольной пластинки под действием электростатического притяжения и поперечной нагрузки. № 4.
- Любимский В. М.** Изгибы круглой и прямоугольной диафрагм при действии электростатического притяжения и поперечной нагрузки. № 5.
- Любимский В. М.** Сравнение прогибов центров круглых и квадратных диафрагм, вычисленных в нелинейном приближении различными методами и уточнение критерия применимости линейной теории при расчетах прогибов и деформаций квадратных диафрагм. № 7.
- Макаров В. М., Иванов П. Г., Зая В. Г.** Моделирование кольцевых фильтров на ПАВ. № 6.
- Мамедов А. К.** Частотные характеристики структур с барьером Шоттки. № 11.
- Павлов С. В.** Определение порога протекания в композитах методом ренорм-группы. № 11.
- Палагин В. А., Грицкевич Е. В., Фризюк Е. А.** Уточнение модели емкостных элементов МЭМС. № 4.
- Распопов В. Я., Иванов Ю. В., Орлов В. А.** Анализ шумов в микромеханических гироскопах. № 7.
- Рехвиашвили С. Ш.** Квантовый эффект Холла: интерпретация и новое применение. № 10.
- Рехвиашвили С. Ш., Гаев Д. С.** Теоретическая модель фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек. № 11.
- Рогаткин Ю. Б.** Автоматическая коррекция в аналого-цифровых преобразователях с поразрядным уравниванием. № 1.
- Черторийский А. А., Сергеев В. А.** Контроль температурных полей и теплофизических параметров мощных транзисторов dilatометрическим методом. № 10.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Галкин А. Ф., Климовский И. И., Кучерик А. О., Прокошев В. Г.** Наноструктуры на поверхности графитовых образцов в поле лазерного излучения. № 4.
- Агасиев А. А., Панахов М. М., Мамедов М. З., Мамедова В. Дж.** Температурная зависимость оптического поглощения в проводящих пленках SrTiO_3 . № 10.
- Агасиев А. А., Панахов М. М., Мамедов М. З., Сармасов С. Н.** Проводимость полупроводниковой пленки на сегнетоэлектрической подложке. № 2.
- Александрова И. П., Иванов Ю. Н., Суховский А. А., Вахрушев С. Б.** Исследование локальной структуры сегнетоэлектрика-релаксора $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ методом ЯМР ^{23}Na . № 6.
- Амеличев В. В., Галушков А. И., Дягилев В. В., Касаткин С. И., Муравьев А. М., Лопатин В. В., Резнев А. А., Сауров А. Н., Суханов В. С.** Микроэлектронная магниторезистивная технология. № 3.
- Амеличев В. В., Павлов А. Ю., Погалов А. И., Чаплыгин Ю. А.** Конструктивно-технологическая оптимизация интегральных преобразователей физических величин. № 3.
- Агучин В. В., Кеслер В. Г., Первухина Н. В.** Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. III. Электронные параметры химических связей В—О в кристаллах боратов. № 1.
- Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Строганов А. А., Иванова О. М., Крутоверцев С. А.** Влияние изменения относительной влажности окружающей среды на транспортные свойства структур на основе углеродных нанотрубок. № 10.
- Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Симунин М. М.** Влияние сорбции паров спирта на проводимость структур на основе углеродных нанотрубок. № 5.
- Васильев В. А., Серегин Д. С., Воротилов К. А.** Гибридные пористые силикатные пленки с управляемой наноструктурой. № 12.
- Волков Г. М.** Наноккомпозит системы углерод-углерод. Биоинженерный и машиностроительный потенциал. № 5.
- Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В., Крылов А. С., Кочарова А. Г., Суровцев Н. В., Лапташ Н. М., Войт Е. И.** Переход порядок-беспорядок и Раман-спектры аммоний-содержащих оксифторидов $\text{A}_2\text{BWO}_3\text{F}_3$ (А, В = К, Cs, NH_4). № 1.

- Гассманн Ш., Ибендорф И., Пагель Л.** Осуществление проточно-инжекционного анализа с помощью технологий печатных плат. № 4.
- Гущин О. П., Данилкин Е. В., Падерин А. Ю.** Методы формирования канавок в технологии изготовления щелевых ДМОП-транзисторов. № 5.
- Дягилев В. В., Михайлов Ю. А., Игнатьева Е. В., Шешукова С. Ю.** Некоторые результаты освоения и совершенствования производства кристаллов кремниевых интегральных тензопреобразователей. № 3.
- Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Жуков А. А., Бабаевский П. Г.** Закономерности плазмохимического травления полиимидных "жертвенных" слоев в нано- и микроразмерных зазорах. № 9.
- Зубреева А. А., Педько Б. Б.** Исследование возможностей формирования оптических изображений на полярных срезах монокристаллов ниобата лития LiNbO_3 . № 4.
- Ковалевский А. А., Шевчёнок А. А., Долбик А. В., Строгова А. С.** Исследование влияния условий термообработки в процессе прессования на степень насыщения водой микро- и наноструктурированных порошков кремния. № 10.
- Колешко В. М., Сергейченко А. В.** Золь-гель методы формирования наноструктурированных материалов для сенсорных микросистем. № 6.
- Коростелев В. Ф.** Технология и управление формированием нанокристаллического строения изделий из прецизионных сплавов. № 10.
- Косушкин В. Г., Адарчин С. А., Максимова Е. А.** Определение влияния механических напряжений на концентрацию носителей заряда методом микротермоЭДС. № 7.
- Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Долбик А. В., Басаев А. С., Сауров А. Н., Резнев А. А.** Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных материалов. № 11.
- Леонов Е. С., Пахомов Л. Г., Лучников А. П., Пахомов Г. Л.** Наноразмерные композиционные пленки на основе допированного безметалльного фталоцианина. № 9.
- Лучников А. П., Лучников П. А., Сигов А. С.** Микроструктура и электрофизические свойства вакуумных фторполимерных пленок для МЭМС и нанoeлектроники. № 12.
- Лучников П. А., Рогачев А. А., Лучников А. П.** Наноструктурные и морфологические свойства вакуумных фторполимерных пленок на кремнии. № 10.
- Мустафаев А. Г.** Конструктивные и технологические способы улучшения параметров КНИ МОП-транзисторов. № 6.

Мустафаев А. Г. Технология формирования кремниевых пластин со скрытым слоем. № 10.

Мустафаев Г. А., Мустафаев А. Г. Исследование дефектов в структурах кремний-на-изоляторе методом аннигиляции позитронов. № 11.

Мустафаев Г. А., Мустафаев А. Г. Радиационная стойкость КНИ МОП-транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения. № 12.

Мясникова Т. П., Алешин В. А., Гах С. Г., Захарченко И. Н., Толстоусов С. В., Мясников Э. Н. Оптические спектры пленок $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ на MgO и Si при фазовых переходах. № 9.

Непечатенко В. А. Структура тонких доменных стенок в сегнетоэлектрике BaTiO_3 . № 4.

Обухов И. А. Самоохлаждение эмиттерного контакта квантового провода. № 5.

Паныхов М. М., Агасиев А. А., Сармасов С. Н. Зависимость проводимости полупроводниковой пленки PbTe от поляризационного состояния сегнетоэлектрика. № 12.

Петров В. В. Исследование особенностей взаимодействия молекул газов с поверхностью оксидных газочувствительных материалов. № 1.

Петрович Э. В., Кабиров Ю. В., Кофанова Н. Б., Редичкин Б. М., Куприянов М. Ф. Фазовые переходы в системе твердых растворов на основе ЦТС. № 12.

Печерская Е. А. Метрологические аспекты исследования активных диэлектриков для микро- и наноиндустрии. № 7.

Печерская Е. А. Метрологический анализ установки для измерений электрофизических свойств сегнетоэлектрических образцов с линейными размерами микрометрового диапазона. № 12.

Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Илюшечкин А. Ю. Высокотемпературная сверхпроводимость и особенности строения ВТСП-пленок. № 7.

Ульянов В. И., Лавров А. М., Ключков О. Н., Чистяков В. В. Особенности расчета потенциально поля у поверхности катода при осаждении диэлектрических покрытий в электростатическом поле. № 2.

Шаповалов В. И. Модели реактивного распыления при синтезе тонких пленок соединений. № 4.

Шерстнев П. В., Батулин А. С., Шешин Е. П., Князев А. И. Магнитное ориентирование углеродных порошков как метод повышения эффективности автоэмиссионного катода. № 6.

Шерстнев П. В., Шешин Е. П., Чуприк А. А. Исследование работы выхода кантилевера по результатам атомно-силовой микроскопии бинарной композиции $\text{Cu}-\text{Cr}$. № 5.

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Аверин И. А., Печерская Р. М. Контролируемое изменение эксплуатационных характеристик чувствительных элементов и их временной стабильности. № 1.

Адамов Д. Ю., Матвеев О. С. Дестабилизирующие факторы в нанометровых КМОП-микросхемах и методы борьбы с ними. № 12.

Амеличев В. В., Вернер В. Д., Ильков А. В. МЭМС-микрофон. Выбор материалов, конструкции и технологии. Часть I. Электромеханический чувствительный элемент. № 2.

Амеличев В. В., Вернер В. Д., Ильков А. В. МЭМС-микрофон. Выбор материала, конструкций и технологии. II. Влияние полости под диафрагмой на характеристики микрофона. № 3.

Афанасьев А. В., Ильин В. А. Фотодиодные и МДП-сенсоры ультрафиолетового излучения на основе монокристаллического и пористого карбида кремния. № 8.

Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Тонкопленочные тензорезисторные датчики давления — изделия нано- и микросистемной техники. № 12.

Ветров А. А., Комиссаров С. С., Корляков А. В., Сергушичев А. Н. Волоконно-оптический вибродатчик на основе микрооптомеханического преобразователя. № 8.

Воробьева А. И., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е. Л. Формирование матрицы из анодного оксида алюминия для осаждения углеродных нанотрубок. № 9.

Глухова О. Е., Салий И. Н., Мещанов В. П. Нановавтоклав на основе гибридного углеродного соединения. № 10.

Годовицын И. В., Федоров Р. А., Чаплыгин Ю. А. Емкостный преобразователь давления по технологии поверхностной микрообработки. № 7.

Горнев Е. С., Дайнеко А. В., Зайцев Н. А., Пастухова Ю. М. Исследование и разработка микровакуумного триода на основе полевой эмиссии. № 5.

Горнев Е. С., Зайцев Н. А., Пузикова Е. В., Сафронов А. Я. Исследование и разработка микроэлектромеханического реле на основе пьезоэлектрических пленок. № 6.

Грязин Д. Г., Шадрин Ю. В. Нормирование параметров микромеханических гироскопов. № 1.

Деспотули А. Л., Андреева А. В., Аристов В. В. Высокоемкие конденсаторы для наноэлектроники. № 11.

Драгунов В. П., Косцов Э. Г. МЭМ электростатический генератор энергии. № 11.

- Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Демичева О. В., Алексеев А. М., Клинова Л. Л., Томишко М. М.** Газовый сенсор на многостенных углеродных нанотрубках, работающий на регистрации четырех электрофизических параметров. № 4.
- Казаков В. К., Никифоров В. Г., Сафронов А. Я., Чернов В. А.** Актюаторы для оптических затворов и методы измерений их характеристик. № 10.
- Каштанкин И. А., Турин Н. Т.** Фоточувствительные полупроводниковые N-приборы с симметричной вольт-амперной характеристикой. № 9.
- Колешко В. М., Сергейченко А. В.** Металлооксидные микроэлектронные газовые сенсоры: обзор. Часть I. Конструкции и материалы. № 2.
- Колешко В. М., Сергейченко А. В.** Металлооксидные микроэлектронные газовые сенсоры: обзор. Ч. 2. Многосенсорные структуры, интегральные сенсорные системы. № 4.
- Колешко В. М., Чашинский А. С., Хмурович Н. В.** Сенсорные молекулярные контейнеры водорода. № 5.
- Коноплев Б. Г., Приступчик Н. К., Рындин Е. А.** Автоэмиссионный акселератор с тремя осями чувствительности. № 3.
- Корляков А. В.** Сверхтонкие мембраны в микро-системной технике. № 8.
- Любимский В. М.** Особенности деформации резистора в виде мезаструктуры. № 2.
- Макаров В. М., Иванов П. Г., Зая В. Г.** Лестничные фильтры на поверхностных акустических волнах. № 12.
- Мефедова Ю. А., Власов В. В., Власов А. В.** Использование магнитных жидкостей в основе чувствительных элементов электрогидравлических устройств. № 7.
- Мухуров Н. И., Ефремов Г. И.** Анализ взаимосвязи электромеханических характеристик электростатических торсионных микросистем. № 5.
- Мухуров Н. И., Ефремов Г. И.** Электростатические микрореле с массивным якорем. № 4.
- Новиков С. Г., Гурин Н. Т., Корнеев И. В., Терентьев М. А.** Устройство позиционирования на базе полупроводникового позиционно-чувствительного фотодатчика с отрицательной проводимостью. № 12.
- Пурий А. В., Батуринов А. С., Шешин Е. П., Шерстнев П. В.** Количественная калибровка кантилевера магнитно-силового микроскопа с использованием проводов с током. № 7.
- Сажнев С. В., Тимофеев В. Н., Фомичев М. А., Миркурбанов Х. А.** Физико-механические характеристики нитевидных первичных термопреобразователей в газовых расходомерах. № 4.
- Соловьев Ю. В., Волков В. В., Александров С. Е., Спешилова А. Б.** МЭМС-переключатель резистивно-емкостного типа. № 7.
- Спирин В. Г.** Контактное сопротивление тонкопленочного резистора. № 10.
- Тимофеев В. Н., Сажнев С. В., Фомичев М. А., Миркурбанов Х. А.** О термомеханической устойчивости нитевидных преобразователей в микроэлектромеханических системах. № 12.
- Тимошенков С. П., Бойко А. Н., Симонов Б. М., Калугин В. В.** Исследование и разработка технологии герметизации микроэлектромеханических устройств. № 11.
- Тимошенков С. П., Жуков А. А., Захаров А. А.** Биморфный балочный актюатор с V-образными полиамидными канавками. № 7.
- Тимошенков С. П., Зотов С. А., Калугин В. В., Балычев В. Н., Морозова Е. С.** Разработка микропривода для управления микрозеркалом. № 5.
- Тимошенков С. П., Зотов С. А., Морозова Е. С., Балычев В. Н., Прокопьев Е. П.** Передаточные функции чувствительного элемента микромеханического вибрационного гироскопа LL-типа. № 9.
- Ушков А. В., Исакова Г. А., Рябов В. Т.** Разработка методики компенсации выпуклых углов при формировании мембраны чувствительного элемента давления с жестким центром в водном растворе КОН. № 6.
- Ушков А. В., Козлов А. Н.** Проектирование, изготовление и исследование кремниевых чувствительных элементов давления со встроенной защитой от перегрузок. № 5.
- Хабаров А. В.** Способ объединения микрообъектов для увеличения чувствительности и пространственного разрешения сенсоров. № 4.
- Царев А. В.** Мультиплексоры для WDM с нанотонными отражателями — новый путь к управлению многими сотнями оптических спектральных каналов. № 4.
- Шерстнев П. В., Шешин Е. П., Ламанов М. М.** Метод экспресс-тренировки и испытаний для автоэмиссионных катодов, изготовленных из графитовой фольги. № 12.
- Яшин К. Д., Осипович В. С., Золотой С. А., Павлов А. В.** Квантовые микросистемы. № 2.

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Алалуев Р. В., Иванов Ю. В., Матвеев В. В., Орлов В. А., Распопов В. Я.** Измерительный модуль микросистемной бесплатформенной инерциальной навигационной системы. № 9.

Градецкий В. Г., Чашухин В. Г., Каменева О. Н. Анализ параметров движения миниатюрных многозвенных роботов с электромагнитными движителями. № 11.

Каргин Н. И., Пагнуев Ю. И., Синельников Б. М., Штаб А. В., Штаб Э. В. Вакуумный нанокреатор. № 2.

Косцов Э. Г., Фадеев С. И., Колесников А. А. Высокоэнергетические микроэлектромеханические коммутаторы. № 8.

Романов С. И., Пышный Д. В., Вандышева Н. В., Ломзов А. А., Бубликов А. В. Кремниевая микроканальная матрица для биочиповых технологий. № 9.

Сабир Кумар Саркар, Анкуш Гош, Самия Деб Бхатъячарья, К. Сентил Кумар, Соувик Саркар. Применение устройств односпиновой логики при создании ПСП генератора для систем прямой последовательности с распределенным спектром. № 6.

Телец В. А. "Интеллектуальные" боеприпасы и мины XXI века. № 6.

Точицкий Я. И. Фотолитографическое и контрольное оборудование в МСТ технологии МЭМС- и МОЭМС-устройств. № 1.

Яшин К. Д., Осипович В. С., Пицук С. Е. Люминесцентные полупроводниковые наночастицы. № 5.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, БИОЭЛЕКТРОНИКА

Бондаренко С. Г., Векшин М. М., Кулиш О. А., Яковенко Н. А. Исследование интегрально-оптического интерферометра Маха-Цендера на основе направленных ответвителей в качестве биосенсора. № 2.

Желонкин А. И. Методы обработки поверхностей и объемов молекулярно-электронных структур. № 1.

Зиминая Т. М. Микро- и наносистемы в задачах жидкостного и газового анализа. № 8.

Мальшев В. А. Квантово-синтезные процессы как возможная основа биотехнологий. № 9.

Русанова Т. Ю., Невешкин А. А., Горин Д. А., Штыков С. Н., Климов Б. Н., Подкосов К. В., Рыжкина И. С., Лукашенко С. С. Монослои и пленки Ленгмюра—Блоджетт на основе дифильных аминометилованных каликс[4]резорцинарен. № 1.

Соленов Е. И., Попов Л. К., Шевцова А. Г. Оптическая детекция аффинных белковых комплексов в микрожидкостных устройствах. № 10.

СПРАВОЧНЫЕ СТРАНИЦЫ

Яшин К. Д., Лацапнев Е. В. Англо-русский терминологический справочник по микро- и наносистемной технике. № 1, 2, 4, 6, 9—11.

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ. № 1—11.

ИНФОРМАЦИЯ

15—16 ноября 2007 года на базе Белгородского государственного университета состоялась заседание Учебно-методического совета по направлению "Нанотехнологии" и учебно-методических комиссий по специальностям 200100, 201900, 202100 и 073800.

На заседании были рассмотрены следующие вопросы:

- О подготовке образовательного стандарта по новому направлению "Электроника и наноэлектроника" (*докл. проф. Соломонов А. В. (СПбГЭТУ)*).
- О подготовке образовательного стандарта по новому направлению "Материаловедение и технология материалов" (*докл. проф. Астахов М. В. (МИСИС)*).
- О координации работ вузов по направлению "Нанотехнологии" в обеспечении реализации приоритетного Национального проекта "Образование", ФЦП "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008—2010 гг.", ФЦП "Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники на 2008—2015 гг."
- О развитии и кооперации экспериментально-образовательной базы вузов при подготовке и переподготовке кадров для наноиндустрии (*ответств. проф. Лучинин В. В. (СПбГЭТУ)*).
- О координации работ вузов в обеспечении учебно-методической литературой процессов подготовки и переподготовки кадров, а также пропаганды знаний в области наноиндустрии (*ответств. проф. Горбачев А. А. (МИЭТ)*).

CONTENTS

Verner V. D., Ivanov A. A., Kolomenskaya N. G., Luchinin V. V., Maljtcsev P. P., Popova I. V., Saurov A. N., Telec V. A. <i>The Produces of Microsystems Techniques — Fundamental Ideals and Terms.</i>	2
Vroublevskiy E. M., Kireev V. Yu., Nedzvetskiy V. S., Sosnovtsev V. V. <i>The Nanotechnology. Is this a Way into the Future or a Brand for the Financing?</i>	6
Kuznetsov M. A., Mishina E. D., Morozov A. I., Sigov A. S., Golovko Yu. I., Muhortov V. M., Moshnyaga V. T. <i>Magnetoelectric and Nonlinear Optical Properties of Thin Films of BiFeO₃ Doped with Nd Ions</i>	20
Vasiliev V. A., Seregin D. S., Vorotilov K. A. <i>Hybrid Porous Silicate Films with Controlled Nanostructure</i>	23
Petrovich E. V., Kabirov Yu. V., Kofanova N. B., Redichkin B. M., Kupriyanov M. F. <i>Phase Transitions in System of Firm Solutions on the Basis of PZT</i>	29
Luchnikov A. P., Luchnikov P. A., Sigov A. S. <i>Microstructure and Electrical Properties of Vacuum Fluoropolymer Films for MEMS and Nanodevices</i>	34
Panahov M. M., Agasiyev A. A., Sarmasov S. N. <i>Dependence of Conductance of the Semiconductive Films PbTe on the Polarization of State of the Ferroelectrics</i>	40
Pecherskaya Y. A. <i>The Metrological Analysis of Equipment for Ferroelectric Electrophysical Properties Measurements of Samples with Linear Sizes of Micrometer Range.</i>	43
Mustafaev G. A., Mustafaev A. G. <i>Radiation resistance of SOI Mosfet to Total Ionizing Dose</i>	47
Belozubov E. M., Belozubova N. E. <i>Thin-Film Resistive-Strain Pressure Sensors are Nano-and Microsystem Engineering Products</i>	49
Adamov D. Yu., Matveenko O. S. <i>Destabilizing Factors in a Nanometer CMOS Circuits and Methods of Controlling them</i>	51
Novikov S. G., Gurin N. T., Korneev I. V., Terentiev M. A. <i>Positioning Device Based on Semi-Conductor Positionally-Sensitive Photogauge with Negative Conductivity.</i>	58
Makarov V. M., Ivanov P. G., Zaya V. G. <i>Ladder SAW Filters</i>	60
Timofeev V. N., Sajnev S. V., Fomichev M. A., Mirkurbanov H. A. <i>About Thermomechanical Stiffness on Threadlike Sensors in Microelectromechanical Systems</i>	66
Sherstnev P. V., Sheshin E. P., Lamanov M. M. <i>Method of Express Training and Testing for the Field Emission Cathode Prepared from Graphite Foil</i>	70

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, 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 Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор М. Г. Джавадян

Сдано в набор 15.10.2007. Подписано в печать 26.11.2007. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 12,08. Заказ 489. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15