

# НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 2 (91) ✧ 2008

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения информационных технологий  
и вычислительных систем Российской Академии наук  
Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России

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.

Тимошенко С. П.

Тодуа П. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Безменова М. Ю.

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство

"Новые технологии"

Издается с 1999 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Носов Ю. Р., Сметанов А. Ю. На пути в наноэлектронику (Исторические параллели и сопоставления) . . . . . 2

### КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МНСТ

Галушков А. И., Погалов А. И., Сауров А. Н. Моделирование виброрезонансных наноэлементов для сверхчувствительных устройств контроля массы . . . . . 8

Вавилов В. Д., Глазков О. Н. Математическая модель погрешностей и оборудование для статических испытаний микросистемных акселерометров . . . . . 13

### МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Дзбановский Н. Н., Пашенко П. В., Тимофеев М. А. Формирование наноструктурированных пленок и слоистых структур иридия и поликластерного алмаза. . . . . 16

Булыгина Е. В. Электрохимическое внедрение металлов в пустоты опаловой матрицы Зайцев Н. А., Пастухова Ю. М. Модель поведения электронов в структуре сегнетоэлектрика . . . . . 31

Теплова Т. Б. Исследование возможности обработки хрупких твердых кристаллических материалов электронной техники в режиме квазипластичности для совершенствования качества обрабатываемой поверхности. . . . . 43

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Алексенко А. Г., Балан Н. Н., Волков Ю. А. О динамическом поведении упругих элементов МЭМС-устройств в присутствии эффекта электростатического схлопывания . . . . . 47

Адамов Д. Ю., Матвеев О. С. Усовершенствование структур МОП-транзисторов в нанометровых технологиях . . . . . 53

Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Повышение устойчивости МЭМС-структур тонкопленочных датчиков к воздействию виброускорений и температур . . . . . 63

Козырев В. В. Разработка мехатронных модулей с высокой разрешающей способностью для нанотехнологии. . . . . 67

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

Соборовер Э. И., Кряжев С. А. Разработка бифункциональной акустооптической измерительной ячейки сенсорного типа для физико-химических и медико-биологических исследований нанопленок (технология "Lab on Chip"). Часть 1. Конструкция, сочетающая измерения на поверхностно-акустических волнах и в режиме многократного поглощения и отражения света . . . . . 70

ИНФОРМАЦИЯ

Contents . . . . . 78

Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала: <http://www.microsystems.ru>. E-mail: [nmst@zknet.ru](mailto:nmst@zknet.ru), [it@novtex.ru](mailto:it@novtex.ru)

ПОДПИСКА:

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

УДК 621.3.049.77

Ю. Р. Носов, д-р техн. наук,  
А. Ю. Сметанов, канд. техн. наук,  
ОАО НПП "Сапфир"

## НА ПУТИ В НАНОЭЛЕКТРОНИКУ\* (Исторические параллели и сопоставления)

*Нанoeлектроника рассматривается как логическое продолжение и развитие микроэлектроники, а не пере-  
шагивание через нее и не отрицание.*

Как известно, вопрос о **нанотехнологиях** поднят на государственный уровень [1], президент уделил ему особое внимание, вплоть до технических подробностей, чего не было при рассмотрении ни одной из иных научно-технических программ. Цена вопроса впечатляет — удвоение затрат на науку. Это обстоятельство делает обязательным, по нашему мнению, обсуждение эффективности различных путей реализации государственного "социального заказа", или, другими словами, российского **нанопроекта**.

Однако если формулирование общих макроэкономических характеристик — направление вектора развития, место в жизни страны, финансирование и т. п. [1] — вполне правомерно, то научно-технический анализ нанопроекта в столь же общей форме не имеет смысла — его результаты либо лозунгово-банальны, либо некорректны, так как в своей конкретике применимы только по отраслям. Поэтому в настоящем рассмотрении мы затрагиваем лишь ту часть проекта, результаты которой относятся к сфере электроники, т. е. **нанoeлектронику**.

Подчеркнем, что среди нанотехнологий вообще нанoeлектроника стоит особняком, и наши выводы ни в коей мере не следует распространять на нанотехнологию в целом — **это принципиально**.

Как любое новое крупное общественное явление, нанoeлектроника требует своего философско-

го осмысления, все мы, от министра до инженера, в повседневной деятельности руководствуемся некими априорными установками, чаще всего интуитивно, не отдавая себе в этом отчета. Не имея общего представления, легко запутаться в частностях, это общеизвестно; бытующий ныне так называемый прагматизм, фетишизирующий сиюминутную выгоду, в большом деле чаще всего заводит в тупик. **Философия нанoeлектроники** призвана способствовать гармоничному развитию этого направления. Философия — не отвлеченная заумь, от того, какую философию исповедуют общество и его лидеры, зависит решение сугубо практических вопросов **распределения финансовых, материальных, людских ресурсов**.

Настоящая работа опирается на методологию историко-сравнительного анализа, мы также руководствуемся и тем, что историк науки, по мысли А. Эйнштейна, нередко способен глубже проникнуть в суть происходящих процессов, чем сами ученые — творцы этих процессов [2]. **Нанoeлектроника** рождается не на пустом месте, это **очередное звено** в столетней **истории электроники**, начавшейся с изобретения вакуумного триода в 1907 г. Поэтому историко-сравнительный подход представляется правомочным и креативным. Подчеркнем, что "исторический опыт — не рецепт для лечения сегодняшних болезней", исследовательские программы должны исходить из существа научно-технических проблем, а не из истории. Неприемлем упрощенный детерминизм и редуционизм, пытающийся объяснить настоящее прошлым и свести сегодняшнее сложное к менее сложному вчерашнему [3]. Но история ставит вопросы, соотносит прошлое и настоящее с той **целевой функцией**, которая константна для электроники вообще; "незнание истории... ставит под угрозу всякую попытку действовать в настоящем" [4].

Представители академическо-университетской науки\* трактуют возникновение нанотехнологий как научно-техническую революцию, изменяющую картину мира, или, на языке философии, как **смену парадигмы**, по аналогии с переходом от классической физики к квантовой в начале прошлого века [5]. Применительно к нанoeлектронике аргу-

\* Здесь мы имеем в виду лишь ведомственную принадлежность соответствующих институтов.

\* Печатается в порядке обсуждения.

ментрируется это тем, что в отличие от своей предшественницы — микроэлектроники, развивающейся эволюционно в направлении уменьшения характеристических размеров (по схеме *top* → *down*, на сленге американцев), нанотехнология развивается принципиально иначе, "с уровня атомов, складывая из них, как из кубиков, нужные материалы и системы с заданными свойствами" [5], т. е. по схеме *bottom* → *up* в терминах все тех же американцев, буквально — "со дна". Это положение, к сожалению, вошло и в директивный документ [1], где говорится об "атомном и молекулярном конструировании" как о сути нанотехнологий.

Понятие **парадигмы** было введено применительно к истории в работе [6], где оно рассматривается как некая методологическая концепция, которую **научное сообщество** признает истинной и способствующей прогрессу. Прогресс, согласно [6], осуществляется главным образом благодаря научным революциям, вызываемым сменой господствующей парадигмы, т. е. утверждением новой и отрицанием предыдущей, устаревшей. Призыв к "смене парадигмы" — **шаг ответственный**, отрицание действующих концепций проходит всегда болезненно, в технике особенно: уничтожаются материальные ценности, рушатся людские судьбы. Призывать революцию всуе не следует.

Укажем, что несомненная смена парадигм в электронике произошла лишь однажды в связи с изобретением в 1948 г. транзистора и последующим переходом от вакуумной электроники к твердотельной. Оставляя в стороне тот колоссальный прогресс, который это принесло радиоэлектронике, отметим, что был закрыт ряд вакуумных производств, исчезли некоторые специальности, многим, вплоть до профессоров, пришлось переучиваться, начиная с азов новой полупроводниковой науки. Переход в 60-е годы к микроэлектронике несмотря на гигантские изменения во всей радиоэлектронике, в том числе и качественные, нельзя, безусловно, отнести к разряду парадигмальных изменений — физико-технологическая концепция транзисторной электроники распространилась на микроэлектронику без каких-либо принципиальных изменений. Характерно, что транзисторные заводы без потрясений перешли на производство микросхем и в ряде случаев обошли "чистых" микроэлектронщиков (пример "Интеграла": этот, изначально диодный, завод в конце 70-х годов производил около 40 % всех отечественных микросхем). В ближайшее десятилетие мы станем свидетелями смены парадигмы в **светотехнике** — светодиоды все увереннее вытесняют лампы накаливания, ряд стекольных производств фирм "Ос-

рам" и "Филипс" уже закрыт. Приведенные примеры иллюстрируют известное положение: смена парадигмы подтверждается не грандиозностью достижений, сопровождающих утверждение нового научно-технического направления, а лишь онтологическими, сущностными отличиями этого нового от предшествующего.

Итак, означает ли возникновение и становление нанозлектроники смену парадигмы в электронике? Наш ответ — нет, **нанозлектроника есть логическое продолжение и развитие микроэлектроники, а не перешигивание через нее и не отрицание**. Это не умаление значимости нанозлектроники, а всего лишь корректная характеристика ситуации. Обратимся к истории. Полупроводниковая электроника изначально имела дело с наноразмерами, так, ширина области объемного заряда *p-n*-перехода стабилитрона составляет десятки нанометров, а туннельного диода — единицы\*. В 70—80-е годы в полупроводниковую технику вошли такие наноразмерные структуры, как гетеропереходы, сверхрешетки, квантовые ямы, квантовые проволоки и точки, синтезируемые на основе многокомпонентных соединений изменяющегося состава. Для их создания были разработаны адекватные технологические процессы, родившиеся как логическое развитие и совершенствование полупроводниковой классики: эпитаксии, диффузии, имплантации, напыления, окисления и литографии. Получили распространение молекулярно-лучевая эпитаксия, ионно-плазменная обработка, ионно-лучевое напыление, фотонный отжиг и др. Разумеется, переход к манипулированию потоками свободных атомов, молекул, ионов привел к значительным изменениям в классических технологических схемах, в частности, существенным стало явление **самоорганизации** — самопроизвольное образование тех или иных пространственных структур на поверхности подложки (разумеется, эта самопроизвольность инициируется извне). Сверхпрецизионность перечисленных технологий позволяет воспроизводимо получать: изолированные кластеры, содержащие сотни атомов; однородные оптические пленки с "шероховатостью" менее 0,2 нм; гетероструктуры, состоящие из разнородных нанослоев заданного состава, и т. п. Фактически эти технологии — первый шаг на пути "атомного кон-

\* Формальной границей перехода к наноразмерам служит размер 100 нм, однако нанотехнику связывают все же не просто с малыми размерами, но с возникновением при этом новых качественных эффектов, малозаметных при больших размерах исследуемых объектов. Для ориентации укажем, что диаметры атомов полупроводников близки к 0,25 нм, а межатомные расстояния в кристаллической решетке — к 0,35 нм. С определениями и характеристикой основных понятий нанозлектроники можно познакомиться в [7, 8].

струирования". Приборное подтверждение жизнеспособности перечисленного — в широко известных достижениях новейших микросхем, лазеров, светодиодов, фотоприборов (подробнее — в [7, 8], а также в [9]). Таким образом, развитие микроэлектроники (физики, технологии, приборов и устройств) естественно и логично привело ее к нанoeлектронике, которую мы здесь условно назовем *традиционной нанoeлектроникой*.

Но в 80—90-е годы произошли события и принципиально иного ряда, также имеющие отношение к нанoeлектронике. Среди них выделим:

- изобретение *сканирующего туннельного микроскопа*, СТМ (1981 г.), и атомно-силового микроскопа, АСМ (1986 г.), открывших возможность манипулирования нанометровыми кластерами, вплоть до отдельных атомов и молекул;
- открытие *фуллеренов* (1985 г.) — новой специфической структурной формы существования углерода;
- создание на этой основе *нанотрубок* (1991 г.) — углеродных пористых структур цилиндрической формы, обладающих целым рядом уникальных свойств, вплоть до сверхпроводимости;
- наконец (1998 г.), получение транзисторного эффекта на базе нанотрубок [10].

Эти открытия дали старт нанoeлектронным исследованиям, опирающимся на схему *bottom-up* (см. выше) с ее идеологией конструирования устройств буквально из единичных атомов. Зародилось то, что мы условно назовем *"новой" нанoeлектроникой*. Подчеркнем ее исследовательский непроизводственный характер — ведь технику СТМ и АСМ даже с натяжкой нельзя отнести к технологии в общепринятом понимании (в этом утверждении мы расходимся с [8, 7]), строго говоря, это не что иное, как техника физического эксперимента.

Итак, если принимать во внимание не ожидания, а реальный приборный выход, то можно говорить лишь о традиционной нанoeлектронике; более того, ситуация вряд ли изменится в ближайшие годы — это опять же подсказывают нам исторические сопоставления. Если отсчет истории "новой" нанoeлектроники начать с нанотрубок и транзистора на их основе, отнеся все остальное к предыстории, то и тогда получится 10—15 лет, срок немалый. Чего за такой же начальный период достигли транзисторы и микросхемы? За первые 10—12 лет (после изобретения транзистора в 1948 г.) были созданы практически все разновидности транзисторов, диодов, тиристоров; эти приборы прошли аппаратную "обкатку" в Корейской войне (1950—1953 гг.), началось их производство на

десятках предприятий многомиллионными тиражами; полупроводниковые приборы вошли во многие военные системы; была подготовлена технологическая база — планарная технология — для будущей микроэлектроники. Весомо, не так ли? С еще большим ускорением и по аналогичному сценарию развивались микросхемы, стартовавшие в 1958—1959 гг., укажем лишь, что в 1971 г. появились микропроцессоры, кардинально изменившие идеологию электронного аппаратостроения. (Можно усилить: микропроцессор — это техническая основа информационной эры.) А что в тех же критериях оценки — типы, штуки, заводы, военные применения — и за такой же срок дала "новая" нанoeлектроника? Если коротко — ничего.

Исторический опыт учит, что если новое научно-техническое направление не проявляет себя за "время естественного воплощения", то это означает одно из двух: либо наличие некоей онтологической, сущностной ущербности в этом новом — физической, технологической и др., — и оно не реализуется в принципе, как компьютер на туннельных диодах; либо преждевременность обращения к новому, когда еще нет объективных условий для его технической реализации, как разработка противосамолетного "лучевого оружия" в ленинградском НИИ-9 в 1930-е годы. "Время естественного воплощения" нового эффекта в практику рассчитать невозможно — слишком много неопределенностей, но история, наш эксперт, предлагает некоторые ориентиры: во второй половине XX века ни один из крупнейших проектов не продолжался более 10 лет: американский и наш атомные проекты — 6—7 лет, высадка человека на Луну — 7—8 лет. Это не случайность, а историческая обусловленность — любые заложенные у "истоков" идеи, технические решения, материалы за 10 лет не просто устаревают, а становятся архаикой, и если проект не воплотился в "металл", то его и продолжать не стоит, дешевле начать заново. Таков нынешний динамизм — либо делать быстро и выставлять "на продажу", либо — не браться. Разумеется, речь идет о создании изделий, решении других конкретно-осязательных задач, к *нанонауке* это не относится — решение фундаментальных проблем может продолжаться неограниченно долго (хотя и здесь длительное отсутствие результата "утомляет" общество и самих ученых, пример — полувековой поиск дешевой термоядерной энергии заметно поутих).

Сравнительно-исторический анализ позволяет сформулировать ряд важных тезисов не в приближенно-сослагательном формате, как это было выше, а вполне определенно, доказательно и безальтернативно.

- **Тезис первый:** успех микроэлектронного проекта был бы невозможен, если бы "под него" не нашелся **адекватный полупроводниковый материал — кремний, универсальный** в части одновременного достижения функциональных, эксплуатационно-надежностных, технологических, стоимостных характеристик микросхем. По отдельным позициям могут оказаться предпочтительнее арсенид галлия, германий, экзотические тонкие пленки, но они — не универсальны и в итоге обречены лишь на частности. Напротив, то, что из нового ориентировано на кремний — "кремний на диэлектрике", микро-механика, — имеет безусловную перспективу, трудности и проблемы будут обязательно разрешены благодаря привлечению всей мощи технологического потенциала микроэлектроники. Дискретные приборы — транзисторы, лазеры/светодиоды, фотоприемники и др. — используют широчайший спектр разнообразных полупроводников, что позволяет достигать рекордов в соответствующих сферах применения, но одновременно исключает возможность интеграции — значимость дискретных приборов несоизмерима со значимостью микроэлектроники. (Пример, обратный микроэлектронике: интегральная оптика очень рьяно заявила о себе еще в 1970 г., но не найдя универсального базового материала, так и осталась на периферии.) "Новая" наноэлектроника пока универсального материала не обрела — нанотрубки на эту роль не смотрятся, — поэтому от нее можно ожидать прорывов лишь в сфере отдельных видов дискретных приборов и каких-нибудь гибридных конгломератов. А любой, даже очень полезный, прорыв вне интегральной технологии решает лишь частности.
- **Тезис второй:** успех микроэлектроники в потребительно-примененческой сфере обусловлен **комплексным подходом** к нуждам радиоэлектронных систем. Единовременно разрабатываются микропроцессорные комплекты, функционально полные наборы микросхем, естественно и логически оправданно устремление к "системам на кристалле". Ни одна "сверхпродвинутая" микросхема не обеспечивает реального прогресса аппаратостроения, разнородность микросхем и дискретных приборов (по материалам, технологии, конструкции), используемых в системе, неизбежно становится причиной ненадежности, высокой стоимости, функциональной ограниченности. Нередко ради комплексности отказываются от уникальных и вроде бы выигрышных единичных решений.

"Новая" наноэлектроника, обещая появление множества замечательных изделий — терабитной памяти, микродисплеев, — системных комплексных решений пока не предлагает.

- **Тезис третий:** успех микроэлектроники предопределен и комплексным подходом другого рода — одновременным и неразрывно-обязательным **достижением в микросхеме полного "джентльменского набора" компетенций:** высокой степени интеграции; высоких значений параметров; надежности; технологичности. "Новая" наноэлектроника добивается рекордов то в одном, то в другом направлении, но почти всегда оставляет решение вопросов надежности "на потом". Однако из самых общих соображений очевидно, что для элементов наномира проблема надежности (точнее, ненадежности) является определяющей — характерно, что военные (и американские тоже) до сих пор с осторожностью относятся к микросхемам с проектными нормами менее 0,35—0,25 мкм, что же говорить о нанотрубках, нанотранзисторах и нанопроводниках.
- **Тезис четвертый:** решающим условием успеха отечественной микроэлектроники стала и комплексность в подходе к созданию **адекватной инфраструктуры отрасли**, а именно организации специального материаловедения, машиностроения, аналитики, метрологии. В качестве исторических примеров укажем: в числе трех первых зеленоградских предприятий был НИИ точного машиностроения (1963 г.); первым специализированным электронным вузом страны стал Московский институт электронного машиностроения (1962 г.); в 1978 г. в электронике был создан ряд региональных физико-химических центров, оснащенных уникальными измерительными и аналитическими приборами. Подобной комплексности в "новой" наноэлектронике нет, в частности, нет отечественного специального машиностроения, а ориентация на импорт обрекает нас на как минимум пятилетнее отставание в развитых направлениях и на полную безоружность — в новых, прорывных, областях (ограничения, типа закона Вэника—Джексона, будут только ужесточаться).
- **Тезис пятый:** последовательное и полное обеспечение всех перечисленных видов комплексности стало возможным исключительно благодаря **нацеленности на военные применения**. Участие военного ведомства в постановке, разработке и реализации микроэлектронного проекта, методологически единый сквозной контроль производства материалов, микросхем,

аппаратуры, долгосрочное финансирование проекта — кроме военных не смог бы обеспечить никакой другой крупный заказчик, пусть даже и концерн типа "Алмаз-Антей". Сегодня для нас это особенно принципиально, так как реального гражданского полупроводникового рынка в стране нет и в ближайшее время его не будет из-за отсутствия потребности. Кроме того, и это еще более важно, только **оборонный проект** может быть у нас в стране по-настоящему **амбициозным**, а без этого он нежизнеспособен, что понимают как госуправленцы, так и общественность [11, 12].

**Центральный вопрос любого проекта — распределение финансирования.** Президентское послание предполагает первоочередное финансирование нанонауки как основы развития "новой" наноэлектроники. Оправданно ли это в свете сказанного выше? Безусловно, да. Только от академическо-университетских ученых можно ожидать первых реальных шагов. Как бы ревниво, порой заносчиво, не напоминали электронщики о своих приоритетах в приборной сфере, история свидетельствует об ином: первый плоскостной транзистор, первая солнечная батарея, первый гетеролазер у нас в стране были созданы в ленинградском Физтехе, первый туннельный диод, первый мазер и полупроводниковый лазер — в ФИАНе, первые линии задержки на поверхностных акустических волнах — в ИРЭ. В НИИ и ОКБ эти приборы пришли из академических лабораторий, это так, но это лишь часть истины.

Дело в том, что электронная промышленность всегда получала информацию о приборных новинках по двум каналам: от академическо-вузовской науки и непосредственно от Запада (журналы, конференции, стажировки, разведанные и др.), причем второй канал доминировал и доминирует во все большей степени. Идеализированных схем — академия разрабатывает приборно-технологические принципы, а НИИ их подхватывают и внедряют в промышленность — никогда, за редкими исключениями, не было. **Электронное сообщество**, как некое неформальное вневедомственное единство ученых на профессиональной основе, в стране так и не сформировалось. Скорее наоборот — в 50-е годы А. Ф. Иоффе, В. М. Тучкевич, Б. М. Вул — от академии и А. И. Берг, Н. П. Сажин, А. В. Красилов, С. Г. Калашников — от промышленности могли сидеть за одним столом и понимать друг друга, к 70—80-м годам "академики" и "отраслевики" разошлись по своим квартирам. Грустно, но факт, и это — принципиально. В порядке отступления заметим, что в обширной литературе, лоб-

бирующей нанопроект, "автоматически" предполагается, что "наука" — это РАН (см. например [12]), отраслевая же наука, где именно и сосредоточен технологический потенциал страны, выводится за скобки. Вопреки очевидности утверждается, что Россия в области научного задела по нанотехнологиям находится приблизительно на одинаковых стартовых позициях с передовыми странами мира. Номинальные руководители проекта фактически не сформулировали его цель, говоря вместо этого "давайте сначала попробуем" [11, с. 24] или пускаясь в туманные рассуждения о том, что "материальная сфера будет полностью оцифрована, аналоговый мир устареет" [12], и о "восстановлении целостной картины мира" [5], а также о натур-философии времен Ньютона [12]. Каких результатов можно ожидать при этом? Вырастает индекс цитируемости РАН, увеличивается представительство России в международных организациях по нанотехнологиям, повышается "стоимость" наших талантливых физиков и химиков, уезжающих на Запад. Хорошо, но маловато, по крайней мере для тех, кто остается. Приходится еще раз вспомнить, что нанопроект нацелен не на изучение окружающей среды, а на **создание** новых реальностей. Жаль, если по этой линии мегазатраты приведут к нанорезультатам.

Однако продолжим. Итак, история подсказывает: финансовый поток наноэлектронного проекта должен потечь в два русла, причем "прикладникам" всегда и всего надо намного больше, чем "академикам". Развивая по преимуществу традиционную наноэлектронику, промышленные НИИ тем самым неизбежно будут готовить и инфраструктуру (технологии, метрику, аналитику, кадры и др.) для активного восприятия приборных первенцев "новой" наноэлектроники.

История нашей микроэлектроники обычно персонафицируется с Зеленоградом, однако напомним, что первая отечественная микросхема была создана в "Пульсаре"\*, а первая микросхема с военной приемкой — на Воронежском полупроводниковом заводе. И планарная технология пришла в НИИМЭ и "Микрон" с "Пульсара". Ситуация исторически типичная: первые образцы новой техники рождаются не в специально создаваемых структурах, а на действующих традиционных предприятиях с мощным научно-технологическим потенциалом и кадрами. Лишь бы был динамичный амбициозный лидер, да вышестоящее руководство не мешало. Разумеется, при всем том создание Зеленограда было объективно необходимо — переход

\* Кто-то возразит — в Риге на Альфе, — но в данном контексте это не принципиально.

от транзисторов к интегральным схемам носил достаточно принципиальный характер, и без крупного специализированного концерна было не обойтись.

Нынешняя ситуация отличается неизмеримо меньшей реальной потребностью в изделиях нанoeлектроники, поэтому целесообразнее подобную **специализированную корпорацию** сформировать в форме горизонтальной интеграции **действующих** предприятий. По субъективным представлениям авторов, главенствующее место должны занять "Пульсар", НИИМЭ (с "Микроном"), НИИСИ, "Полус", "Орион" — тем самым нанoeлектроника получит воплощение во всех определяющих направлениях: интегральная техника, СВЧ-электроника, лазеры и оптоэлектроника, фотоника, ИК-техника, сенсорика. Названные предприятия в наибольшей степени, нежели другие, сохранили научный потенциал, кроме того, их лидеры достаточно молоды, энергичны, амбициозны и, что немаловажно, имеют прочные связи с академическо-университетской наукой и ею признаны (бюджетные деньги следует давать дееспособным коллективам и их лидерам, без этого любым бизнес-планам грош цена в базарный день). В корпорации должны найтись место и другим предприятиям, нацеленным на нанoeлектронику: "Ангстрем", "Истоку", "Волге", "Светлане", "Сапфиру", НИИ-ИС, "Монокристаллу". В составе перечисленных предприятий корпорация будет иметь четкую **промышленную** ориентацию на разработку и производство изделий нанoeлектроники, подобно авиа- и судостроительной корпорациям, упомянутым в [1]. (Что касается Российской корпорации нанотехнологий с безгранично широким представительством всех и вся и с членами Федерального собрания в ее руководстве, то вряд ли подобная рыхлая структура сможет выполнять какие-либо иные функции, кроме декоративных.) Критериями для "пропуска" предприятий в нанопроjekt должны стать: наличие дееспособного научного потенциала, наличие военного представительства, принятие системы добровольной сертификации в соответствии с РД В 319.015—2006, длительный опыт производства приборов для военных целей, отсутствие существенных нарушений государственной дисциплины. Недопустима дискриминация по пункту формы собственности — и ФГУПы, и ОАО равно достойны получения государственного финансирования по нанопроjektу.

Ориентация на действующие научно-производственные предприятия позволит получить быструю и существенную отдачу от нанотехнологии благодаря ее использованию при модернизации

выпускаемой продукции. Особенно заметно это проявится там, где применяются сложные полупроводниковые структуры. Так, например, наши оценки показали, что если в производстве КМОП-микросхем на основе "кремния на сапфире" перейти от толщин кремниевой пленки 0,3—0,6 мкм к толщине 100 нм (а это возможно лишь методами нанотехнологии), то это даст тройной эффект: повысится выход годных чипов в 1,5—1,8 раз; повысится степень интеграции на порядок; повысится радиационная стойкость микросхем. Как следствие, себестоимость снизится на 36—40 %.

В заключение подчеркнем, что главной проблемой в развитии нанoeлектроники являются не деньги, оборудование, кадры — это решаемо, а отсутствие в стране реальной потребности в изделиях нанoeлектроники, фактически — отсутствие великой цели\*. Заостряя, можно сказать, что это — единственная проблема. История свидетельствует, что проблема потребности существовала и раньше, хотя поверхностному взгляду представлялось, что транзисторов и микросхем хронически не хватало. Полупроводниковая планарная технология такова, что едва заканчивается подготовительный период, производство способно очень быстро наращивать объемы — массовость и динамизм органически заложены в самой сути микроэлектроники. К столь же динамичному наращиванию потребности аппаратостроение неспособно, это также заложено в его сущности. В 70—80-е годы проблема нивелировалась огромным числом аппаратостроителей — кто-то успевал на НИРовских образцах уже разработать аппаратуру, кто-то имел возможность создавать задел по комплектации; так или иначе, полупроводниковое производство поддерживалось потребителями. В сегодняшней реальности рынок потребления отечественных электронных компонентов отсутствует\*\* (скажем мягче, он очень узок), многие полупроводниковые предприятия "работают" на одного-двух заказчиков, отсюда перебои в потребности, вплоть до коллапса. Именно от того, как лидеры и научное сообщество в целом сумеет решить проблему потребности и зависит успех нанoeлектронного проекта.

\* \* \*

По некоторым фрагментам статьи у читателя может сложиться впечатление о беспросветном пессимизме авторов. Но пессимисты вряд ли стали

\* Как это было при создании транзисторной и микроэлектронной отраслей.

\*\* О причинах этого написано немало; главные из них две: неконкурентоспособность наших изделий в сравнении с западными и деградация аппаратостроения.

бы пристрастно анализировать то, во что не верят и чем не предполагают заниматься. Выше отмечалось: исторические сопоставления не доказательства, они лишь ставят вопросы, дают подсказки, предостерегают от опасностей. Каждое время неповторимо, "сегодня" в меньшей степени зависит от того, что было "вчера", нежели от того, каким обществу видится "завтра". Современная наука и технология достигли таких высот, что прорывных открытий можно (и должно) ожидать когда и где угодно, причем и вопреки логике истории. Надо дерзать.

#### Список литературы

1. **Путин В. В.** Послание Федеральному собранию // Известия. 27.04.2007.
2. **Шленофф Д.** Век с Эйнштейном // В мире науки, 2004. № 12. С. 83.
3. **Фролов И. Т.** Органический детерминизм, телеология и целевой подход в исследовании // Вопросы философии. 1970. № 10.

4. **Блок М.** Апология истории, или Ремесло историка. М.: Наука, 1986 (в оригинале — 1949).
5. **Ковальчук М. В.** Нанотехнологии в России... // Газета "Нанoeлектроника". МИРЭА. 2007. № 1.
6. **Кун Т.** Структура научных революций. М.: АСТ, 2003 (в оригинале — 1962).
7. **Авдонин Б. Н., Мартынов В. В.** Электроника. Вчера... Сегодня. Завтра? М.: ИКП Дека, 2005.
8. **Нанотехнологии** в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005.
9. **Алферов Ж. И.** Физика и жизнь. СПб.: Наука, 2000; Нобелевская лекция / УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1068.
10. **Tans S. J., Verschuere A. R. M., Dekker C.** // Nature, 1998, N 393. P. 49-52.
11. **Живая** электроника России. М.: АСТ — Московский полиграфический дом, 2007. Развитие нанотехнологий, С. 23—25 (Реплика Г. Грефа: "при разработке программы необходимо ставить более амбициозные цели", с. 24).
12. **Интервью** А. А. Фурсенко // Известия, 15.06.2007 (Вопрос "Известий": "В советское время ... было немало крупных научных проектов, которые работали на престиж страны. Способна ли сегодня российская наука предложить равноценные по значимости проекты российскому обществу?")

## КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 681.586.325

**А. И. Галушков**, канд. техн. наук,  
НПК "Технологический Центр" МИЭТ,  
**А. И. Погалов**, д-р техн. наук, проф.,  
МИЭТ,  
**А. Н. Сауров**, д-р техн. наук, проф.,  
НПК "Технологический Центр" МИЭТ

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИБРОРЕЗОНАНСНЫХ НАНОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ КОНТРОЛЯ МАССЫ

*Разработаны трехмерные конечно-элементные модели виброрезонансных наноэлементов. Представлены принципы и методы моделирования и инженерного анализа. Проведены исследования прочности и динамических свойств виброрезонансных наноэлементов.*

#### Введение

Миниатюрные механические элементы чувствительны к очень небольшим постоянным взаимодействиям и могут быть использованы для созда-

ния устройств сверхчувствительного контроля массы. Широко используемый в настоящее время метод контроля массы, основанный на анализе изменения резонансной частоты макроскопических кварцевых генераторов, хорошо развит и применяется для измерения толщины осажденных пленок в микроэлектронных технологиях.

Недавно созданные атомные весы на основе виброрезонансных модифицированных кантилеверов позволяют измерять массу микрочастиц, бактерий и определять кинетику ее изменения с точностью до 1 пг [1, 2]. Конструктивно атомные весы представляют собой оптическую систему слежения за отклонениями микрокантилеверного сенсора — микромеханического преобразователя химических и биологических процессов, протекающих на его поверхности, в физический отклик. Лазерно-оптическая система, аналогичная системе детектирования положения зонда, позволяет измерять отклонения тонкой гибкой кремниевой балки кантилевера с точностью до долей нанометра.

Применение виброрезонансных наноэлементов, изготовление которых основано на использовании традиционных материалов микроэлектроники и нелитографических групповых методов их

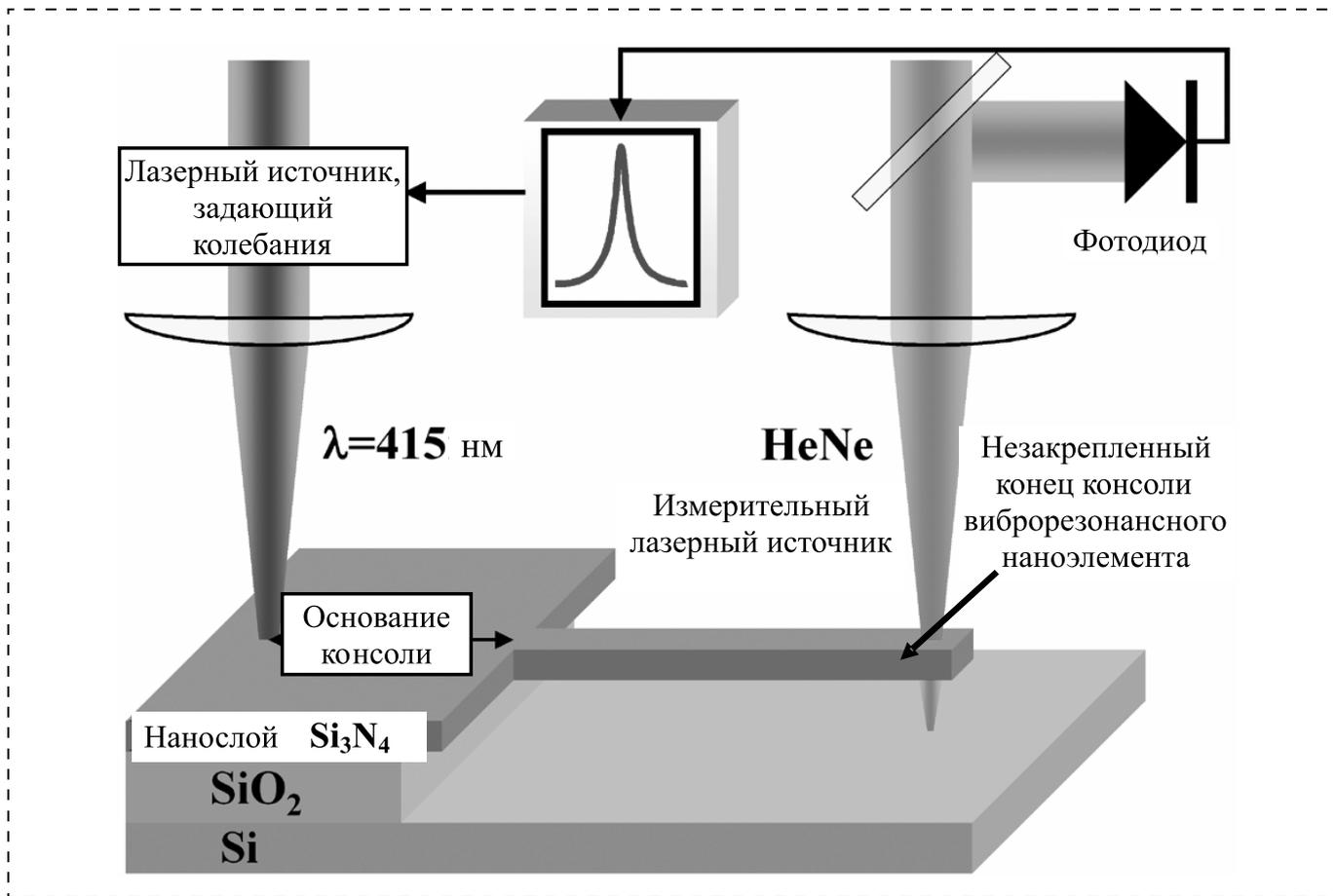


Рис. 1. Схема оптической передачи информации с виброрезонансного нанoelementa в интерференционном лазерном устройстве сверхчувствительного контроля массы

обработки, позволяет создать перспективные нанoelectромеханические системы для контроля массы около 1 аг, характеризующиеся существенно меньшими размерами функционально значимых областей чувствительных элементов (порядка 100 нм) с принципиально новыми функциями и качеством, что позволяет определить массу отдельной бактерии или даже вируса [3].

В аналогичных устройствах сверхчувствительного контроля адсорбированной массы в качестве чувствительных элементов используют виброрезонансные нанoelementы (рис. 1) [4]. Объект, помещаемый на вибрирующий нанoelement, изменяет частоту его колебаний, которая регистрируется и обрабатывается микропроцессором. Типичная длина виброрезонансного нанoelementa консольного типа составляет от 3 до 15 мкм, ширина от 500 до 1000 нм, а толщина от 90 до 160 нм [3, 4]. На незакрепленном конце виброрезонансного нанoelementa располагается диск диаметром около 50 нм, формируемый на основе тонкой пленки золота. В процессе детектирования массы виброрезонансный нанoelement помещается в раствор, содержащий одинаковые объекты. Для измерения массы

виброрезонансный нанoelement обрабатывается слоем антигел, чувствительных к определенному виду вирусов, благодаря чему они могут легко присоединяться к золотым дискам на его поверхности. Воздействие луча лазера на закрепленное основание виброрезонансного нанoelementa, выполненного из функционального нанослоя на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 1), вызывает его вибрацию с резонансной частотой несколько мегагерц. С помощью другого луча лазера измеряется в реальном времени изменение частоты колебаний виброрезонансного нанoelementa в зависимости от массы объекта.

В данной статье рассматриваются результаты исследования прочности и динамических свойств различных конструктивных вариантов виброрезонансного нанoelementa с использованием трехмерных конечно-элементных моделей.

#### Принципы и методы моделирования

Виброрезонансный нанoelement (далее резонатор) представляет собой консольную балку прямоугольного поперечного сечения, на свободном конце которой расположена цилиндрическая контактная площадка. Резонатор предназначен для

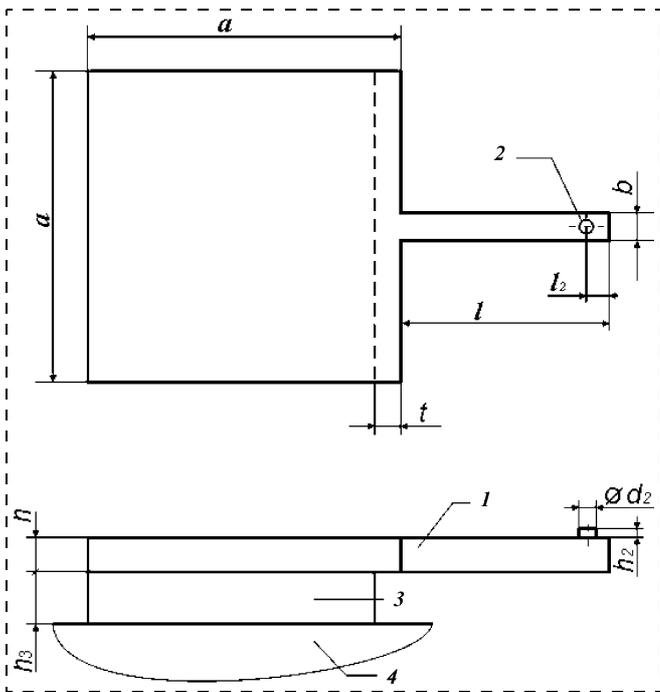


Рис. 2. Схема резонатора

контроля массы с помощью резонансного метода — измеряемая масса изменяет собственную частоту резонатора, что может быть представлено в виде выходного сигнала, отражающего значение измеряемой массы. Изменение частоты собственных колебаний резонатора является мерой измеряемой массы, расположенной на контактной площадке.

Схема резонатора показана на рис. 2, где 1 — слой, в котором сформирован резонатор (материал — нитрид кремния или поликремний, толщина  $h = 0,1$  мкм); 2 — золотая контактная площадка, толщина  $h_2 = 0,01$  мкм; 3 — оксид кремния, толщина  $h_3 = 0,64$  мкм; 4 — кремний, толщина 460 мкм. Ширина резонатора  $b = 0,5$  мкм. Размер закрепленного основания резонатора  $a = 20$  мкм, подплат оксида кремния  $t = 1$  мкм. Положение КП от края резонатора  $l_2 = 0,6$  мкм.

Моделирование, динамический и прочностной анализ резонаторов проводили с помощью метода конечных элементов (МКЭ) [5, 6]. К преимуществам МКЭ относится возможность работы с объектами произвольной геометрии из неоднородных материалов. Суть метода заключается в разработке аналитической модели исследуемого объекта путем исключения несущественных деталей, редукции размерностей, разбиения объекта на конечные элементы (КЭ), подготовки данных для анализа и поиска наилучшего решения.

Точность решения зависит от выбора геометрии, построения сетки (числа КЭ, их формы и раз-

меров), правильного задания граничных условий и внешних воздействий, свойств материалов. Размерность КЭ должна совпадать с размерностью исследуемого объекта. В зонах, где ожидаются резкие изменения исследуемых параметров, плотность узлов и ячеек должна быть выше, чем в области с плавным изменением параметров. Погрешности МКЭ зависят от формы КЭ. Наилучшими в этом смысле являются КЭ в виде правильных многоугольников (квадрат, куб, правильный тетраэдр). Приемлемыми являются элементы с соотношением сторон до 1:4 и углами 30...150°. Для оценки погрешности в зависимости от размеров КЭ выполняют несколько расчетов при различных разбиениях объекта. По результатам этих расчетов строится зависимость исследуемых параметров от размеров КЭ и выполняется экстраполяция на случай размера КЭ, стремящегося к нулю.

Исследовали влияние на собственные частоты наноразмерного резонатора его длины и массы золотой контактной площадки, а также распределение механических напряжений в материалах при температурном воздействии и инерционных нагрузках.

Конечно-элементная модель резонатора показана на рис. 3 (см. третью сторону обложки). Для расчета термомеханических напряжений в материалах резонатора использовали свойства симметрии и рассматривали 1/4 модели резонатора.

Физико-механические свойства материалов слоев представлены в табл. 1, где  $\rho$  — плотность материала;  $\alpha$  — коэффициент температурного линейного расширения (ТКЛР);  $E$  — модуль упругости;  $\mu$  — коэффициент Пуассона;  $[\sigma]$  — допускаемое напряжение [7—9].

При разработке приведенных выше моделей резонатора применяли изопараметрические элементы, имеющие 4...8 узлов. С учетом конструктивных особенностей минимальный линейный размер конечного элемента принимали 10 нм. Исследуемые модели содержали ~100 000...400 000 узлов.

Таблица 1

Физико-механические характеристики материалов

| Материал       | $\rho$ ,<br>мг/мм <sup>3</sup> | $\alpha \cdot 10^6$ ,<br>°C <sup>-1</sup> | $E$ , ГПа | $\mu$ | $[\sigma]$ ,<br>МПа |
|----------------|--------------------------------|---|-----------|-------|---------------------|
| Нитрид кремния | 3,18                           | 1,6                                       | 270       | 0,27  | 10 000              |
| Поликремний    | 2,3                            | 3,4                                       | 165       | 0,22  | 250                 |
| Оксид кремния  | 3,5                            | 0,6                                       | 75        | 0,17  | 700                 |
| Кремний        | 2,3                            | 2,8                                       | 130       | 0,3   | 300                 |
| Золото         | 19,3                           | 14,2                                      | 40        | 0,44  | 125                 |

## Исследование, прочностной и динамический анализ

Целью данного исследования является изучение влияния конструктивно-технологических параметров на основные эксплуатационные и метрологические характеристики резонатора. Для решения этой задачи выполнен анализ напряженно-деформированного состояния и динамических свойств резонатора.

Максимальные напряжения в резонаторе при инерционной нагрузке возникают в месте резкого изменения формы балки, когда балка переходит в пластину, что обусловлено подтравом нижнего слоя из оксида кремния на длину 1 мкм. На рис. 4 (см. третью сторону обложки) показана концентрация напряжений, которую характеризует коэффициент  $K_\sigma = \sigma_{\max}/\sigma_{\text{НОМ}}$ . Максимальные напряжения в углу балки составили  $\sigma_{\max} = 2,4$  МПа, номинальные напряжения  $\sigma_{\text{НОМ}} = 1,0$  МПа, концентрация напряжений  $K_\sigma = 2,4$  (инерционная нагрузка 30 000 г).

Распределение термомеханических эквивалентных напряжений в резонаторе из нитрида кремния при нагреве на 100 °С показано на рис. 5 (см. третью сторону обложки). В месте крепления балки-резонатора наблюдается резкое увеличение максимальных напряжений в углу до  $\sigma_{\max} = 73,7$  МПа. Номинальные напряжения  $\sigma_{\text{НОМ}} = 25$  МПа, концентрация напряжений  $K_\sigma = 2,95$ . Напряжения в центре многослойного соединения составили 65 МПа.

На рис. 6 (см. третью сторону обложки) показано распределение термомеханических эквивалентных напряжений в резонаторе из поликремния. Видно, что максимальные напряжения в углу балки-резонатора составили 97,3 МПа, максимальные напряжения в центре многослойного соединения — 85 МПа, номинальные напряжения — 30 МПа, концентрация напряжений 3,24. Выполнение резонатора из поликремния вместо нитрида кремния приводит к повышению термомеханических напряжений в соединении разнородных материалов при нагреве на 100 °С в 1,32 раза.

При динамическом анализе определены собственные формы и частоты колебаний резонатора. Первая форма колебаний резонатора — изгибная в вертикальной плоскости, вторая форма — изгибная в горизонтальной плоскости. Вторая собственная частота колебаний выше первой (основной) в 3...4 раза.

Исследовали влияние следующих конструктивно-технологических факторов на основную собственную частоту резонатора:

- массы золотой контактной площадки;
- длины резонатора.

Таблица 2

Собственные частоты резонаторов из нитрида кремния

| Мо-дель | $d$ , нм | $m$ , фг | $f$ , МГц      |                |                |                 |
|---------|----------|----------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|         |          |          | $l = 4$<br>мкм | $l = 6$<br>мкм | $l = 8$<br>мкм | $l = 10$<br>мкм |
| 1       | —        | —        | 7,69765        | 3,65419        | 2,12228        | 1,38417         |
| 2       | 50       | 0,38     | 7,69381        | 3,65219        | 2,12194        | 1,38384         |
| 3       | 100      | 1,52     | 7,67678        | 3,6462         | 2,11875        | 1,38214         |
| 4       | 200      | 6,1      | 7,61304        | 3,62188        | 2,10712        | 1,37587         |
| 5       | 400      | 24,2     | 7,36998        | 3,5296         | 2,06259        | 1,35117         |

Таблица 3

Собственные частоты резонаторов из поликремния

| Мо-дель | $d$ , нм | $m$ , фг | $f$ , МГц      |                |                |                 |
|---------|----------|----------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|         |          |          | $l = 4$<br>мкм | $l = 6$<br>мкм | $l = 8$<br>мкм | $l = 10$<br>мкм |
| 1       | —        | —        | 7,09601        | 3,3652         | 1,95343        | 1,27372         |
| 2       | 50       | 0,38     | 7,09056        | 3,36214        | 1,95223        | 1,27314         |
| 3       | 100      | 1,52     | 7,06793        | 3,35446        | 1,94837        | 1,27092         |
| 4       | 200      | 6,1      | 6,98746        | 3,324140       | 1,93398        | 1,26296         |
| 5       | 400      | 24,2     | 6,68763        | 3,209          | 1,87838        | 1,23216         |

Диаметр  $d_2$  контактной площадки выбирали 50; 100; 200; 400 нм. Ее масса  $m$  составила соответственно 0,38; 1,52; 6,1; 24,2 фг.

Длину  $l$  резонатора выбирали 4; 6; 8; 10 мкм.

Результаты расчетов основных собственных частот с использованием МКЭ и трехмерных конечно-элементных моделей представлены для резонаторов из нитрида кремния в табл. 2, из поликремния — в табл. 3.

Типовая зависимость основной собственной частоты резонаторов с длиной  $l = 10$  мкм из нитрида кремния от массы золотой контактной площадки показана на рис. 7, для резонатора из поликремния показана на рис. 8. Для рассматриваемых значений масс КП эта зависимость имеет линей-

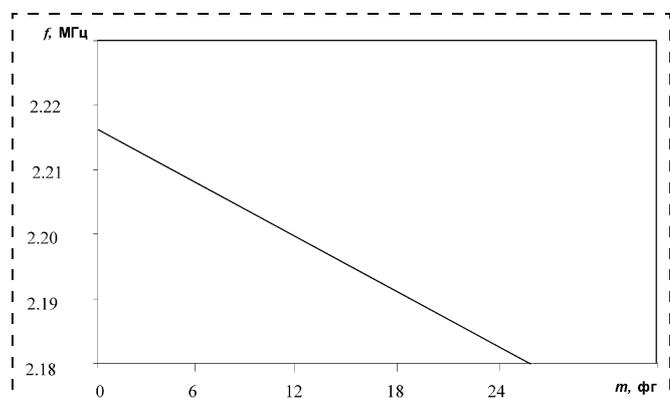


Рис. 7. Зависимость основной собственной частоты резонатора из нитрида кремния от массы контактной площадки

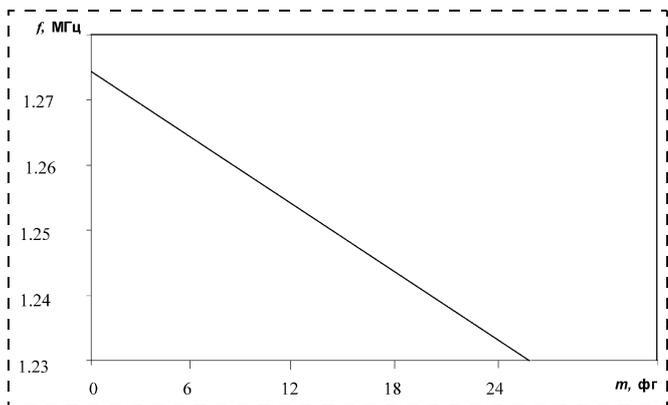


Рис. 8. Зависимость основной собственной частоты резонатора из поликремния от массы контактной площадки

ный характер и может быть описана следующими уравнениями.

Для резонатора из нитрида кремния:

$$\text{при } l = 4 \text{ мкм} \quad f \approx 7,6977 - 13,54 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 6 \text{ мкм} \quad f \approx 3,6542 - 5,15 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 8 \text{ мкм} \quad f \approx 2,1223 - 2,48 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 10 \text{ мкм} \quad f \approx 1,3842 - 1,36 \cdot 10^{-3} m.$$

Для резонатора из поликремния:

$$\text{при } l = 4 \text{ мкм} \quad f \approx 7,096 - 12,3 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 6 \text{ мкм} \quad f \approx 3,365 - 6,44 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 8 \text{ мкм} \quad f \approx 1,953 - 3,1 \cdot 10^{-3} m;$$

$$\text{при } l = 10 \text{ мкм} \quad f \approx 1,274 - 1,27 \cdot 10^{-3} m.$$

Размерность частоты  $f$  в уравнениях дана в мегагерцах,  $m$  — в фемтограммах; коэффициент перед  $m$  имеет размерность МГц/фг. Из представленных уравнений видно, что коэффициент пропорциональности изменения основной частоты при увеличении длины резонатора уменьшается по квадратичной зависимости.

## Заключение

Проведенные исследования позволили разработать трехмерные конечно-элементные модели виброрезонансных наноэлементов для устройств сверхчувствительного контроля массы. Проведен прочностной и динамический анализ различных конструктивных вариантов виброрезонансных наноэлементов. Установлены закономерности влияния на чувствительность и собственную частоту резонатора геометрических размеров упругой балки и инерционной массы контактной площадки. Выявлено, что самым критичным местом в конструкции резонатора является угол перехода балки-ре-

зонатора в пластину. Именно здесь возникают максимальные напряжения как при температурных, так и при инерционных нагрузках. Коэффициент концентрации напряжений составил  $K_{\sigma} = 2,4 \dots 3,24$ , и для его снижения необходимо создание плавного перехода от балки-резонатора в пластину.

В конструктивных вариантах резонатора использованы разнородные материалы с различными значениями модуля упругости и ТКЛР. Показано, что при нагреве многослойной структуры на  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  возникают термомеханические напряжения. В резонаторе из нитрида кремния максимальные напряжения составили  $73,7 \text{ МПа}$ , а в резонаторе из поликремния максимальные напряжения в  $1,32$  раза выше и составили  $97,3 \text{ МПа}$ .

Исследования динамических свойств конструктивных вариантов виброрезонансных наноэлементов позволили установить, что резонатор из нитрида кремния с длиной  $4 \text{ мкм}$ , шириной  $500 \text{ нм}$  и толщиной  $100 \text{ нм}$  имеет наибольшую чувствительность к изменению массы (порядка единиц Гц/аг). Данный конструктивный вариант является перспективным для дальнейшей оптимизации и миниатюризации в целях создания на его основе жидкостных микросистем для генетического анализа, способных взвесить присутствующие в живой клетке короткие фрагменты и отдельные молекулы ДНК.

## Список литературы

1. Киселев Г. А., Яминский И. В. Атомные весы как основа биологических и химических сенсоров // Московская международная конференция "Биотехнология и медицина". Материалы конференции. Москва, Россия, 14–17 марта 2006 г. 26 с.
2. Украинцев Е. В., Киселев Г. А., Багров Д. В. и др. Атомные весы: новые возможности исследования взаимодействия молекул // Датчики и системы. 2007. № 1. С. 18–21.
3. Пил В., Craighead Н. G., Krylov S. et al. Attogram Detection Using Nanoelectromechanical Oscillators // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95. P. 3694–3703.
4. Пил В., Krylov S., Aubin K. et al. Optical Excitation of Nanoelectromechanical Oscillators // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86. P. 193114-1–193114-3.
5. Норенков И. П., Кузьмик П. К. Информационная поддержка наукоемких изделий. CALS-технологии. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 320 с.
6. Алямовский А. А. Solid Works / COSMOS Works. Инженерный анализ методом конечных элементов. М.: ДМК Пресс, 2004. 432 с.
7. Кузнецов О. А., Погалов А. И., Сергеев В. С. Прочность элементов микроэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1990. 144 с.
8. Распопов В. Я. Микромеханические приборы. М.: Машиностроение. 2007. 40 с.
9. Фрайден Дж. Современные датчики. М.: Техносфера. 2005. 592 с.

**В. Д. Вавилов**, д-р техн. наук, проф.,  
**О. Н. Глазков**,  
 Арзамасский политехнический институт (филиал)  
 Нижегородского государственного технического  
 университета

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОГРЕШНОСТЕЙ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СТАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ МИКРОСИСТЕМНЫХ АКСЕЛЕРОМЕТРОВ

*Приводится описание устройства установки для исследований погрешностей статической характеристики микросистемных акселерометров, а также методика обработки экспериментальных данных при воздействии произвольных линейных ускорений.*

Из работы [1] известна математическая модель для исследования погрешностей статической характеристики акселерометра при испытании его в поле тяготения Земли до  $\pm 1$  g по экспериментальным данным, например, с помощью оптической делительной головки. Однако диапазон измерения акселерометров не ограничивается значением  $\pm 1$  g, а для летательных аппаратов в зависимости от применения достигает  $\pm 50$  g. Поэтому актуальной является задача разработки методики и оборудования для исследования погрешностей микросистемных акселерометров при воздействии произвольных линейных ускорений.

Если ось чувствительности акселерометра установлена в центрифуге под углом  $\theta$  к измеряемому ускорению  $j_0$ , то уравнение математической модели для типовых погрешностей ускорения можно представить в виде усеченного степенного ряда:

$$U = K_0 + K_1 j_0 \sin \theta + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta + K_4 j_0 \cos \theta + K_5 j_0^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (1)$$

где  $K_0$  — коэффициент погрешности нуля;  $K_1$  — коэффициент погрешности крутизны статической характеристики;  $K_2$  — коэффициент погрешности квадратичной нелинейности;  $K_3$  — коэффициент погрешности кубической нелинейности;  $K_4$  — коэффициент погрешности от влияния поперечных составляющих;  $K_5$  — коэффициент погрешности от неточности выставки базы.

Для приближения реальной характеристики к идеальной используем метод наименьших квадратов:

$$\sum_{i=1}^N (U(\theta_i) - U_i)^2 \rightarrow \min,$$

где  $U_i$  — выходной сигнал акселерометра в  $i$ -м положении (под углом  $\theta_i$  к оси чувствительности акселерометра);  $U(\theta_i)$  — его теоретическое значение;  $N$  — число измерений. Для каждой из шести погрешностей выходной сигнал акселерометра равен:

$$\sum_{i=1}^n U_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right);$$

$$\sum_{i=1}^n U_i \sin \theta_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right) \sin \theta_i;$$

$$\sum_{i=1}^n U_i \sin^2 \theta_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right) \sin^2 \theta_i;$$

$$\sum_{i=1}^n U_i \sin^3 \theta_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right) \sin^3 \theta_i;$$

$$\sum_{i=1}^n U_i \cos \theta_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right) \cos \theta_i;$$

Таблица 1

| № | Наименование  | Расчетная формула                              |
|---|---|--|
| 1 | Относительная погрешность смещения нулевого уровня в процентах      | $\delta_0 = (K_0/U_{\max})100 \%$              |
| 2 | Относительная погрешность крутизны характеристики                   | $\delta_1 = \frac{K_1 - K_T}{K_T} 100 \%$      |
| 3 | Относительная погрешность квадратичной нелинейности                 | $\delta_2 = \frac{K_2}{K_T} j_{\max} 100 \%$   |
| 4 | Относительная погрешность кубической нелинейности                   | $\delta_3 = \frac{K_3}{K_T} j_{\max}^2 100 \%$ |
| 5 | Относительная погрешность неточности выставки базы                  | $\delta_4 = \frac{K_4}{K_T} 100 \%$            |
| 6 | Относительная погрешность от перекрестных связей                    | $\delta_5 = \frac{K_5}{K_T} j_{\max} 100 \%$   |
| 7 | Выходное напряжение при действии максимального ускорения $j_{\max}$ | $U_{\max}$                                     |
| 8 | Теоретическое значение крутизны характеристики                      | $K_T = U_{\max}/j_{\max}$                      |

$$\sum_{i=1}^n U_i \sin \theta_i \cos \theta_i = \sum_{i=1}^n \left( K_0 + K_1 j_0 \sin \theta_i + K_2 j_0^2 \sin^2 \theta_i + K_3 j_0^3 \sin^3 \theta_i + K_4 j_0 \cos \theta_i + K_5 j_0^2 \sin \theta_i \cos \theta_i \right) \sin \theta_i \cos \theta_i. \quad (2)$$

По найденным экспериментально  $n$  выходным напряжениям для заданных углов установки с помощью компьютерной программы обработки, использующей метод наименьших квадратов, определяются коэффициенты математической модели  $K_0, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5$ , а далее по ним определяются относительные ошибки. Расчетные формулы приведены в табл. 1.

Минимальное число измерений по рассмотренной методике должно равняться числу неизвестных коэффициентов, в данном конкретном случае  $n = 6$ . При увеличении числа измерений точность определения погрешностей возрастает. При необходимости повышения точности определения погрешностей при неограниченном числе измерений может использоваться взвешенный метод наименьших квадратов.

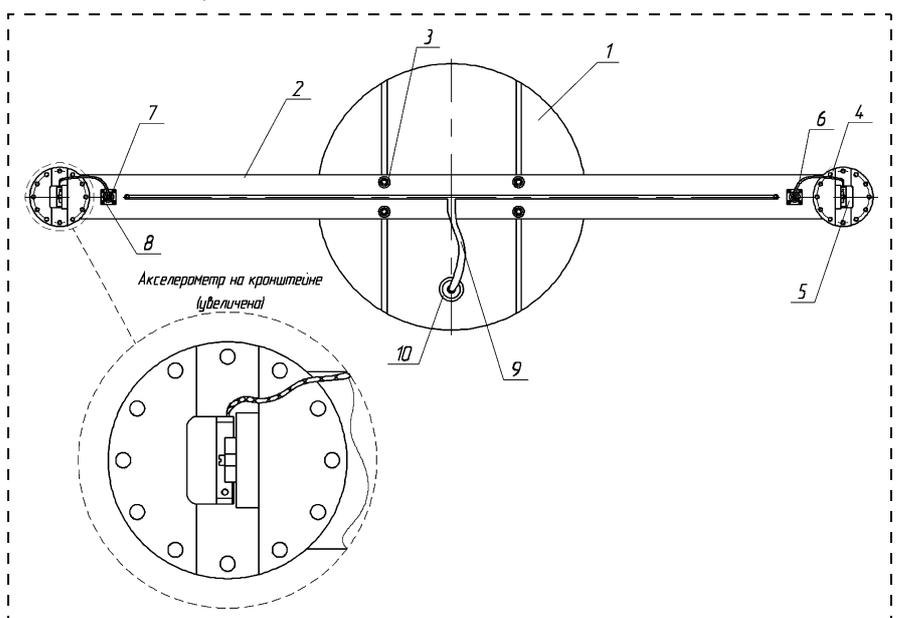
Воздействие линейных ускорений на различные изделия в про-

цессе проведения лабораторных исследований обеспечивается с помощью специальных центрифуг, создающих радиально направленные ускорения в горизонтальной плоскости. В зависимости от режима испытаний, а также габаритных размеров и массы испытуемых изделий применяют различные центрифуги, входящие в конструкцию соответствующих установок. Общий вид разработанной установки приведен на рисунке.

Так как масса акселерометра и диапазон линейных ускорений на заданном радиусе вращения малы, в данном случае в качестве центрифуги можно применить малогабаритный поворотный испытательный стенд типа ИПП-902АМ, на поворотный стол 1 которого с помощью четырех специальных винтов 3 установлена планка 2. К планке 2 прикреплены два кронштейна 4 с установленными на них акселерометрами 5, подсоединенными своими технологическими жгутами 6 через розетку 7 к вилке 8, закрепленной на планке 2. Выводной жгут 9 через розетку 10 подсоединен к стенду. Центрифуга окружена по периметру защитным ограждением (на рисунке не показано) для предупреждения поражения работающего персонала электрическим током и вращающимися частями планки.

Для работы с центрифугой требуются два источника питания, цифровой вольтметр с фильтром, магазин сопротивлений, пульт проверки акселерометров и пульт управления центрифугой с набором жгутов.

Исследование погрешностей статической характеристики при воздействии линейного ускорения проводилось на 10 микросистемных акселерометрах АТ1112-3Б производства Арзамасского НПП "Темп-Авиа" с диапазоном измерения  $\pm 3$  g.



Общий вид центрифуги для снятия статических характеристик

| №  | $\delta_0, \%$ | $\delta_1, \%$ | $\delta_2, \%$ | $\delta_3, \%$ | $\delta_4, \%$ | $\delta_5, \%$ |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1  | 1,2825238      | 0,0231124      | 0,1668928      | 0,1395075      | 0,0262309      | 0,1597018      |
| 2  | 1,0383069      | 0,4198655      | 0,0449968      | 0,0708825      | 0,0268048      | 0,0116896      |
| 3  | 0,8465667      | 0,3577186      | 0,2254158      | 0,1046634      | 0,0288689      | 0,1218775      |
| 4  | 0,2971337      | 0,2685523      | 0,2304994      | 0,0737384      | 0,0182157      | 0,1450830      |
| 5  | 0,6193874      | 0,5976334      | 0,5706776      | 0,1021513      | 0,0196568      | 0,7711714      |
| 6  | 0,6437009      | 0,3717520      | 0,0436094      | 0,1006058      | 0,0141089      | 0,0549059      |
| 7  | 0,3851631      | 0,2545248      | 0,2451163      | 0,1210327      | 0,0334659      | 0,1541783      |
| 8  | 0,4536343      | 0,0141258      | 0,2817781      | 0,1819625      | 0,0455672      | 0,0421543      |
| 9  | 0,8948301      | 0,0006119      | 0,0100579      | 0,0814451      | 0,0239062      | 0,6056099      |
| 10 | 1,1912925      | -0,3022618     | 0,3599669      | 0,9398372      | -0,4088112     | 0,0686671      |

Результаты исследований погрешностей, обработанных с помощью программы на Maple 9.5 (см. приложение), сведены в табл. 2.

### Выводы

1. Разработана математическая модель статической характеристики микросистемных акселерометров при воздействии произвольных линейных ускорений, которая позволила получить на основе экспериментальных данных шесть основных погрешностей: смещения нулевого уровня, крутизны характеристики, квадратичной и кубической нелинейностей, неточности выставки базы и погрешности от перекрестных связей.

2. Разработанная центрифуга позволяет реализовать математическую модель статической характеристики микросистемных акселерометров.

3. Из таблицы видно, что основные погрешности — смещения нулевого уровня и крутизны статической характеристики — не превышают одного процента.

### Приложение. Программа обработки экспериментальных данных

```
> restart;
> with(stats): Digits := 8;
                Digits := 8
> g := 9.80665: U := 5:
> zz := [stats[importdata]('C:\Program Files\Maple
9.5\U\mapN1.txt',2)]:
> with(stats[statplots]):
```

```
> zz[1]:
> zz[2]:
> n := describe[count](zz[1]);
                n := 37
> xx := [stats[importdata]('C:\Program Files\Maple
9.5\U\map01.txt',2)]:
> xx[2]:
> yy := [stats[importdata]('C:\Program Files\Ma-
ple 9.5\U\map02.txt',2)]:
> yy[2]:
> f := fit[leastsquare]([x,y,z],z = K0+K1*x + K2*x^2 +
+ K3*x^3 + K4*x*y + K5*y, {K0,K1,K2,K3,K4,K5}][\
\([xx[2],yy[2],zz[2]])]:
> R := rhs(f);
R := 0.019881796 + 0.16943832x + 0.000062383289x^2 +
+ 0.000016608775x^3 - 0.000070848125xy + 0.00011670112y
> delta0 := (tcoeff(tcoeff(R,x),y))*100/U;
delta1 := (tcoeff(coeff(R,x),y) - (U/g))*100/(U/g);
delta2 := (coeff(R,x^2))*g^2*100/U;
delta3 := (coeff(R,x^3))*g^3*100/U;
delta4 := (lcoeff(R,x*y))*g^2*100/U;
delta5 := (lcoeff(tcoeff(R,x,y))*g*100/U/
```

### Список литературы

1. **Вавилов В. Д.** Интегральные датчики: Учебник. Н. Новгород: Изд-во НГТУ, 2003. 503 с.
2. **Долгов А. Н.** Электронные блоки для интегральных акселерометров прямого измерения и компенсационного типа: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Н. Новгород, 2006.
3. **Распопов В. Я.** Микромеханические приборы: Учебное пособие. М.: Машиностроение, 2007. 400 с.

УДК 678.747:621.317

**А. Ф. Белянин**, д-р техн. наук, проф.,  
**М. И. Самойлович**, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
ЦНИТИ "Техномаш"  
**Н. Н. Дзбановский**, канд. физ.-мат. наук,  
**П. В. Пашенко**, канд. техн. наук,  
**М. А. Тимофеев**, канд. физ.-мат. наук,  
НИИЯФ МГУ им. Д. В. Скобельцына

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ИРИДИЯ И ПОЛИКЛАСТЕРНОГО АЛМАЗА

*На подложках из  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и  $SrTiO_3$  сформированы пленки Ir и слоистые структуры "иридий—алмаз". Пленки Ir получали магнетронным распылением, а поликластерного алмаза — методом СВЧ-разряда. Изучено строение иридиевых и алмазных пленок в зависимости от условий получения. Рассмотрено применение поликластерных пленок алмаза, сформированных на иридии, в качестве теплопроводов гибридных интегральных схем, управляющих сеток электронных приборов, а также в устройствах на поверхностных акустических волнах.*

### Введение

Перспективность использования в электронной технике поликластерных алмазных пленок связана с наличием у кристаллов алмаза таких свойств, как наивысшие среди известных материалов твердость и теплопроводность, а также с их акустическими и полупроводниковыми характеристиками. Появление подобных физико-химических свойств можно ожидать у поликластерных алмазных пленок, характеризующихся упорядоченным агрегированием исходных кластеров. Упорядоченные слои поликластерного алмаза с высокой однородностью состава по толщине слоя предпочтительнее формировать на подложках из химически инертных материалов, в противном случае в результате химического взаимодействия с углеродом на границе контакта подложки и пленки образуется поликристаллическая или рентгеноаморфная фаза карбида, препятствующая подвижности сформированных алмазных частиц. Иридий (Ir) наиболее подходит для использования в качестве химически пассив-

ного материала, поскольку технически просто формируется методами распыления в виде текстурированных тонких пленок.

Целью работы являлось получение пленок Ir с контролируемым строением кристаллической фазы, определение ориентирующего влияния пленок Ir на строение поликластерных пленок алмаза ( $\Delta a \approx 7\%$ ,  $a$  — период кристаллической решетки), а также создание с использованием слоистых структур "иридий—поликластерная алмазная пленка" устройств электронной техники с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

### 1. Получение пленок иридия и поликластерного алмаза

Пленки Ir формировали с использованием специально разработанных установок, оснащенных цельнометаллическими планарными магнетронами [1, 2], распылением на постоянном токе (ПТ) в аргоновой плазме мишени из Ir (99,99 %, диаметр 68 мм). Конструктивные особенности вакуумной камеры и разрядного устройства использованной установки показаны на рис. 1.

Для поддержания стабильной температуры формируемых пленок и исключения электрического пробоя по плазме применялись низковольтные сильноточные танталовые нагреватели и тепловые экраны из молибдена (Mo).

#### Условия получения пленок Ir магнетронным распылением:

|                                      |                          |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Предварительный вакуум . . . . .     | $4 \cdot 10^{-4}$ Па     |
| Давление Ar . . . . .                | 1,2—1,3 Па               |
| Расход Ar . . . . .                  | 60—90 см <sup>3</sup> /ч |
| Напряжение разряда . . . . .         | 600—840 В                |
| Ток разряда . . . . .                | 100—200 мА               |
| Расстояние мишень—подложка . . . . . | 100 мм                   |
| Температура подложки . . . . .       | 600—1200 К               |
| Скорость осаждения . . . . .         | 0,2—1,2 мкм/ч            |

Пленки осаждали на подложках из титаната стронция с ориентированием рабочей поверхности по {100} ( $SrTiO_3\{100\}$ ); оксида магния ( $MgO\{100\}$ ) и сапфира ( $Al_2O_3\{0001\}$ ). Выбор указанных материалов подложек связан с близостью параметров их решетки с параметрами решетки Ir (табл. 1).

Помимо подложек из монокристаллических материалов применяли подложки из плавленого кварца с нанесенными рентгеноаморфными пленками  $Al_2O_3$ , сформированными магнетронным ре-

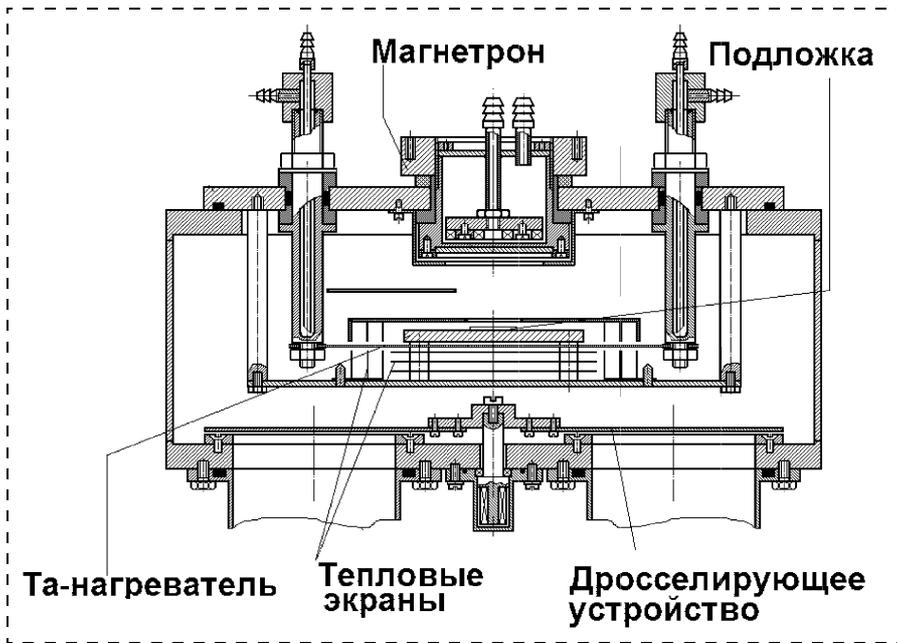


Рис. 1. Конструкция вакуумной камеры и разрядного устройства установки магнетронного распыления, использованной для получения пленок Ir

Предварительной обработкой (бомбардировка ионами  $H^+$  и  $C_xH_y^+$ , образовавшимися в СВЧ-плазме ( $H_2 + (8-10 \text{ об. } \%)CH_4$ , давление  $\sim 6,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ )) поверхности слоя Ir создавались центры нуклеации, необходимые для формирования алмазной пленки, после чего ВЧ-разряд выключался, и осаждались алмазные пленки. Поликластерные пленки алмаза толщиной до 30 мкм получали в присутствии атомарного водорода (диссоциация  $H_2$ ), необходимого для взаимодействия с неалмазными формами углерода и удаления их с поверхности формируемой пленки. Для легирования пленок в вакуумную камеру вводили пары смеси этанола ( $C_2H_5OH$ ) с триметилборатом ( $(CH_3)_3B$ ).

активным распылением Al-мишени. Шероховатость (перепад высот рельефа слоя) рабочей поверхности использованных в работе подложек составляла  $Rz \approx 30 \text{ нм}$ . В процессе осаждения пленок подложки неподвижно располагались напротив центра мишени. Полученные пленки Ir отжигали в вакууме при температуре формирования в течение 2 ч и затем охлаждали со скоростью 15 К/мин.

**Поликластерные пленки алмаза на слоях Ir** получали в газовой смеси водород—метан с использованием лабораторной установки (рис. 2) [3, 4]. Процесс осаждения пленок проводился в два этапа: 1) предварительная ионная обработка поверхности Ir; 2) формирование пленки.

**Условия формирования поликластерных алмазных пленок методом СВЧ-разряда:**

**Предварительная обработка слоя Ir**

Температура подложки . . . . . 1025 К  
 ВЧ-разряд . . . . . 13,56 МГц, 40 Вт  
 Время обработки . . . . . 20 мин

**Формирование пленки**

Состав газовой смеси . . . . .  $H_2 + 0,5 \text{ об. } \% CH_4$   
 Давление . . . . .  $8 \cdot 10^3 \text{ Па}$   
 Температура подложки . . . . . 1125—1175 К  
 СВЧ-мощность . . . . .  $\sim 400 \text{ Вт}$   
 Скорость осаждения . . . . .  $\sim 2 \text{ мкм/ч}$

**2. Стрoение пленок иридия**

Преимущественное направление формирования пленок, получаемых методами распыления и вакуумного испарения, определяется не только атомарным строением материала пленки, а в значительной степени ориентацией элементов симметрии материала пленок относительно поверхности неориентирующих подложек (табл. 2) [5]. Методы ионноплазменного распыления (магнетронное, диодное и другие) характеризуются направленностью потока пленкообразующих кластеров и неравновесными условиями, что в зависимости от условий проведения процесса приводит к различной степени кристалличности пленок, а при определенных параметрах процесса их формирования — к образованию аксиальных и ограниченных текстур пленок, проявляющихся у веществ с алмазоподобной решеткой в виде волокнистого и пластинчатого строения. Под алмазоподобными материалами понимаем системы, представленные материалами структурного типа алмаза (в кристаллическом состоянии).

Таблица 1

**Параметры решетки использованных материалов**

| Материал                | Ir                   | Алмаз                | Сапфир ( $Al_2O_3$ )        | MgO                  | SrTiO <sub>3</sub>   |
|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| Сингония                | Кубическая           | Кубическая           | Гексагональная              | Кубическая           | Кубическая           |
| Пространственная группа | $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ | $O_h^5 - Fd\bar{3}m$ | $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$      | $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ | $O_h^1 - Pm\bar{3}m$ |
| Параметры решетки, нм   | $a = 0,3839$         | $a = 0,3567$         | $a = 0,4759$<br>$c = 1,299$ | $a = 0,4213$         | $a = 0,3905$         |

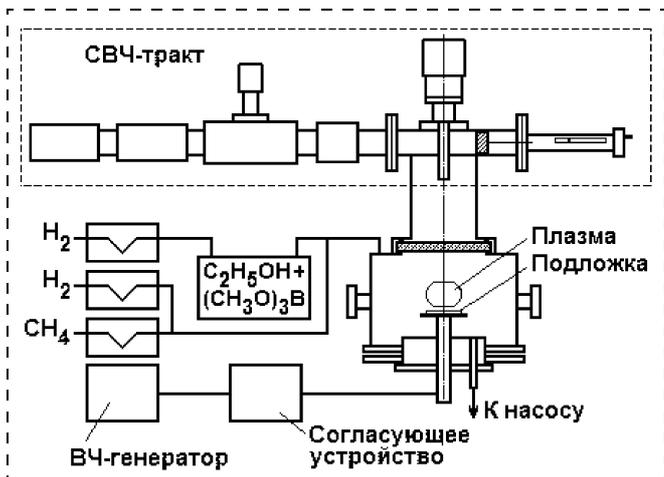


Рис. 2. Схема установки для формирования поликластерных алмазных пленок методом СВЧ-разряда

Таблица 2

Ориентирование текстуры (относительно подложки) при получении ионно-плазменными методами пленок материалов, имеющих кубическую решетку

| Материал   | Метод получения                      | Тип текстуры  |
|--|--------------------------------------|---|
| Алмазная фаза углеродных пленок                            | Распыление ионным пучком             | $\langle 111 \rangle$   |
| Поликластерные пленки алмаза                               | Дуговой разряд                       | $\langle 111 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$ |
| c-BN   | Ионно-пучковая технология            | $\langle 111 \rangle$   |
| CaF <sub>2</sub>   | ВЧ-магнетронное распыление           | $\langle 111 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$ |
| InN  | ВЧ-реактивное распыление; СВЧ-разряд | $\langle 110 \rangle$ (395 К), $\langle 100 \rangle$ (>395 К)   |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 мас. % SnO <sub>2</sub> | ВЧ и ПТ-магнетронное распыление      | $\langle 100 \rangle, \langle 111 \rangle$                      |
| Si   | ВЧ и ПТ-магнетронное распыление      | $\langle 111 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$ |
| TiN  | Реактивное диодное распыление        | $\langle 111 \rangle$   |
| ZnS  | ВЧ и ПТ-магнетронное распыление      | $\langle 111 \rangle$   |

На подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>{0001} и подложках с нанесенными рентгеноаморфными пленками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены пленки Ig, состоящие из кристаллической и рентгеноаморфной фаз, при этом кристаллическая фаза включает кристаллиты, закономерно расположенные относительно подложки, и кристаллиты, не имеющие преимущественного ориентирования (рис. 3, а и рис. 4, рентгеновский дифрактометр Rigaku D/max-2500; Cu k<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). В настоящей работе под термином кристаллиты (нанокристаллиты) подразумеваются области (домены, как правило когерентного рассеяния) в твердотельной системе, которые характеризуются, по данным рентгеновской дифракции, периодичностью с размерами несколько десятков периодов решетки (для соответствующих кристаллических фаз) и возможным присутствием в них участков с различной точечной симметрией.

Пленки, имеющие упорядоченное строение кристаллитов, характеризовались наличием на рентгеновских дифрактограммах нескольких порядков (*n*) отражений и их расщеплением при больших брегговских углах 2θ, что характерно для различных материалов [6, 7].

Наиболее существенно на степень кристалличности (содержание в объеме пленки материала с элементами симметрии, характерными для кристаллической фазы) и на ориентирование кристаллитов влияет температура формирования пленок (рис. 3, а и табл. 3). Степень кристалличности пленок изменялась в пределах 15,9...100 об. % (в сравнимом ряду образцов) и увеличивалась с повышением температуры подложки при уменьшении степени текстурированности. Степени кристаллич-

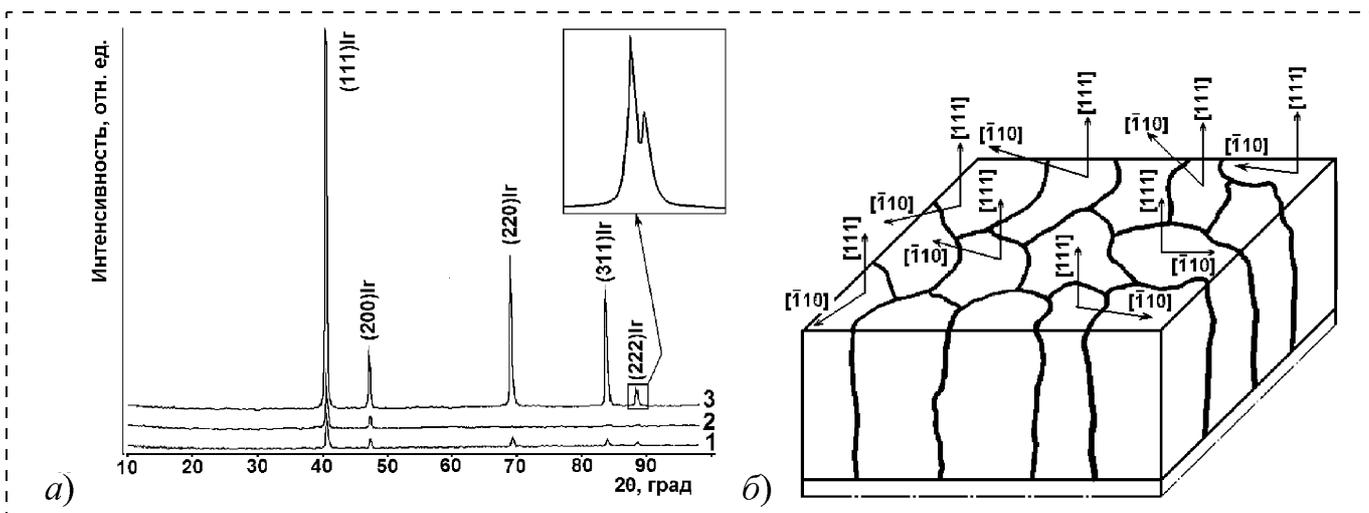


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы (Cu k<sub>α</sub>-излучение) пленок Ig толщиной 290–350 нм, полученных на подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>{0001} при различных температурах (а): 1 – 925 К; 2 – 965 К; 3 – 1025 К (на вставке представлен участок дифрактограммы, снятый с высоким разрешением).

Распределение ориентаций для кристаллитов пленки Ig относительно кристаллографических направлений (б)

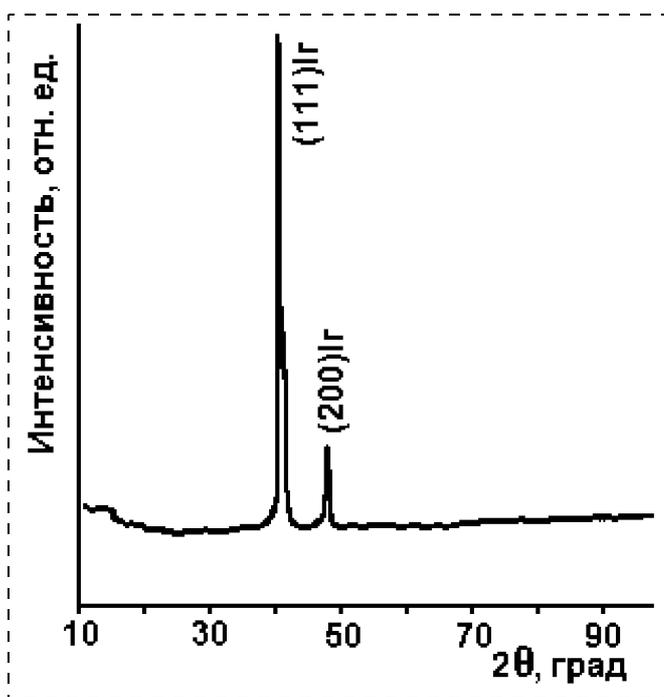


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{Cu } k_{\alpha}$ -излучение) пленки Ir толщиной 300 нм, полученной на слое рентгеноаморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ности и текстурирования пленок Ir зависели не только от температуры, но и от давления Ar в вакуумной камере, напряжения разряда и других параметров процесса получения. В исследованном температурном интервале 600...1175 К формировалась аксиальная текстура  $\langle 111 \rangle$  (рис. 3, б [8]), высокая упорядоченность которой подтверждается небольшим значением разориентации кристаллитов относительно оси текстуры, равной 0,8...3,6°, и расщеплением ( $k_{\alpha 1}$  и  $k_{\alpha 2}$ ) на дифрактограммах рефлекса (222)Ir (см. рис. 3, а, вставка). Разница параметров решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Ir ( $\Delta = [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} - [1\bar{1}0]_{\text{Ir}}$ ), равная 14,1 %, препятствует проявлению эпитаксиального механизма роста с ориентационным соотношением подложка/пленка

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)[11\bar{2}0]/\text{Ir}(111)[1\bar{1}0]$ . При отдельных параметрах процесса помимо кристаллитов, ориентированных по  $\langle 111 \rangle$ , получали кристаллиты, ориентированные по  $\langle 100 \rangle$  (брегговские углы  $2\theta = 47,1...47,3^\circ$ ),  $\langle 110 \rangle$  ( $2\theta = 69,0...69,06^\circ$ ) и реже  $\langle 311 \rangle$  ( $2\theta = 83,39...83,41^\circ$ ). При более высоких температурах у пленок проявляется двухкомпонентная аксиальная текстура с ориентированием кристаллитов по  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (см. рис. 3, а).

Было установлено, что тип текстуры пленок Ir не зависит от положения анализируемого участка пленки относительно распыляемой мишени, при этом высокая степень текстурированности характерна для всех исследованных пленок Ir, полученных на подложках, установленных напротив центра мишени (а именно, в области максимальной плотности потока пленкообразующих частиц), а снижение температуры подложки увеличивало разориентацию кристаллитов. Пленки Ir имели в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР))  $L_{\text{ОКР}} = 260...340$  нм (что соответствовало толщине пленок, равной 290...350 нм). Поверхность пленок Ir имеет глобулярное строение (рис. 5, а, получен с помощью сканирующего мультимикроскопа

Таблица 3

Рентгенометрические данные пленок Ir, полученных на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах

| Температура подложки в процессе получения Ir, К | Интенсивность отражений ( $I/I_1$ ) |       |       |       |       | Период решетки, нм |
|---|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
|   | (111)                               | (200) | (220) | (311) | (222) |                    |
| 925   | 100                                 | 12    | 13    | 10    | 5     | 0,3845             |
| 965   | 100                                 | 18    | —     | 1     | 3     | 0,3849             |
| 1025  | 100                                 | 15    | 39    | 26    | 5     | 0,3852             |
| Данные картотеки ASTM                           | 100                                 | 50    | 41    | 47    | 15    | 0,3839             |

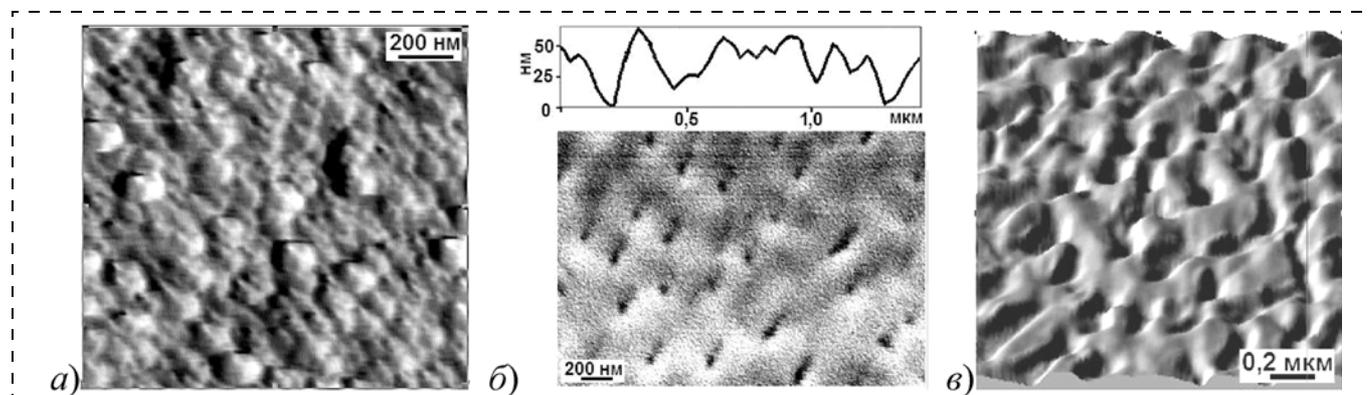


Рис. 5. Строение (АСМ) поверхностей полученных на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3\{0001\}$  пленок Ir различной толщины:

а — 340 нм; б — 70 нм (сверху представлена профилограмма поверхности пленки); в — 200 нм

Таблица 4

Состав поверхностей подложки и пленки Iг (толщиной 180 нм) в структуре  $Al_2O_3/Iг$

| Поверхность | Элемент, мас. % (ат. %) |             |               |               |
|-------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
|             | Al                      | C           | O             | Iг            |
| Подложка    | 72,81 (61,32)           | 0,13 (0,25) | 27,06 (38,43) | —             |
| Пленка      | —                       | 0,44 (6,41) | 0,38 (4,11)   | 99,18 (89,48) |

ССМ 2000-ТАМОК, оснащенного приставкой для атомно-силовой микроскопии (АСМ)), так что размер глобул, равный 50...100 нм, значительно меньше  $L_{OKP}$ . Таким образом, кристаллиты имеют столбчатое (волоконистое) строение с преимущественным ориентированием волокон по направлению  $\langle 111 \rangle$ , соответствующему ориентации оси текстуры.

Химический (элементный) состав поверхности пленки Iг толщиной 180 нм, содержащей рентгеноаморфную и кристаллическую фазы, показал наличие примесных атомов кислорода и углерода, диффундирующих при температуре формирования и отжига к поверхности (табл. 4, данные получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) XL-30 PHILIPS с энергодисперсионным детектором SAPHIRE; анализируемая поверхность очищалась ультразвуком в гептане ( $C_7H_{16}$ )). Период решетки пленок Iг превышал теоретический и с ростом температуры формирования от 925 до 1025 К возрастал (см. табл. 3), возможно, как за счет увеличения неравновесной концентрации междоузельных атомов кислорода и углерода, так и некристаллической составляющей.

Пленки Iг до толщины ~80 нм имели островковый характер, что определяет особенности строения и химический (элементный) состав формируемой поверхности (рис. 6, табл. 5).

Варьируя условия получения, можно менять строение нанокристаллитов, образующих пленку, при этом поверхность пленок Iг может иметь глобу-

Таблица 5

Состав поверхности островковой структуры  $Al_2O_3/Iг$  (толщина пленки Iг 70 нм)

| Элемент, мас. % (ат. %) |             |               |              |
|-------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Al                      | C           | O             | Iг           |
| 53,37 (54,30)           | 0,50 (1,13) | 24,14 (41,43) | 21,99 (3,14) |

лярное (рис. 7, а), черепитчатое (рис. 7, в), пластинчатое (рис. 7, д) или промежуточное (рис. 7, б, з) строение, зависящее от ориентирования столбчатых кристаллитов. Псевдогранка кристаллитов, формирующих пленки при использовании магнетронного распыления, характерна для различных материалов: ZnO, AlN [9]. Изменяя условия осаждения, можно получать на монокристаллических подложках из  $Al_2O_3$  рентгеноаморфные пленки Iг, а на подложках из аморфного оксида алюминия — поликристаллические текстурированные.

На подложках из MgO {100} получены сильно-текстурированные по направлениям  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (одно- и двухкомпонентные аксиальные текстуры) пленки Iг (разориентация кристаллитов относительно осей текстуры  $0,5...2,5^\circ$ ). Поверхность таких пленок имеет глобулярное строение со средним размером глобул в плоскости подложки ~100 нм, и до толщины ~60...100 нм пленки имели островковую структуру (рис. 8, а). На отдельных участках подложек формируется ограниченная текстура  $\langle 100 \rangle$  и проявляется ориентационное соотношение MgO(100)[001]/Iг(100)[001], при этом разница параметров решетки ( $\Delta = [001]_{MgO} - [001]_{Iг}$ ) составляет 8,9 % (взаимную кристаллографическую ориентацию пленки и подложки определяли с использованием приставки МРА-2000 к рентгеновскому дифрактометру). Отметим, что на сколе ориентированных по  $\langle 111 \rangle$  пленок Iг проявляется спайность (рис. 8, б, в). Концентрация кислорода и углерода на поверхности пленки Iг толщиной ~300 нм,

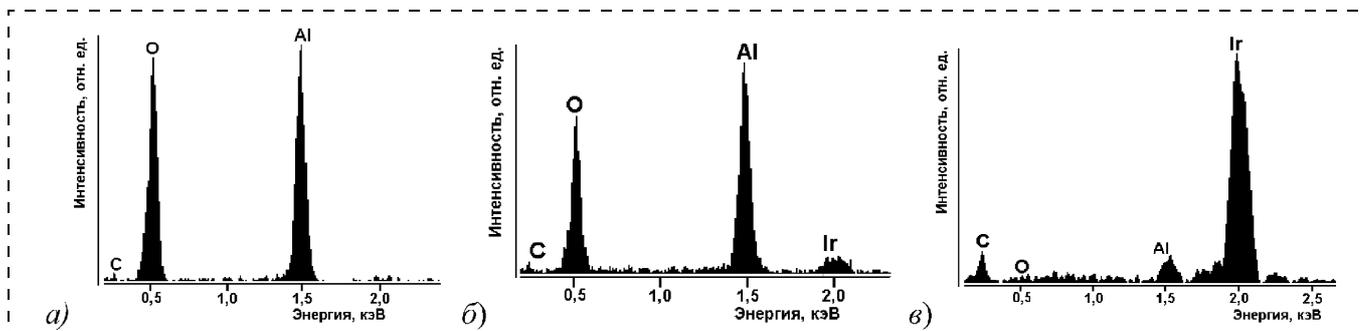


Рис. 6. Химический состав (ЭДС-анализ) исходной поверхности подложки (а) и структуры  $Al_2O_3/Iг$  (толщина пленки Iг: б — 70 нм, в — 180 нм)

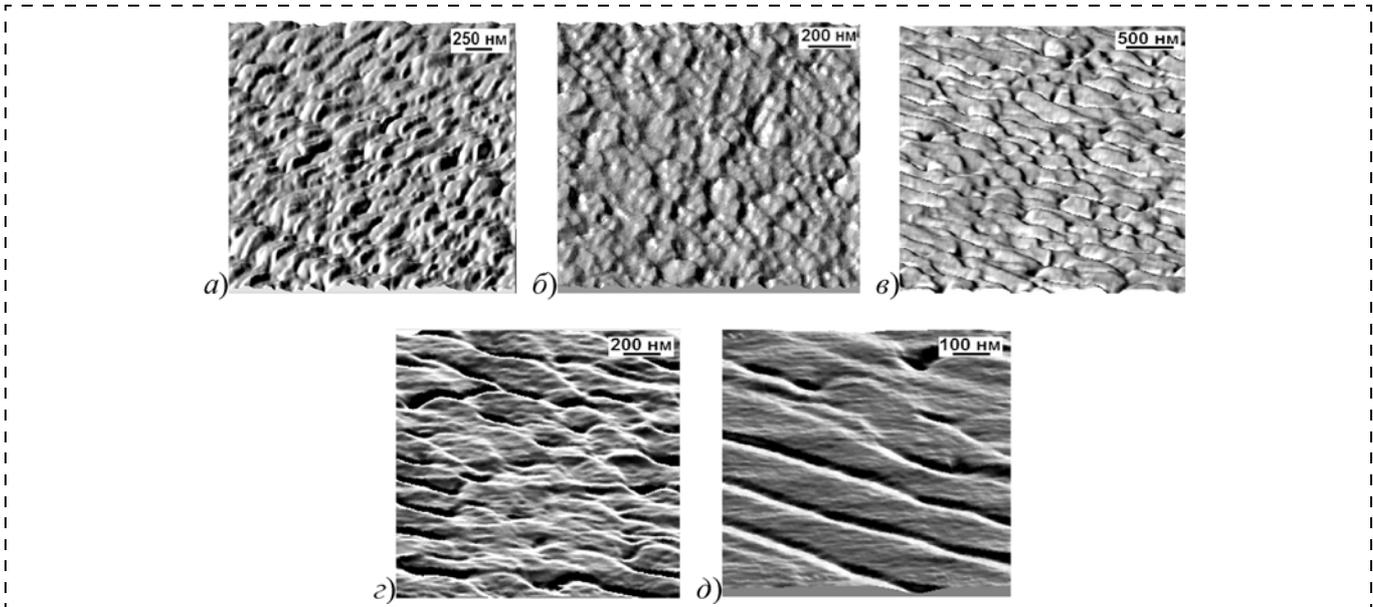


Рис. 7. Стрoение (АСМ) поверхностей, полученных на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3\{0001\}$  пленок Ir толщиной 200–340 нм

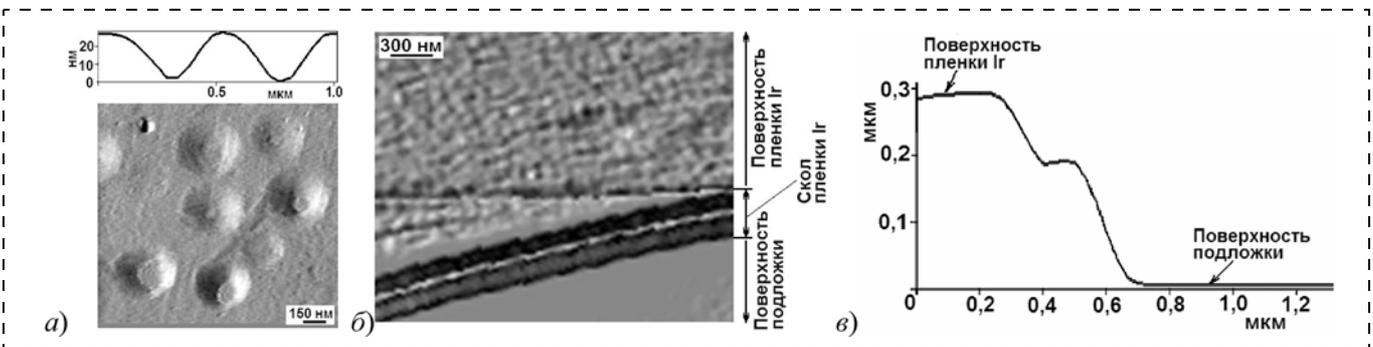


Рис. 8. Стрoение (АСМ) поверхности полученных на подложках из  $\text{MgO}\{100\}$  пленок Ir толщиной:

*a* – 30 нм (сверху представлена профилограмма поверхности пленки вдоль линии, проходящей через округлые впадины); *б, в* – 300 нм (*в* – профилограмма на границе пленки и подложки)

Таблица 6

Состав поверхностей подложки и пленки Ir толщиной 300 нм в слоистой структуре MgO/Ir

| Поверхность | Элемент, мас. % (ат. %) |             |               |               |
|-------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
|             | Mg                      | C           | O             | Ir            |
| Подложка    | 79,75 (72,03)           | 0,41 (0,75) | 19,84 (27,23) | —             |
| Пленка      | —                       | 0,40 (5,68) | 0,65 (6,93)   | 98,95 (87,39) |

полученной на подложке из MgO (табл. 6), соответствует аналогичным показателям пленки Ir на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На подложках из  $\text{SrTiO}_3\{100\}$  при температурах 600...900 К сформированы сильнотекстурированные по  $\langle 100 \rangle$  (ограниченная текстура) пленки Ir (рис. 9, *a, б*). Проявляется ориентационное соотношение  $\text{SrTiO}_3(100)[001]/\text{Ir}(100)[001]$ , при котором разница параметров решетки ( $\Delta = [001]_{\text{SrTiO}_3} -$

$[001]_{\text{Ir}}$ ) составляет 1,7 %. Для указанных пленок Ir разориентация кристаллитов относительно оси  $[100]$ , перпендикулярной поверхности подложки, составляла 0,4–0,5°, а в плоскости, параллельной подложке (относительно направления  $[001]$ ), – 0,8...2,0° (рис. 9, *б*).

Текстурированные по  $\langle 100 \rangle$  пленки Ir имели столбчатое строение (рис. 9, *б*) со средним размером в плоскости подложки 150...300 нм (рис. 10, *a*, растровый электронный микроскоп LEO1430) и высотой, равной толщине пленки. Среднее значение шероховатости поверхности пленки Ir (перепад высот рельефа слоя) составляет  $R_z \approx 6$  нм (данные АСМ), что не связано с шероховатостью рабочей поверхности подложки из  $\text{SrTiO}_3\{100\}$ . Анализ методом сканирующей туннельной микроскопии (приставка к микроскопу ССМ-2000 ТАМОК) поверхности пленок Ir, не имеющих характерной для столбчатой структуры глобулярно-

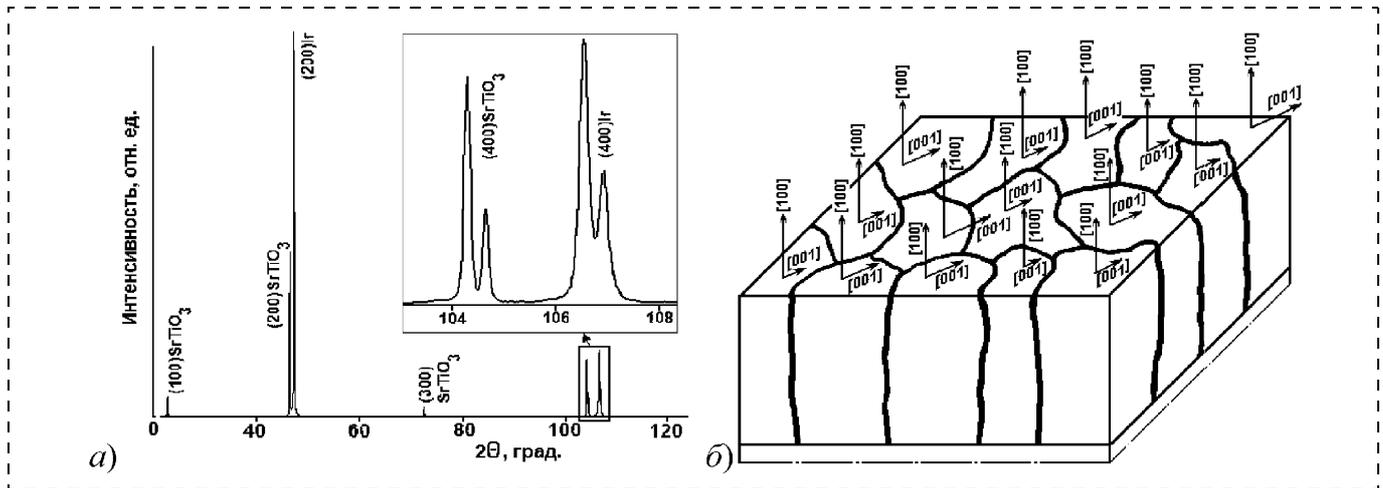


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма ( $\text{Cu } k_{\alpha}$ -излучение) пленки Ir толщиной 300 нм (а), полученной на подложке из  $\text{SrTiO}_3\{100\}$  (на вставке представлен участок дифрактограммы, снятый с высоким разрешением), и распределение ориентаций для кристаллитов пленки Ir относительно кристаллографических направлений (б)

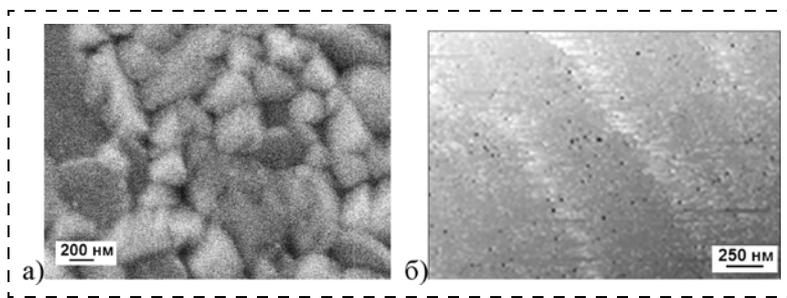


Рис. 10. Столбчатое (а, РЭМ) и пластинчатое (б, туннельная микроскопия) строение пленок Ir, полученных на подложках из  $\text{SrTiO}_3\{100\}$

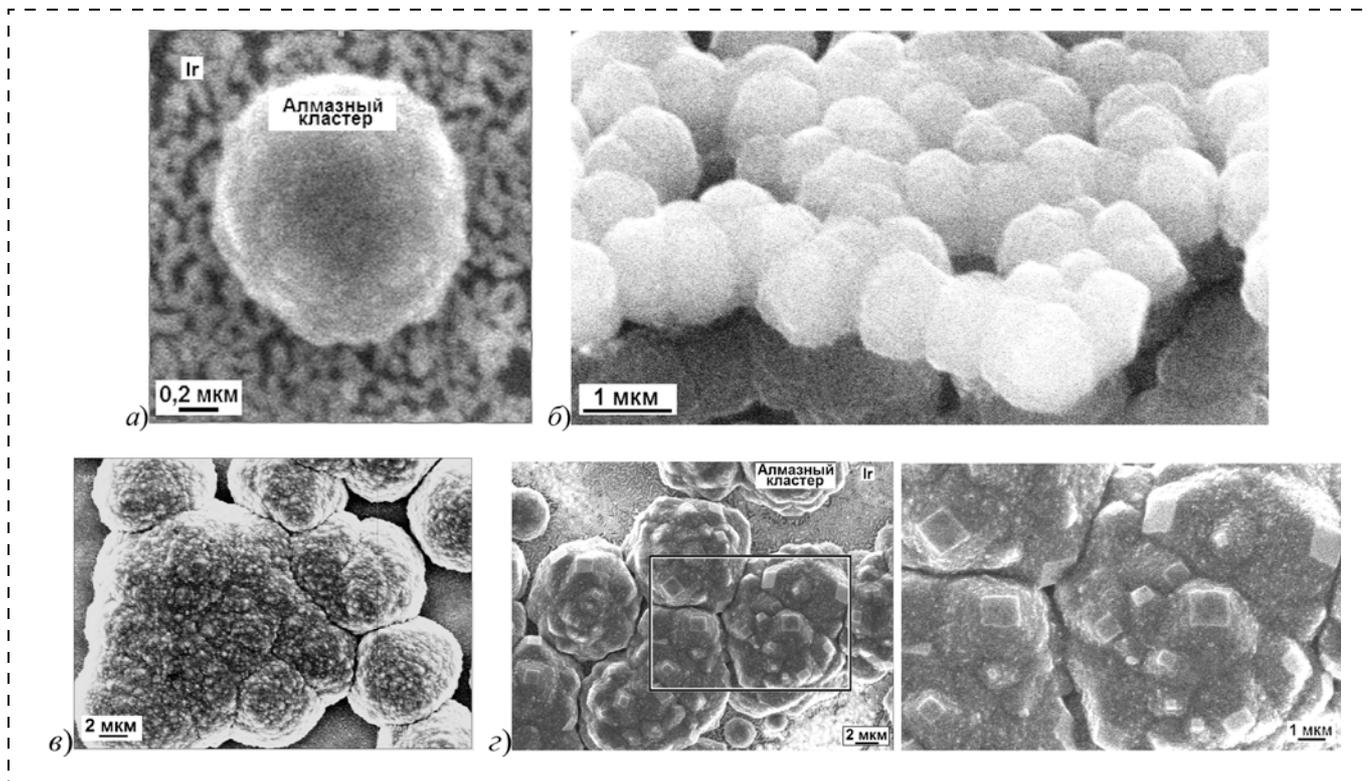
сти ( $R_z < 4$  нм), показал их пластинчатое строение (рис. 10, б).

Рентгенограммы пленок Ir, полученных на подложках из кристаллических и аморфных материалов, показывают, что ориентированность кристаллитов Ir по направлению винтовых осей  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  зависит от направления потока пленкообразующих кластеров, а также от материала и ориентации относительно кристаллографических элементов подложки (монокристалльной), что указывает на необходимость подбирать параметры процесса магнетронного распыления для формирования пленок Ir требуемого строения и ориентирования относительно кристаллографических элементов подложки для каждого материала подложки.

### 3. Строение пленок поликластерного алмаза, сформированных на иридии

Полученные на слое Ir бомбардировкой в ВЧ-разряде ионами водорода и углеводородов центры нуклеации, в отсутствие химического взаимодействия с Ir, являются основой для формирования частиц (кластеров), выполняющих роль строительных

единиц поликластерных алмазных пленок. Было изучено строение отдельных кластеров и полученных из них поликластерных пленок алмаза. На первом этапе происходит формирование единичных агрегатов на основе нанокристаллитов алмазоподобного углерода глобулярного строения (рис. 11, а), которые, соединяясь, образуют фрагменты поликластерной пленки (рис. 11, б, в). Рентгено-аморфные кластеры и агрегаты представлены не только алмазоподобным углеродом, а являются смесью частиц с размером нанокристаллитов  $< 1$  нм. При использовании слоистых подложек  $\text{SrTiO}_3(100)[001]/\text{Ir}(100)[001]$  близость параметров кристаллической решетки Ir и алмаза ( $\Delta = [001]_{\text{Ir}} - [001]_{\text{Алмаз}}$  составляет 7,1 %) не влияет на ориентирование зарождающихся кластеров, а также формируемых из них агрегатов и поликластерной пленки алмаза. Полученные агрегаты на основе нанокристаллитов алмазоподобного углерода и фрагменты поликластерных пленок алмаза одностипны с теми, которые наблюдаются при формировании алмазных пленок методом дугового разряда на неориентирующих подложках [5, 10]. Изменяя параметры процесса осаждения, можно в широких пределах менять концентрацию алмазной фазы в формируемых системах (от 0 до  $> 90$  об. % для алмазоподобного углерода). На глобулярной поверхности с увеличением толщины слоя образуется разветвленная система входящих углов, способствующая (при тех же условиях) повышению скорости формирования, что проявляется в огрублении строения глобул, покрытии их многочисленными псевдогранями  $\{100\}$  (рис. 11, г).



**Рис. 11.** Структура (РЭМ) отдельной наночастицы (а) и скопления частиц (б–г) зарождающихся поликластерных алмазных пленок, полученных на слоистых подложках из SrTiO<sub>3</sub>/Ir{100} на стадиях:

а–в — глобулярного формирования (б — скол пленки); г — образования элементов огранки {100} на глобулах (справа представлен увеличенный фрагмент)

Подобная последовательность стадий одинакова для разных температур и методов активации газовой фазы, но в зависимости от температуры формирования, стадии получают неодинаковое развитие [9]. В случае поликластерной пленки алмаза глобулярного строения наблюдается высокая концентрация рентгеноаморфной фазы (до 100 об. %), что характерно для всех полученных поликластерных пленок алмаза, при этом ее содержание уменьшается с ростом температуры подложки.

Отдельные поликластерные частицы с ярко выраженной объемной текстурой имеют сформировавшиеся псевдооси восьмого порядка и псевдограни {100} и {110} (угол между гранями 135°), параллельными оси восьмого порядка (рис. 12, а), при этом  $L_{\text{ОКР}}$  подобных частиц составляет 70...110 нм. Используются термины "псевдоось" и "псевдограни", поскольку они относятся к элементам симметрии агрегированных частиц и не являются кристаллографическими элементами. В рассматриваемых случаях на исходное множество элементов симметрии "накладываются" элементы симметрии агрегата сросшихся наночастиц, и возникает вторичное (объемное) текстурирование. Такой тип агрегации объясняет и наблюдаемое

текстурирование кристаллитов пленки на последующих этапах образования.

Частицы срастаются, контактируя псевдогранями, и образуют цепочки (рис. 12, б), при этом присоединение к цепочке очередной частицы может удлинять цепочку или изгибать под углом 90 или 135° (рис. 12, в). Формированию текстурированных конгломератов, объединяющих отдельные образовавшиеся поликластерные частицы, способствует их подвижность вследствие отсутствия химического взаимодействия с пленкой Ir, кристаллографическая ориентация и рельеф которой (рис. 12, г) не оказывают влияния на текстурированность алмазных кластеров и сформированных из них стержней (цепочек). Наблюдаемые картины срастания известны по многочисленным работам, посвященным кристаллографическим особенностям двойникования кубических кристаллов [11, 12].

Отдельные зерна поликластерной пленки алмаза имеют пластинчатое строение независимо от стадий их формирования (стадии образования граней на глобулах и массового двойникования) (рис. 13, а). При определенной толщине слоя, зависящей от условий процесса осаждения, заканчивается формирование аксиальной текстуры типа <100>. В рассматриваемом случае поддержанию вы-

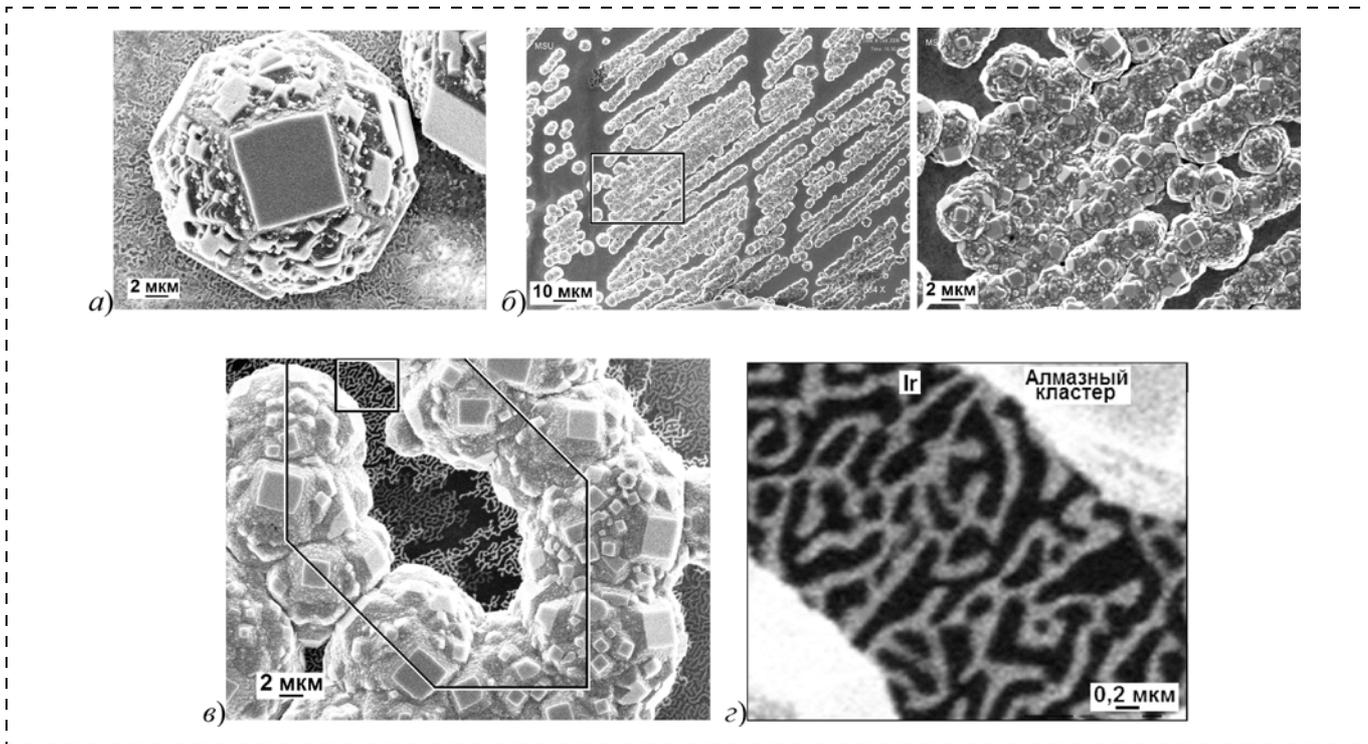


Рис. 12. Структура (РЭМ) наноструктурированных фрагментов зарождающихся пленок алмаза, полученных на слоистых подложках из  $\text{SrTiO}_3/\text{Ir}\{100\}$

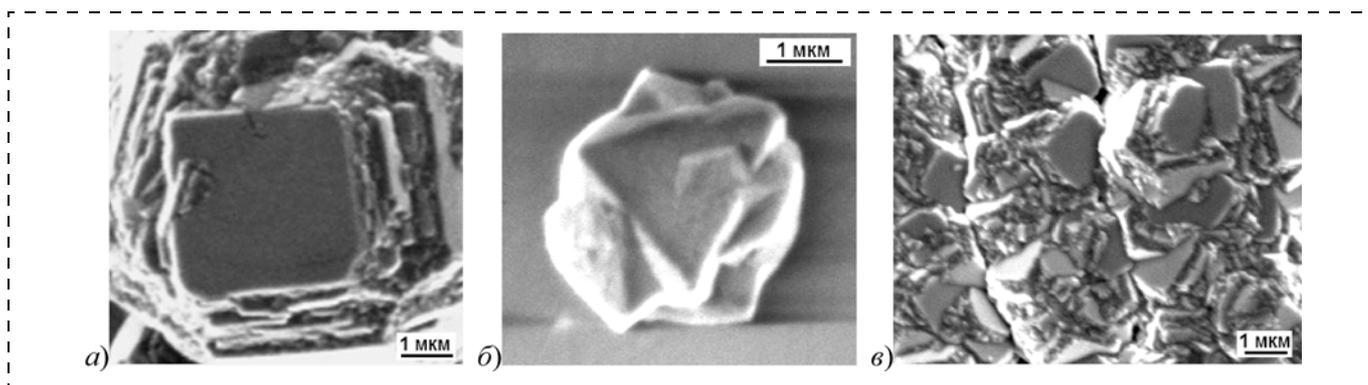


Рис. 13. Структура (РЭМ) отдельных кластеров (а, б) и поверхности (в) поликластерных пленок алмаза, полученных на слоистых подложках из  $\text{SrTiO}_3/\text{Ir}\{100\}$  на стадиях:

а — формирования первичной аксиальной текстуры  $\langle 100 \rangle$ ; б, в — массового двойниковогоания

сокой скорости образования пленки способствуют многочисленные входящие углы за счет двойниковогоания на поверхности пластин  $\{100\}$ . Наблюдаемое двойниковоание по шпинелевому закону (рис. 13, б) позволяет объяснить образование вторичной текстуры типа  $\langle 110 \rangle$  (рис. 13, в). Проведенные исследования имеют важное значение для подбора условий синтеза поликластерных пленок алмаза с целью использования их в конкретных устройствах. Например, при изготовлении управляющих сеток СВЧ электронных ламп с термокатодом и электронных приборов с автоэмиссионными катодами для сохранения механической прочности требуются беспористые пленки без посторонних

фаз. Таким условиям отвечают (полученные на пленках Ir) поликластерные алмазные пленки, образующиеся на стадиях глобулярного формирования, первичной и вторичной аксиальных текстур.

#### 4. Особенности формирования наноструктурированных пленок

Изученные пленки, в функциональном смысле, могут рассматриваться как композит, армированный игольчатыми волокнами с шероховатой боковой поверхностью, промежутки между которыми полностью заполнены рентгеноаморфной фазой. Можно предполагать, что рентгеноаморфная фаза, заполняющая промежуток между волокнами,

представляет собой, по крайней мере частично, максимально детерминированную некристаллическую алмазоподобную структуру [5]. При получении пленок алмазоподобных материалов при рассмотренных условиях ось текстуры всегда совпадает с направлением оси зерен (волокон), сформированных, в свою очередь, нанокристаллитами. Следует обратить внимание, что при углах разориентации кристаллитов, не превышающих  $3-5^\circ$ , в монотекстурированных поликластерных пленках (например алмазных, получаемых CVD-методами) наблюдается визуальная монокристаллическая структура, "подтверждаемая", если не учитывать особенности дифракции для тонких пленок алмазоподобных материалов, рентгеновскими методами.

Специфика получения тонких пленок в условиях ионно-плазменных процессов такова, что на начальной стадии происходит образование слоев молекулярной толщины и островковых структур, а на последующих этапах — тонкопленочных структур. Особенности строения пленок на каждом этапе отражают как фундаментальные свойства таких своеобразных "двумерных" термодинамических систем, так и конкретные свойства осаждаемого вещества и особенности различных факторов его взаимодействия с материалом подложки (смачивание, анизотропия и неоднородность самой поверхности и другие). Анизотропные пленки при определенных условиях [13] могут рассматриваться как двумерные аналоги жидких кристаллов. Такого рода текучие тела характеризуются приближением, когда перемещения отдельных частей системы друг относительно друга происходят без изменения их объема и изменения равновесного состояния (а следовательно, и термодинамических функций). Указанные системы могут возникать при распылении тугоплавких металлов (например, иридия), в условиях, когда в потоке осаждаемого материала процессы образования нанокластеров или зародышей его кристаллической фазы не существенны. Наличие островковых структур и, следовательно, поверхностей раздела в отсутствие сплошности, приводит к появлению поверхностей, которые топологически относятся к классу локально минимальных [6]. Поскольку коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha > 0$ , поверхность раздела будет минимизироваться (при заданной площади осаждаемой фазы и подложки), что и приводит к появлению на определенных этапах (см. рис. 8) округлых пустот — впадин, отклонения от округлости будут определяться анизотропией системы, которая присутствует даже в условиях изотропности осаждаемой фазы и подложки.

Наличие состояния, близкого к области кристаллизации, также вносит вклад в развитие процессов изменения морфологии пленки. По мере возрастания толщины пленки химический потенциал, соответствующий молекулярному слою или островковой структуре, будет стремиться к потенциалу для описываемой системы и затем к потенциалу массивной фазы. Отметим, что для жидких кристаллов характерно наличие осей аксиальной симметрии типа  $C_\infty$ ,  $C_{\infty,v}$ ,  $C_{\infty,h}$ ,  $D_\infty$ ,  $D_{\infty,h}$ , так что процессы кристаллизации через образование стержневых подструктур приводят к появлению поликластерных (поликристаллических) систем с соответствующими (осаждаемой фазе) кристаллическими осями. Несомненно, определенное влияние могут оказывать различия в свойствах поверхности, на которую происходит осаждение, на различных этапах формирования пленки. Кроме того, следует учитывать, что для неупорядоченных систем (расплавленных состояний, например) в области фазового превращения процессы могут развиваться, по крайней мере, по двум сценариям. Во-первых, имеет место упомянутое выше формирование поликристаллических структур с той или иной степенью текстурированности, а во-вторых, и только на определенных стадиях, — фрактальных систем [14]. Последние не могут иметь место в твердотельных системах на атомном уровне, а следовательно, будут проявляться на микро- или макроуровнях, будучи в общем случае неустойчивыми. Дело в том, что сложные стохастические системы либо распадаются, либо, при определенных типах неоднородности, эволюционируют в сторону упорядочения, вследствие возрастания чувствительности к подпороговым периодическим воздействиям [15], роль которых могут выполнять зародыши кристаллической фазы и процессы наноструктурирования. Действительно, при изменении толщины пленки от молекулярной до макроскопической рассматриваемые системы относятся либо к полностью неустойчивым, либо к метастабильным, соответственно идет образование кристаллических зародышей новых фаз, которые становятся центрами образования массивных фаз.

Иная ситуация наблюдается, когда в потоке распыляемого вещества процессы образования нанокластеров и кристаллических зародышей осаждаемой фазы (например, алмаза) сильно развиты, что и определяет морфологические особенности образующейся пленки (см. рис. 10, а). Поскольку нарушение когерентности твердотельной системы может осуществляться различными релаксационными механизмами, позволяющими снижать упругую и неупругую составляющие энергии за счет

выбора внутренней структуры, взаимного расположения когерентных фаз и оптимизации их формы, образование структур, имеющих полидоменное строение, будет предпочтительно, если снижение энергии макроскопических полей внутри такой системы преобладает над увеличением энергии за счет других слагаемых [16].

Поверхностная энергия "не позволяет" всей системе раскатываться в прослойку, но с уменьшением объема роль поверхностной энергии увеличивается [16], а следовательно, форма приближается к равновесной. Образование текстурированных структур, имеющих волокнисто-полидоменное строение, будет предпочтительно, если снижение энергии макроскопических полей внутри такой системы преобладает над увеличением энергии за счет других слагаемых.

Процессы наноструктурирования представляют значительно более широкие возможности для сохранения когерентности межфазных границ. Подробно такие процессы на примере пленок алмазоподобных материалов рассмотрены в работах [5, 9, 10]. Один из рисунков (см. рис. 12) для случая поликластерных алмазных пленок иллюстрирует замечание Л. Д. Ландау [13], что особенности зависимости функции поверхностного натяжения от направления для кристаллических структур приводят к системам, когда равновесные формы могут состоять из небольшого числа плоских участков, которые соединены закругленными областями (а не пересекаются под углами, соответствующими кристаллическим плоскостям с различными индексами Миллера). В рассматриваемой системе (см. рис. 11 и 12) островковые структуры представлены небольшими скоплениями нанокластеров алмазной фазы, при этом последующее развитие определяется процессами линейного текстурирования, которые сменяются вторичными процессами в форме объединения линейных текстур в уплощенные и объемные текстурированные системы.

В тех случаях, когда размер пленкообразующих частиц не превышает нескольких единиц или десятков нанометров, такие нанокластеры не могут классифицироваться как кристаллы наноразмерного масштаба. Кроме формального нарушения требования наличия трансляционной эквивалентности (что невозможно ввиду значительной доли атомов на поверхности или в приповерхностной зоне наночастицы), в условиях формирования при морфологической неустойчивости плоских поверхностей [17] имеет место своеобразная диссиметризация (по сравнению с соответствующей кристаллической фазой) и характерная псевдоог-

ранка. Диссиметризация происходит преимущественно за счет двух факторов: первый фактор связан с возникающей неэквивалентностью винтовых осей из-за наличия преимущественного направления формирования наночастиц (первичное текстурирование), а второй фактор — со своеобразным поведением самих осей симметрии, поскольку в конечных решетках (наноструктурах) целочисленные оси могут трансформироваться в нецелочисленные, как правило, с близкими к исходным углами поворота, например,  $4 \rightarrow 15/4 \rightarrow 40/9$  и аналогичные [6]). Подобные нецелочисленные оси, характеризующие стержневые подструктуры, свойственны нанообъектам [18]. Различные типы ориентационных взаимоотношений в поликристаллических структурах рассмотрены в работах [11, 12, 19].

Следующий этап упорядочения рассматриваемой пленочной системы связан с возросшей долей приповерхностных атомов и заключается в минимизации интегральной энергии системы за счет "сращивания" наночастиц (кристаллитов) по определенным плоским участкам — псевдограням, присущим исходным частицам. Действительно, удельная поверхностная (межфазная) энергия существенно зависит от типа поверхности, соответствующей сохранившимся в наночастице элементам симметрии (в общем случае локальной периодичности, а не точечной группе). Оказалось, что в отличие от поатомарного роста кристаллов (тангенциального или нормального) наномасштабность пленкообразующих кластеров приводит к такой агрегации их в пленках, когда они не являются объединением типа супрамолекул (групп атомов), но и не классифицируются как агрегированные структуры из небольших кристалликов по закономерностям поликристаллических систем. В простейших случаях на исходное множество элементов симметрии "накладываются" элементы симметрии агрегата сросшихся наночастиц, и возникает вторичное (объемное) текстурирование. С формальной точки зрения [20] множеству движений, задающих взаимную ориентацию двух сросшихся наночастиц, соотносящемуся с элементами симметрии, которые присущи каждой отдельной частице, можно поставить, при определенных условиях, в соответствие группу симметрии (для дискретных подгрупп) трехмерной сферы ( $S^3$  в  $E^4$ ) — задать четырехмерную точечную надгруппу, объединяющую исходные элементы симметрии. Такой подход позволяет не только использовать аппарат расслоенных пространств [6, 17, 18], но и рассматривать системы, задаваемые локально-минимальными поверхностями и

являющиеся решениями соответствующих уравнений для энергии в случае стационарных систем гамильтонова типа (к подобного рода структурам относятся политопы, задаваемые на  $S^3$  — аналоги идеальных тел в  $E^3$  для четырехмерного пространства). Различные типы разбиений сферы и срастаний, в частности для кубических кристаллов, рассмотрены в ряде работ [21, 22], однако некристалличность пленкообразующих частиц приводит к ограничениям в использовании таких подходов, включая разбиения на правильные системы точек, и к необходимости рассмотрения стержневых подструктур, выводимых из политопов [6, 17, 18].

Большая часть случаев появления необычных элементов симметрии обусловлена тем, что центру симметрии в исходных частицах будет дополнительно в политопе соответствовать центр антисимметрии, так что в агрегате каждому движению симметрии (вращению) в исходной частице будет соответствовать вращение и инверсия вращения. В частности, могут появляться такие некристаллические псевдооси, как результат "удвоения" исходных осевых элементов в исходных наночастицах.

"Осферичивание" агрегатов, как результат минимизации поверхностной компоненты интегральной энергии, в сочетании с характерными политопными особенностями их строения, приводит к тому, что подобные системы рассматриваются как своеобразные гиперфуллерены или фуллереноподобные структуры [23]. Как правило, подобные агрегаты следует рассматривать как закономерное срастание наночастиц, имеющих полиэдральное строение, а при определенных условиях и как многослойные гиперполиэдры. Фуллереновый подход при указанных ограничениях также возможен, поскольку симметрия такого гиперфуллерена является подгруппой симметрии соответствующего гиперполиэдра. Но, как правило, их макросимметрии не совпадают (например, октаэдрический гиперфуллерен не может иметь симметрию куба), что ограничивает возможности указанного подхода.

Использование особенностей строения различных политопов, в частности полурегулярного алмазоподобного политопа {240}, который может рассматриваться как объединение регулярного политопа {3,3,5} с его конгруэнтным аналогом, а следовательно, представляющего интерес для тетракоординированных и алмазоподобных (тетраэдрических) структур, позволяет получить реализуемые в  $E^3$  (для рассматриваемых агрегатов) псевдооси. Трехмерные сечения для указанных политопов из-

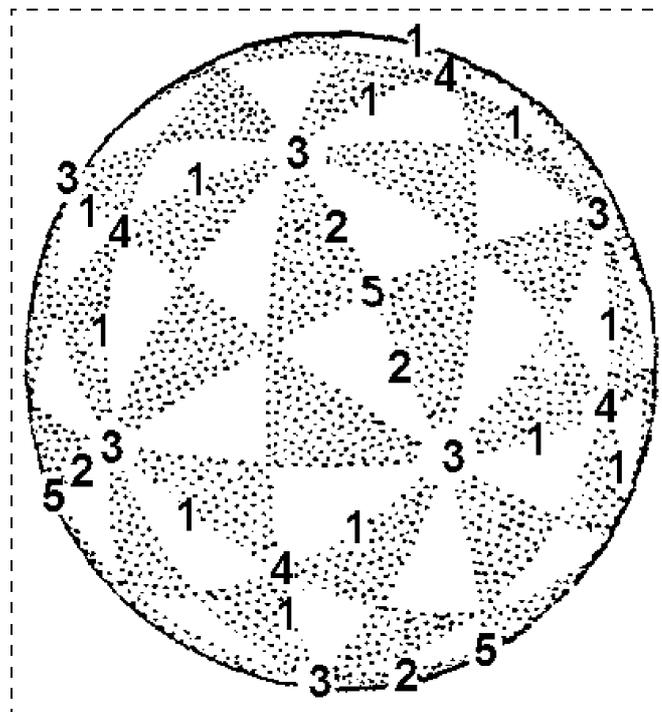


Рис. 14. Схематическое изображение осей симметрии в политопе {240}:

1 — 30/11; 2 — 40/9; 3 — 10; 4 — 6; 5 — 8 [25]

вестны [24, 25], что и позволяет выделить полиэдры, которые представлены икосаэдром, додекаэдром, тетраэдром и октаэдром. В результате для указанного политопа {240}, наряду с каналами 30/11 и 40/9, для атомов, образующих кластер {240}, имеются (рис. 14) четыре шестерных оси, шесть осей 10-го порядка (проходящих через вершины икосаэдра) и три восьмерных оси (по соответствующим направлениям октаэдра).

Соответственно, для алмазоподобных материалов можно предсказать появление восьмерной ( $\bar{8}$ ) псевдооси (именно такой случай и представлен в настоящей работе), так же, как и осей типа  $\bar{6}$  и  $\bar{10}$  для других типов структур. Поскольку политоп {240} далеко не единственный из возможных [6, 23], можно ожидать для различных веществ реализации и более сложных случаев симметричного описания агрегированных состояний наночастиц (кристаллитов), формирование которых характерно при использовании ионно-плазменных и вакуумных методов для получения тонких пленок. Заметим, что подобные пленки не следует рассматривать как квазикристаллические системы, которые должны быть представлены аппроксимантами (или аналогичными структурами), характерными для трехмерных (иррациональных) срезов определенных многомерных кристаллов.

## 5. Применение слоистых структур, включающих иридий и поликластерные алмазные пленки, в устройствах электронной техники

### Теплоотводы в гибридных интегральных схемах.

Поликластерные алмазные пленки (теплопроводность при 303 К составляет  $\lambda_T = 400...600$  Вт/(м·К)), нанесенные на подложки из W ( $\lambda_T = 160$  Вт/(м·К)) и W с пленкой Ir толщиной 300 нм ( $\lambda_T = 1,47$  Вт/(м·К)), применяли для отвода теплоты от сформированных на них тонкопленочных резисторов. Тонкопленочные резисторы из нихрома (сплав 80 % Ni—20 % Cr, 0,2—1 мкм) наносили через маску методом ВЧ-магнетронного распыления на механически полированные ( $R_z \approx 25$  нм) поверхности поликластерных пленок алмаза. В качестве проводников применяли осажденные методом термического испарения через маску многослойные структуры Cr + Cu + Ni (0,05 + 1,2 + 0,3 мкм). Была исследована зависимость температуры перегрева  $T_{\text{п}}$  резистора от времени для различных материалов теплоотводящей подложки (рис. 15). Для сравнения исследованы характеристики нашедших наибольшее применение в микроэлектронике теплоотводящих подложек: из радиотехнической керамики 22ХС (94,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\lambda_T = 13,4$  Вт/(м·К)) и BeO ( $\lambda_T = 170...240$  Вт/(м·К)); пленок поликристаллического текстурированного по  $\langle 0001 \rangle$  AlN ( $\lambda_T = 200...280$  Вт/(м·К)), полученного методом ВЧ-магнетронного реактивного распыления на подложках из W, Mo ( $\lambda_T = 135$  Вт/(м·К)) и Cu ( $\lambda_T = 400$  Вт/(м·К)) (слоистые структуры W(Mo)/AlN и Cu/AlN).

Меньший перегрев (за 15 с) структуры W/Ir/алмаз ( $T_{\text{п}} = 5,3$  °С) по сравнению с W/алмаз ( $T_{\text{п}} = 10,4$  °С) связан с образованием при получе-

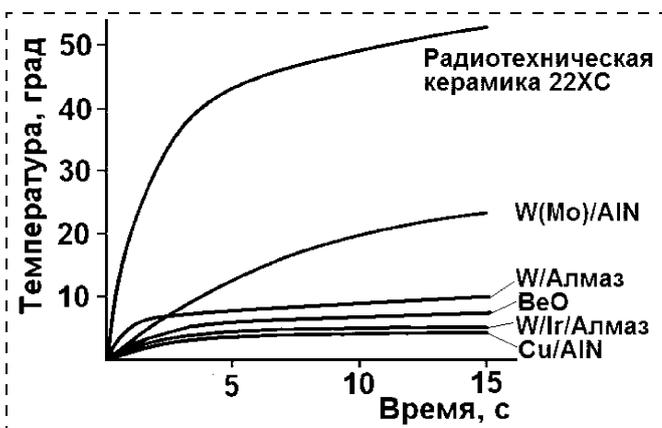


Рис. 15. Зависимости температуры перегрева поверхности теплоотводящих подложек от времени (толщина образцов и слоев многослойных структур:

22ХС — 1 мм; W(Mo)/AlN — 1 мм/8 мкм; W/Алмаз — 1 мм/86 мкм; BeO — 1 мм; Cu/AlN — 1 мм/8 мкм; W/Ir/Алмаз — 1 мм/0,3 мкм/30 мкм)

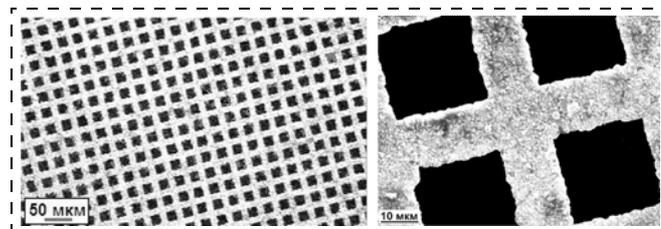


Рис. 16. Сетка (РЭМ) с шагом 40 мкм, изготовленная из свободной поликластерной пленки алмаза толщиной 20 мкм (справа представлен увеличенный фрагмент)

нии пленок алмаза на подложках из W в области контакта формируемой пленки алмаза с подложкой слоев монокарбида вольфрама ( $\text{WC}$ ,  $\lambda_T = 29,3$  Вт/(м·К)) и карбида дивольфрама ( $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\lambda_T = 29,3$  Вт/(м·К)), занимающих до 40 % объема осаждаемой пленки алмаза.

**Управляющие сетки электронных приборов.** При изготовлении мощных электронных приборов (СВЧ электронных ламп с термокатодом и электронных приборов с автоэмиссионными катодами) материал управляющей сетки не должен перегреваться и провисать. Использование сетки, изготовленной из свободной поликластерной алмазной пленки (твердость по Виккерсу 8400...12 200 кг/мм<sup>2</sup>), сформированной на слое Ir, за счет уменьшения шага ячеек сетки, при сохранении механической прочности и теплопроводности, позволило сократить расстояние катод—сетка до десятков микрометров и снизить управляющее напряжение, что обеспечило высокую однородность эмиссии по поверхности катода и токовую прозрачность. Сетка из поликластерной алмазной пленки (рис. 16) была изготовлена методом термохимического травления (в качестве растворителя углерода применяли слой Fe толщиной 10 мкм, 1020...1220 К,  $10^{-1}$  Па). При использовании фотолитографии для формирования рисунка на слое Fe получены сетки с шагом  $\leq 5$  мкм [26]. Необходимая проводимость (удельное сопротивление  $\rho < 10^{-1}$  Ом·см) сеток из поликластерных алмазных пленок достигалась легированием бором (у нелегированных поликластерных алмазных пленок  $\rho \approx 10^6...10^{16}$  Ом·см в зависимости от строения и размера нанокластеров). Сетки выдерживали импульсную плотность тока в катоде 1 А/см<sup>2</sup> при напряжении 1,5 кВ (скважность импульсов 2—5), что значительно превосходит показатели металлических сеток.

**Устройства на поверхностных акустических волнах.** Применение в СВЧ-устройствах на поверхностных акустических волнах (ПАВ) (частота обработки сигнала  $f > 1$  ГГц) монокристаллов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и других пьезоэлектрических материалов, а также многослойных структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}(\text{ZnO})$ ,

Характеристики фильтров на ПАВ на основе слоистого звукопровода с использованием поликластерных пленок алмаза (алмаз/AlN)

| Слоистый звукопровод | Параметры ВШП |            |           |          |          | Характеристики фильтров на ПАВ |               |           | Скорость ПАВ $v_R$ , км/с |
|----------------------|---------------|------------|-----------|----------|----------|--------------------------------|---------------|-----------|---------------------------|
|                      | $M$           | $2L$ , мкм | $d$ , мкм | $B$ , мм | $A$ , мм | $f$ , ГГц                      | $\gamma$ , дБ | $k^2$ , % |                           |
| Алмаз/AlN            | 20            | 11,25      | 2,81      | 2,8      | 3        | 0,8149                         | 46            | 0,09      | 9,17                      |
| Алмаз/AlN            | 10            | 6          | 1,5       | 0,1      | 0,2      | 1,5200                         | —             | —         | 9,20                      |

пл.кварц/AlN(ZnO), требует реализации микронной и субмикронной фотолитографии при формировании встречно-штыревых преобразователей (ВШП) вследствие невысокой скорости распространения ПАВ. Наиболее перспективным материалом слоистого звукопровода является алмаз (скорость ПАВ  $v_R \approx 10$  км/с), а сами слоистые структуры получали плазменными методами [2, 27].

Поверхностные акустические волны — упругие волны, в которых деформация распространяется лишь в очень тонком поверхностном слое с толщиной порядка длины волны  $\lambda$ . Поэтому во всех конструкциях линий задержки и фильтров, сформированных с применением поликластерных алмазных пленок, минимальная толщина слоистого звукопровода рассчитывается из соотношения  $h + h_1 > \lambda$ ,  $h$  — толщина слоя поликластерного алмаза,  $h_1$  — толщина пленки пьезоэлектрического материала (AlN, ZnO). Соотношение толщин слоистой структуры подложка/поликластерная пленка алмаза/пьезоэлектрик определяется материалом пьезоэлектрика и частотой обработки сигнала. Соблюдать соотношение  $h + h_1 > \lambda$  невозможно при химическом взаимодействии углерода с подложкой. По указанной причине поликластерные пленки алмаза необходимо осаждают на подложках из химически инертных материалов, что позволяет формировать пленки с высокой однородностью состава по толщине слоя.

Для звукопровода пригодны поликластерные пленки алмаза, полученные любым из известных методов: дуговым разрядом, методом нагретой нити, СВЧ-разряда и различными модификациями указанных методов. Необходимо применять метод, обеспечивающий высокую скорость получения однородного по составу слоя, так как требуются толстые (десятки микрометров) слои, и использовать условия осаждения, позволяющие получать беспористые покрытия, не содержащие посторонних фаз.

Для получения заданных и воспроизводимых характеристик устройств на ПАВ осаждение пленок поликластерного алмаза проводят на поверхности химически инертного Iг. Использовались беспористые поликластерные пленки алмаза (раз-

мер ОКР 800...1000 нм) толщиной  $h = 12...86$  мкм. На поликластерных пленках алмаза методом магнетронного реактивного распыления получены сильнотекстурированные по  $\langle 0001 \rangle$  пленки AlN (разориентация кристаллитов относительно оси  $\langle 0001 \rangle$  текстуры составляла  $0,5-3^\circ$ ). ВШП формировали из пленок Al методом фотолитографии. С применением слоистых структур на основе поликластерных пленок алмаза (алмаз/AlN/ВШП) были изготовлены фильтры и линии задержки на ПАВ, работающие на частотах 0,1146, 0,4435, 0,8149 и 1,5200 ГГц. Параметры ВШП и характеристики фильтров на ПАВ (несогласованный режим) для частот 0,8149 и 1,52 ГГц представлены в табл. 7, где  $M$  — число пар электродов;  $2L$  — шаг ВШП;  $d$  — ширина электродов (зазоров) ( $d = L/2$ );  $B$  — расстояние между группами ВШП;  $A$  — апертура;  $\gamma$  — потери;  $k^2$  — коэффициент электромеханической связи.

### Заключение

Магнетронным распылением на подложках из  $Al_2O_3$ , MgO и  $SrTiO_3$  сформированы текстурированные по  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  (аксиальная и ограниченная текстуры) пленки Iг толщиной 20...400 нм. Ориентированность кристаллитов Iг по направлению винтовых осей  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  зависит от материала и ориентации подложки, что указывает на необходимость подбирать параметры процесса магнетронного распыления для формирования пленок Iг требуемого строения и ориентирования относительно подложки для каждого материала подложки. Иридий может быть использован самостоятельно для покрытия поверхностей, контактирующих с химически активными материалами, для исключения химического взаимодействия.

На пленках Iг методом СВЧ-разряда с ВЧ-смещением на подложкодержателе при температуре подложки 1125...1175 К получены текстурированные поликластерные пленки алмаза. Перспективно применение поликластерных пленок алмаза в составе слоистых теплоотводов (структуры подложка/Iг/пленка алмаза) для повышения мощности тонкопленочных резисторов. Одновременно используют металлическую базовую подложку с

высокой теплопроводностью, установленную на изотермическом корпусе, а для изоляции резистора от базовой подложки — слой поликластерного алмаза. Теплоотводящие подложки, включающие слой поликластерного алмаза, могут быть использованы для отвода теплоты от диодов и транзисторов высокой мощности. Возможно применение подобных структур в вакуумных электронных приборах (в качестве теплостойких управляющих электродов) в виде сеток, изготовленных из однородных по составу поликластерных пленок алмаза. Отметим возможность использования слоистых структур подложка/Ig/поликластерная пленка алмаза/пьезоэлектрик в составе слоистых звукопроводов устройств на ПАВ.

#### Список литературы

1. **Белянин А. Ф., Пашенко П. В., Семенов А. П.** Устройство высокочастотного магнетронного распыления для выращивания тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 220—222.
2. **Белянин А. Ф., Гуляев Ю. В., Самойлович М. И., Багдасарян А. С.** Оборудование для формирования пленок алмаза и алмазоподобных материалов для акустоэлектроники // Наука и технологии в промышленности. 2006. № 4. Ч. I. С. 19—38.
3. **Дворкин В. В., Дзбановский Н. Н., Минаков П. В., Суетин Н. В., Юрьев А. Ю.** Использование оптической эмиссионной спектроскопии для контроля состава плазмы в процессах осаждения углеродных пленок в СВЧ разряде // Физика плазмы. 2003. Т. 29. № 9. С. 851—857.
4. **Дворкин В. В., Дзбановский Н. Н., Паль А. Ф., Суетин Н. В., Юрьев А. Ю., Детков П. Я.** Использование ультразвукового наноалмаза для селективного осаждения легированных бором алмазных пленок // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Выпуск 4. С. 710—713.
5. **Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Багдасарян А. С.** Наноструктурные углеродные материалы в тонкопленочной технологии // Инженерная физика. 2004. № 1. С. 33—39.
6. **Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Талис А. Л.** Наноматериалы. I. Основы теории симметрии наноструктурных состояний. II. Тонкие пленки алмазоподобных материалов как наноструктурированные системы. М.: Техномаш. 2006. 400 с.
7. **Белянин А. Ф., Самойлович М. И.** Применение в акустоэлектронике наноструктурированных пленок алмаза и алмазоподобных материалов // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники). Коллективная монография под ред. А. Ф. Белянина, М. И. Самойловича. М.: Техномаш. 2004. С. 5—120.
8. **Бабад-Захряпин А. А., Кузнецов Г. Д.** Текстурированные высокотемпературные покрытия. М.: Атомиздат, 1980. 176 с.
9. **Самойлович М. И., Белянин А. Ф.** Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов.

Часть 1, 2 // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 7. С. 21—34. № 8. С. 14—25.

10. **Belyanin A. F., Samoilovich M. I.** Nanostructured carbon materials in thin film technology // Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Series: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. 2004. V. 155. E-book. P. 77—90.

11. **Randle V.** The measurement of grain boundary geometry. Bristol & Philadelphia: Pergamon Press, 1993.

12. **Sutton A. P., Balluffi R. W.** Interfaces in crystalline materials. Oxford: Univ. Press, 1996.

13. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.

14. **Жабров В. А., Лукьянов Г. Н., Марголин В. И., Серов И. Н., Тупик В. А., Фантиков В. С.** Особенности наноразмерных фрактальных тонких пленок // Фундаментальные основы инженерных наук. М.-Тамбов: Изд. Першина. 2006. Т.1. С. 214—220.

15. **Tessone C., Mirasso C., Toral R.** Diversity-induced resonance // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. 194101.

16. **Ройтбурд А. Л.** Особенности развития фазовых превращений в кристаллах // Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука. 1975. С. 245—369.

17. **Samoilovich M. I., Talis A. L.** Nanostructures and photon crystals // Collective monograph after the materials of plenary reports of the 10th International conference "High Technology in Russian Industry" (Russia, Moscow, 2004). P. 5—114.

18. **Самойлович М. И., Талис А. Л.** Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка  $E_8$  и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 602—609.

19. **Frank F. C.** Orientation mapping // Metallurgical transaction. 1988. A19. P. 403—408.

20. **Ranganathan S.** On the geometry of coincidence-site lattices // Acta Crystal. 1966. V. 21. P. 197—199.

21. **Долбилин Н. П.** О правильных разбиениях Дирихле сфер. М.: Наука. 1972. 128 с.

22. **Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е., Шудегов В. Е.** Геометрические структурные комплексы наночастиц  $ZrO_2$  // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 252—269.

23. **Feldman Y., Lyakhovitskaya V., Tenne R.** Conversion of the oxide nanoparticles into fullerene like nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 1998. 120. 4176.

24. **Коксетер Г. С. М., Мозер У. О.** Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М.: Наука. 1980. 240 с.

25. **Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc T. F., Prodsky M. H.** Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 6. P. 3974.

26. **Дзбановский Н. Н., Минаков П. В., Пилевский А. А., Рахимов А. Т., Селезнев Б. В., Суетин Н. В., Юрьев А. Ю.** Сильноточная электронная пушка на основе автоэмиссионного катода с алмазной сеткой // Журнал технической физики. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 111—114.

27. **Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Талис А. Л.** Наноструктурированные алмазные и алмазоподобные углеродные пленки в электронике // Нанотехнологии и фотонные кристаллы. Коллективная монография. Ред.: Белянин А. Ф., Самойлович М. И. Калуга: Изд. ОАО ЦНИТИ "Техномаш". 2004. С. 3—172.

Е. В. Булыгина, канд. техн. наук, доц.,  
Московский государственный технический  
университет им. Н. Э. Баумана

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПУСТОТЫ ОПАЛОВОЙ МАТРИЦЫ

*Показано, что электрохимическое осаждение является одним из наиболее перспективных методов создания металл-диэлектрических наноконкомпозитов на основе опаловой матрицы, так как позволяет формировать в пустотах как отдельные наночастицы, так и включения сетевого вида, которые могут использоваться для изготовления инверсных структур. Представлены такие эффекты, как ферромагнитное упорядочение, вращение плоскости поляризации и изменение интенсивности отражения в магнитном поле, которые могут демонстрировать такие наноконкомпозиты. Приведены результаты экспериментальных исследований, доказывающих принципиальную возможность внедрения в межглобулярные пустоты опаловых матриц многокомпонентных материалов, которые представляют особенный интерес для создания устройств твердотельной наноэлектроники, нано- и микросистемной техники.*

### Введение

Как известно, синтетические опалы, т. е. пористые среды, каркас которых построен из образующих регулярную гранецентрированную кубическую решетку, плотно упакованных монодисперсных сферических частиц аморфного  $\text{SiO}_2$  диаметром от сотен до тысяч нанометров, являются перспективным материалом для формирования трехмерных наносистем (рис. 1). При заполнении

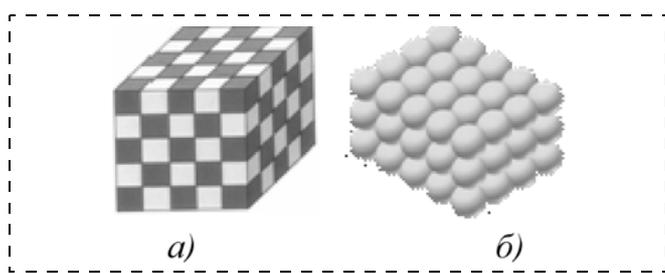


Рис. 1. 3D-композит (а) и опаловая матрица (б)

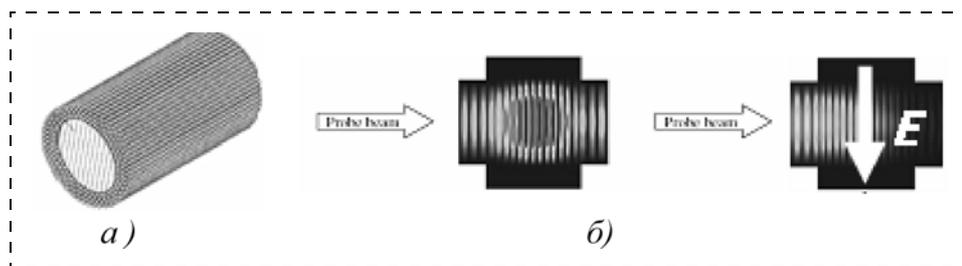


Рис. 2. Волновод на основе опаловой структуры (а) и управление оптическими свойствами опалового наноконкомпозита (б) [3, 4]

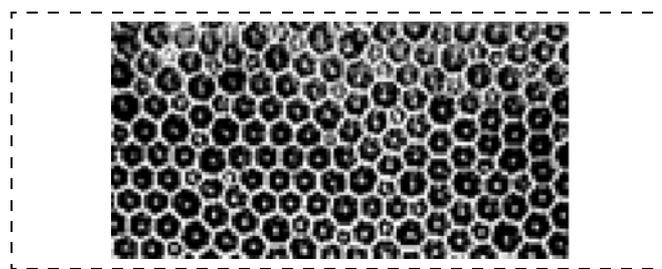


Рис. 3. Сотовая доменная структура в магнитоодноосном кристалле с осью легкого намагничивания, перпендикулярной плоскости рисунка [5]

межсферических пустот и соединяющих их каналов материалами внедрения получают наноструктуры с интересными оптическими, магнитными и электронными свойствами. Причем, контролируя степень заполнения пор в опаловых матрицах, можно формировать наноструктуры с заданными характеристиками.

Использование в качестве материалов внедрения металлов приводит к созданию металлodieлектрических 3D-наноконкомпозитов. Такие структуры могут обладать свойствами фотонного кристалла с расширенной (вплоть до радиодиапазона) по сравнению с незаполненным синтетическим опалом фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ) [1]. Причем в области ФЗЗ у металлических фотонных кристаллов наблюдается возрастание магнитооптических эффектов Керра и Фарадея [1]. Внедрение в пустоты ферромагнитных материалов позволяет получить упорядоченно расположенные магнитные зерна нанометрового размера. Соответственно, такие структуры демонстрируют эффект магнитного упорядочения [2].

Указанные эффекты делают металлodieлектрические композиты на основе синтетического опала перспективными материалами при создании управляемых волноводов (рис. 2), элементов магнитной памяти высокой емкости (рис. 3), датчиков магнитных полей и устройств связи тера- и гигагерцового диапазона.

Формирование металлodieлектрических наноконкомпозитов на основе синтетического опала в сравнении с планарными технологиями формиро-

вания трехмерных наноструктур [6, 7] является более дешевым и технологичным методом.

Основными этапами процесса являются операции создания опаловой матрицы и заполнения межглобулярных пустот материалом внедрения (рис. 4).

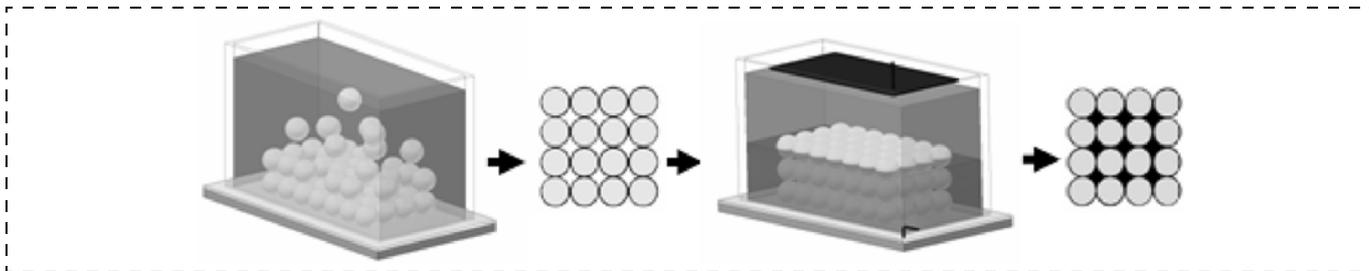


Рис. 4. Формирование опалового нанокompозита

Таблица 1

Методы формирования наноструктур на основе опаловых матриц

| Метод  | Суть метода | Характерные режимы  | Добавляемые (внедряемые) материалы                                     |
|--|-------------|---|--|
| Электрохимическое осаждение  |             | Плотность тока 0,6...0,9 мА/см <sup>2</sup><br>Потенциал — >0,1 В<br>рН электролита — 6...6,5<br>Температура — 25...60 °С | Металлы, полупроводники  |
| Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)                               |             | Давление — 10 <sup>5</sup> ...10 <sup>-1</sup> Па<br>Температура — 20...1520 °С   | С, Si, Ge, GaAs, GaAlAs, InP, GaN                                      |
| Осаждение в вакууме магнетронным распылением                             |             | Давление — 10...10 <sup>-2</sup> Па<br>Температура — 20...470 °С  | Любые  |
| Осаждение в вакууме термическим испарением                               |             | Давление — 10 <sup>-4</sup> ...10 <sup>-8</sup> Па  | Металлы  |
| Одновременное с кремнеземом осаждение испарением из коллоидного раствора |             | Температура — 600...850 °С<br>Размер наночастиц — до 5 нм   | Si, GaP, CdS   |
| Пропитка   |             | Многokратная обработка<br>Температура — 300...850 °С<br>Время — 0,5...1 ч   | TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , CdSe, шпинели |
| Метод высоких давлений   |             | Давление до 10 · 10 <sup>5</sup> Па<br>Температура — 350...400 °С<br>Время — 30 мин                                       | Sn, Pb, Te, Ga   |
| Золь-гель гидролиз   |             |   | TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> и другие оксиды |

## Методы внедрения материалов в пустоты опаловой матрицы

Непосредственно опаловые матрицы, т. е. системы на основе упорядоченных наносфер кремнезема  $\text{SiO}_2$ , получают осаждением монодисперсных частиц диоксида кремния из коллоидного раствора [1]. Для этого используется ряд отработанных методов и их комбинаций: седиментация, выпаривание растворов, центрифугирование, вертикальное вытягивание, электрофорез [8–13]. Причем, за редким исключением [1], работы по данной тематике посвящены созданию пленочных опаловых структур.

Внедрение материалов в межглобулярные пустоты опаловой матрицы может быть осуществлено различными способами (табл. 1): электрохимическим осаждением; химическим осаждением из газовой фазы (CVD), в том числе и стимулированным плазмой химическим осаждением в вакууме (PECVD); другими вакуумными методами; одновременным с частицами диоксида кремния осаждением из коллоидного раствора [15]; многократной пропиткой [14]; заполнением пустот расплавами металлов под давлением [16]; золь-гель гидролизом [17].

Варьирование режимами и параметрами процесса при осуществлении того или иного метода позволяет управлять степенью заполнения опаловой матрицы и, следовательно, свойствами получаемого нанокompозита. Анализ факторов, значимых для формирования оптических свойств опаловой структуры, показал, что в наибольшей степени на ее свойства влияют процент заполнения пустот материалом внедрения и, естественно, сам внедряемый материал, а непосредственно метод заполнения влияет в меньшей степени. На рис. 5

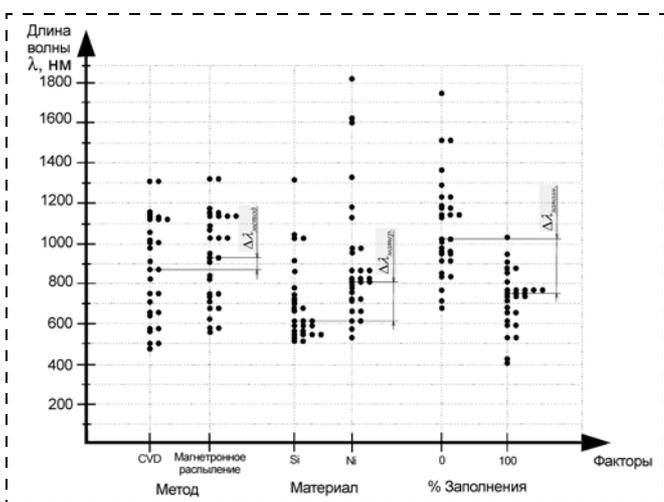


Рис. 5. Диаграмма рассеивания длины волны, соответствующей фотонной запрещенной зоне, для различных факторов

приведена диаграмма рассеивания, построенная для этих факторов на основании набора данных, сгенерированных с помощью нейросетевой модели. Обучающая выборка для сети линейного типа была составлена с использованием систематизированной информации по материалам из литературных источников и собственным экспериментальным результатам.

Особенная значимость степени заполненности опаловой матрицы свидетельствует о том, что при формировании нанокompозита с заданными свойствами необходимо использовать методы, позволяющие осуществлять широкое варьирование режимами. С этой точки зрения наиболее перспективным является метод электрохимического осаждения. С его помощью можно осуществить достаточно быстрое формирование металлодиэлектрического нанокompозита. При скорости роста материала порядка микрометра в минуту трехмерная наноструктура миллиметровых размеров получается за сутки, в то время как с использованием метода пропитки аналогичный образец формируется за месяц. Кроме того, метод пригоден для формирования трехмерных нанокompозитов в отличие, например, от метода магнетронного распыления, который позволяет внедрять материалы только в поверхностный слой опаловой матрицы.

## Внедрение металлов в поры опаловой матрицы методом электрохимического осаждения

Использованию гальванических процессов для создания нанокompозитов на основе опала посвящено большое количество исследований, в которых в качестве материала внедрения рассматриваются металлы и полупроводники. Описываемая в работах [18–23] технология формирования структуры состоит из двух этапов: осаждение опаловой пленки в окно диэлектрического слоя, нанесенного на проводящую или полупроводниковую подложку с целью формирования катода, и заполнение пустот опаловой пленки электрохимическим способом.

Следует отметить, что в исследованиях в области создания опаловых нанокompозитов с использованием большинства перечисленных в табл. 1 методов в качестве основы используются именно опаловые пленки, а не трехмерные образцы (табл. 2). То есть, как правило, речь идет о формировании 2D-структур толщиной в 5–10 слоев глобул (рис. 6), хотя авторы отмечают, что метод позволяет добиться практически полного заполнения межглобулярных пустот и каналов. Типовая схема используемой в процессе оснастки приведена на рис. 7.

Таблица 2

## Характеристика образцов синтетического опала, используемых для создания нанокompозитов

| Метод             | Диаметр глобул, нм | Толщина образца, мкм | Число глобулярных слоев в образце | Источник   |
|-------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------------|--|
| CVD               | 660                | 8,1...9,7            | 19                                | [24]   |
|                   | 298                | 1,5...15             |                                   | [25]   |
|                   | 500                |                      | 10...40                           | [26]   |
| Электрохимический | 226                | 0,8...2              |                                   | [27]   |
|                   | 400                |                      | 5...10                            | [28]   |
| Пропитка          | 240                | 500                  |                                   | [29]   |
|                   | 300...500          |                      | 10...20                           | [30]   |
|                   | 220                | 2000...3000          |                                   | [2]  |
| Под давлением     | 300                | 700                  |                                   | V. F. Kozhevnikov, M. Diwekar, J. Shi, Physic Department, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 |
|                   | 150...300          | 2000...5000          |                                   | [16]   |

При использовании в качестве материала подложки полупроводников рекомендуется прикладывать к электродам напряжение в пульсирующем режиме с периодом в 1 мс [27] (рис. 8).

Заполнение пустот внедряемым металлом происходит в направлении от катода к стороне, обращенной к электролиту. Размер зерна внедренных материалов зависит от режимов процесса (табл. 3):

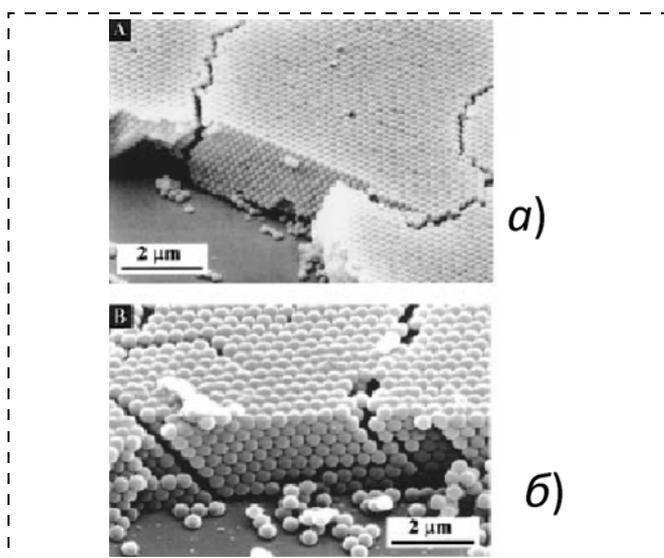


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение пленок опала: с диаметром глобул 206,4 нм, состоящей из 14 слоев (а), и с диаметром глобул 396,6 нм, состоящей из 7 слоев (б) [31]

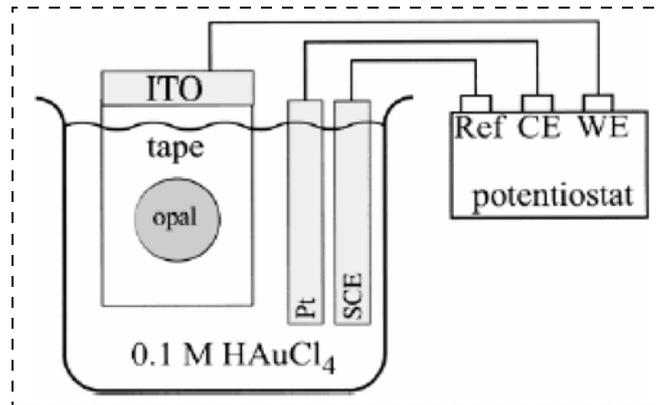


Рис. 7. Схема оснастки процесса электрохимического заполнения упорядоченных макропор опала золотом:

ITO — стеклянная подложка с пленкой оксида титана, на которой выращен опал (opal); tape — защитный непроводящий слой; Pt — электрод; SCE — электрод сравнения [32]

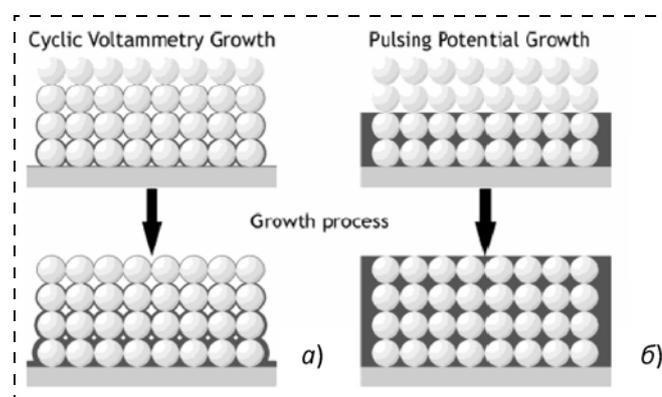


Рис. 8. Схема заполнения межглобулярных пустот при традиционной схеме реализации процесса (а) и с пульсирующим напряжением (б) [27]

Таблица 3

Влияние температуры и схемы реализации процесса осаждения на размер зерна  $d$  [27]

| Температура, К | Размер зерна $d$ , нм |                        |
|----------------|-----------------------|------------------------|
|                | Импульсный метод      | Метод переменного тока |
| 298            | 68                    | 73                     |
| 303            | 86                    | 96                     |

плотности тока, температуры и др. Типовыми являются следующие параметры процесса: температура 25...600 °С, потенциал 0,5...1 В, рН растворов 4...6,5. Увеличение кислотности электролита ухудшает свойства осадков: при осаждении материала на поверхность высокая кислотность приводит к образованию хрупких и шероховатых слоев за счет соосаждения основных солей металлов. Количество осаждаемого материала, как правило, контролируется по значению заряда, протекающего через систему. В работе [32] указывается широкий диапазон варьирования этого параметра: от 1 К/день до 3 К/ч для образца площадью 7 мм<sup>2</sup>.

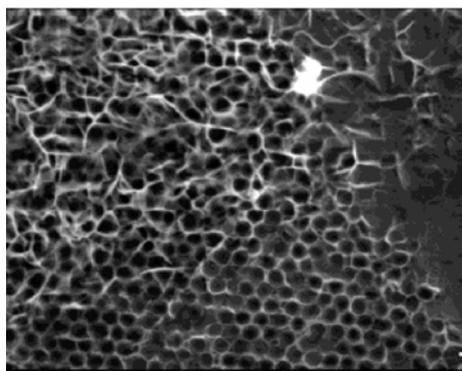
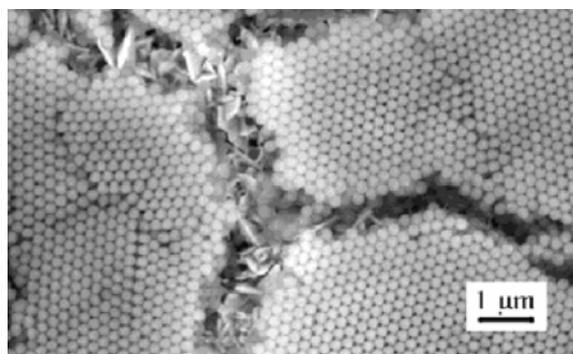
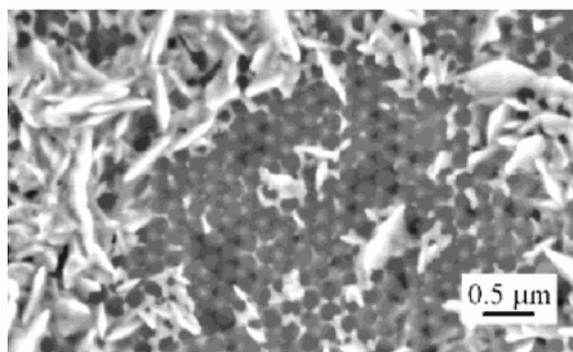


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение опаловой матрицы на начальной стадии осаждения в ее поры цинка [28]



a)



б)

Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение опаловой матрицы на начальной стадии осаждения в ее поры золота:

*a* — золото не достигло поверхности опала, обращенной к электролиту; *б* — материал внедрения "пророс" сквозь опаловую матрицу [32]

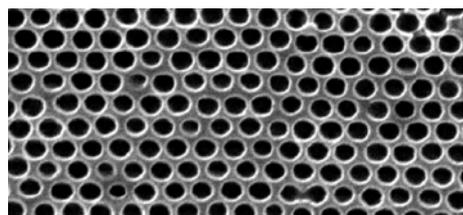


Рис. 11. Монослой цинковой инверсной структуры [28]

На рис. 9, 10 приведены изображения образцов на начальной стадии внедрения цинка и золота соответственно.

Вероятным недостатком метода является воздействие электролита на опаловую матрицу, поэтому в работах отсутствуют данные о параметрах фотонной запрещенной зоны. Полученные нанокомпозиты используются для создания инверсных структур, формируемых вытравливанием диоксида кремния (рис. 11).

#### Подготовка опаловой матрицы для электрохимического внедрения материалов

При использовании в качестве основы для создания нанокомпозита тонкой опаловой пленки (рис. 12) толщиной в 10–20 глобулярных слоев основными проблемами являются обеспечение хорошей адгезии пленки к подложке и стойкость опаловой матрицы к воздействию электролита.

Адгезия обеспечивается тщательной очисткой поверхности подложки. В работе [28] предлагается осуществлять выдержку подложек в растворах кислот: для кремниевой подложки с предварительно удаленным окислом рекомендуется использовать состав  $H_2SO_4/H_2O_2$  (3:1, выдержка 10 мин), для подложки, покрытой пленкой ИТО, —  $H_2O/NH_3/H_2O_2$  (17:3:1, выдержка 20 мин).

С целью повышения механической прочности пленок опала рекомендуется [28, 16] проводить их термообработку: для удаления физически адсорбированной воды — при температуре 120...250 °С в течение нескольких дней, для удаления химически связанной воды — при температуре 500...700 °С в течение нескольких часов. В работе [16] предлагается альтернативный, не приводящий к растрескиванию пленки, метод упрочнения структуры, заключающийся в нанесении на глобулы из газовой фазы при комнатной температуре пленки  $SiO_2$ , которая свяжет глобулы.

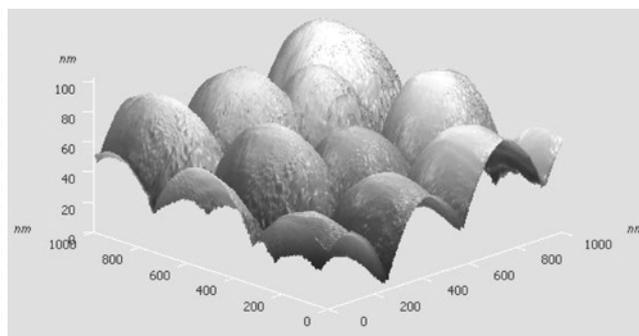


Рис. 12. Топология поверхности пленки опала с диаметром глобул 220 нм

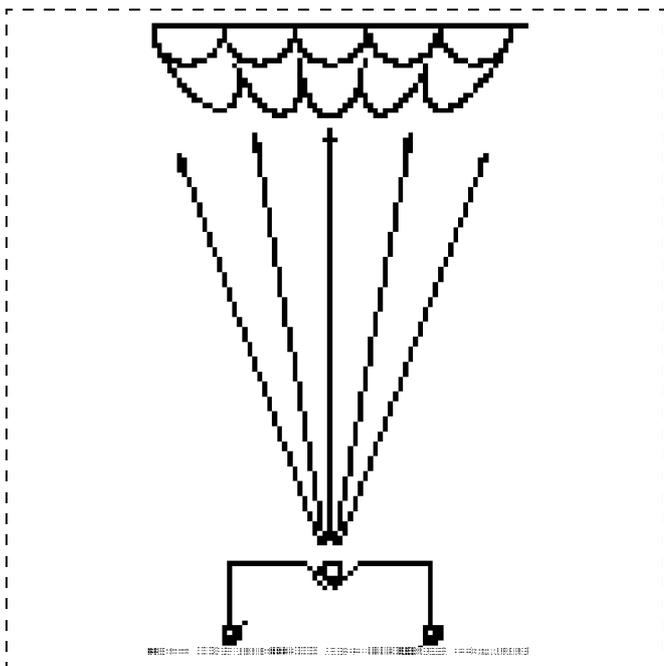


Рис. 13. Формирование на поверхности опаловой матрицы тонкой пленки методом термического испарения в вакууме [35]

При формировании трехмерной наноструктуры используются опаловые матрицы значительной (порядка миллиметра и больше) толщины. Для обеспечения проводящего контакта такого образца с электродом на его поверхность необходимо нанести металлическую пленку из материала внедрения. При этом пленка должна обладать хорошей адгезией и стойкостью к электролиту.

В случае, когда тонкопленочный подслоя формируется методом термического испарения в вакууме (рис. 13), получить пленку, которая удерживалась бы на поверхности опаловой матрицы

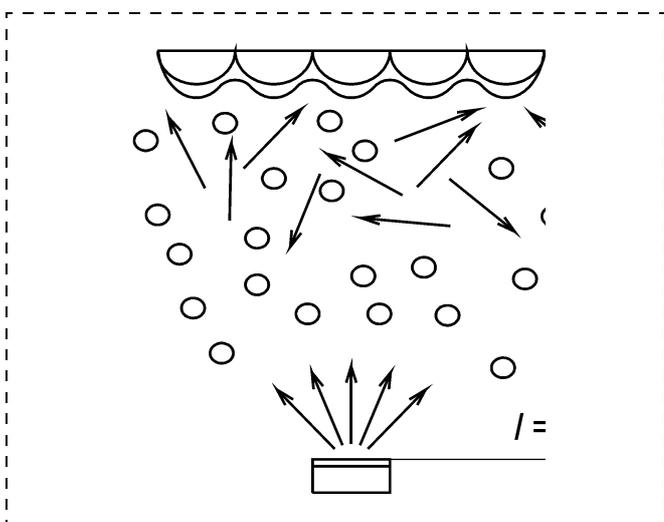


Рис. 14. Формирование на поверхности опаловой матрицы тонкой пленки методом магнетронного распыления [35]

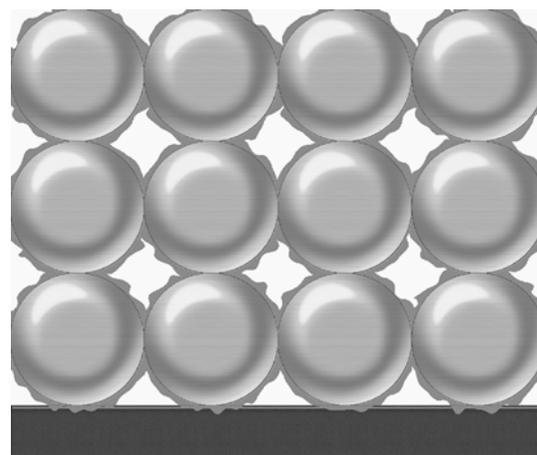


Рис. 15. Опаловая матрица, глобулы которой покрыты пленкой из частиц металла

живалась бы на поверхности опаловой матрицы в электролите, как правило, не удастся.

Магнетронный способ характеризуется более высокой энергией распыляемых частиц, сравнимой с расстоянием до подложки длиной свободного пробега и, следовательно, постоянными столкновениями частиц распыляемого материала с молекулами рабочего газа. В результате происходит выравнивание рельефа и сглаживание микронеровностей (рис. 14).

Действенной мерой, позволяющей повысить эффективность заполнения межсферических пустот, может служить выдержка опалового образца в коллоидном растворе, содержащем частицы металла с размерами меньшими, чем размеры пор. В этом случае "затравка" для электрохимического осаждения основного материала будет сформирована на каждой глобуле (рис. 15).

#### Особенности электрохимического осаждения при внедрении материалов в поры синтетического опала

При реализации процесса электрохимического осаждения металла в межглобулярные пустоты возможны различные варианты взаиморасположения образца и рабочих электродов в гальванической ванне (рис. 16). Эксперименты показали, что наиболее удачной является схема, в которой объемный образец опала зажимается между электродами, а сформированная на его поверхности про-

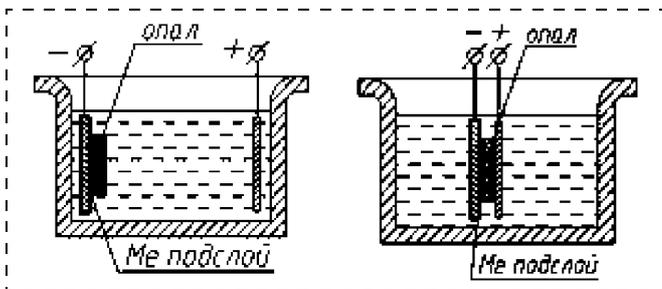


Рис. 16. Варианты конфигурации электродов и образца в гальванической ванне. На левом рисунке не показан каломельный электрод сравнения

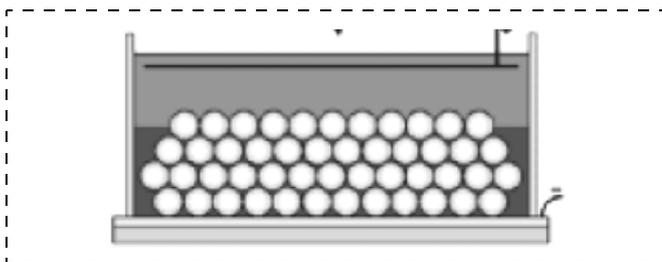


Рис. 17. Распространение материала внедрения по межглобулярным пустотам при электрохимическом осаждении [18]

водящая пленка обращается к катоду. Распространение материала по межглобулярным пустотам идет по направлению от катода к поверхности, обращенной к аноду (рис. 17).

Для повышения стойкости проводящей пленки к электролиту и обеспечения сохранности структуры матрицы в электролите поверх проводящей пленки рационально наносить защитный подслои, увеличивающий стойкость образца к электролиту. В качестве материала подслоя можно использовать графит. Оказалось, что его присутствие позволяет сохранить фотонную запрещенную зону и эффекты, связанные с ее наличием.

Во избежание предпочтительного роста металла на не закрытых образцом опала частях катода рационально использовать электроды, совпадающие по форме и размеру с обрабатываемыми образцами. При использовании больших по площади электродов рекомендуется закрывать свободные участки на них диэлектрическим слоем.

Таким образом, технология формирования металлдиэлектрического наноконкомпозита на основе опала состоит из нескольких этапов: осаж-

дения слоев опаловой матрицы; термообработки образца; формирования на одной из его поверхностей проводящего подслоя; электрохимического внедрения материала в межглобулярные пустоты и последующего контроля (рис. 18).

### Электрохимическое внедрение в межглобулярные пустоты опаловой матрицы многокомпонентных материалов

Металлодиэлектрические объемные структуры, состоящие из двух или более ферромагнитных компонентов, с размером отдельных доменов от единиц до десятков нанометров представляют наибольший интерес при построении устройств твердотельной наноэлектроники, поскольку магнитные моменты соседних ферромагнитно упорядоченных кластеров связаны обменным взаимодействием, величина которого зависит от свойств немагнитной прослойки [2].

Перспективными материалами являются следующие:  $\text{CoPt}$ ,  $\text{Tb}_3\text{Co}$ ,  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{FeCd}$  и ряд других.

Как правило, вещества сложного состава внедряются в опаловую матрицу методом пропитки (табл. 4), но при соблюдении необходимых концентраций исходных веществ возможно электрохимическое осаждение сплавов металлов с близкими стандартными потенциалами.

Расчет концентраций исходных для осаждения сплава железа и кадмия веществ является наглядным доказательством возможности протекания такого процесса.

Для существования рассматриваемого сплава необходимо выполнение условия равенства элек-

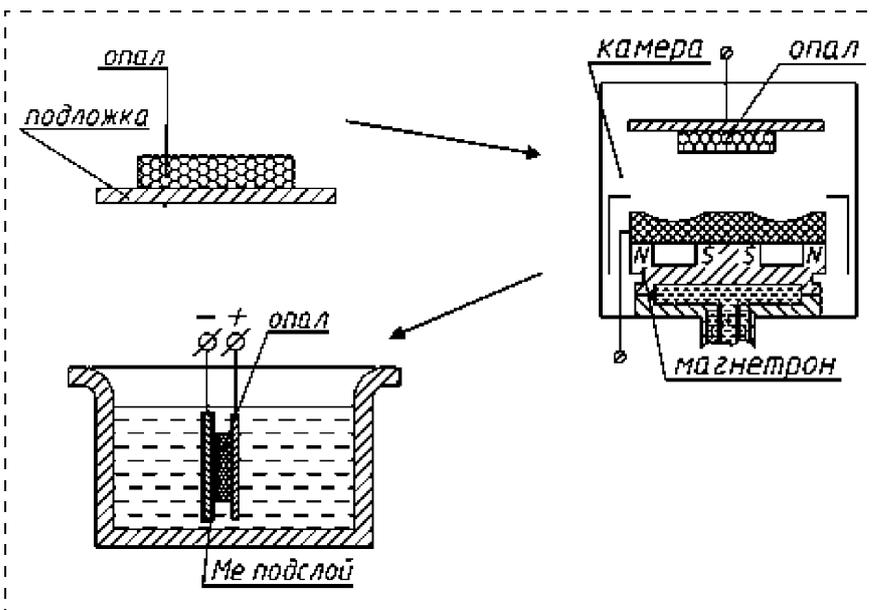


Рис. 18. Технология формирования опалового наноконкомпозита с использованием процесса электрохимического осаждения

Таблица 4

## Анализ методов внедрения материалов в поры опаловой матрицы

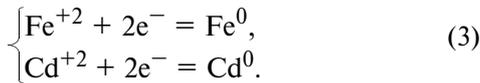
| Метод                               | Материал внедрения | Диаметр глобул опаловой матрицы | Размер сформированных наночастиц | Обнаруженные эффекты        | Источник                       |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Пропитка                            | NiZnFe             | 220                             | 16,6–46,9                        | Ф33, магнитное упорядочение | [2]                            |
|                                     | MnZnFe             |                                 |                                  |                             |                                |
|                                     | CoZnFe             |                                 |                                  |                             |                                |
|                                     | CdTe               | 250                             | 5                                | Ф33                         | Clivia M., Satoray S., Romanov |
| Cd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CoO | 220                | —                               | Эксперимент                      |                             |                                |
| CVD                                 | GaAlAs             | 600                             | 19                               |                             | [33, 34]                       |

тронных потенциалов, которые для каждого из металлов определяются из уравнения Нернста:

$$\Delta\varphi_{\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Fe}^{+2}]; \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_{\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cd}^{+2}], \quad (2)$$

где  $\varphi_i^0$  — стандартный электронный потенциал  $i$ -го металла;  $n$  — число электронов, участвующих в процессе, которое определяется по методу электронного баланса:



Учитывая сказанное, отношение концентраций металлов определяется по выражению

$$\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cd}]} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(\varphi_{\text{Cd}}^0 - \varphi_{\text{Fe}}^0)\right). \quad (4)$$

Или

$$\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Cd}]} = 48. \quad (5)$$

Роль связующего звена между железом и кадмием может выполнять роданидовый комплекс [CNS]. Его концентрация определяется с использованием константы равновесия  $K_p$  из следующей химической реакции:



$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{CSN})_2][\text{NaCl}]^2}{[\text{FeCl}_2][\text{NaCSN}]^2}; \quad (7)$$

$$[\text{Na}(\text{CSN})] = \sqrt{\frac{[\text{FeCSN}][\text{NaCl}]^2}{K_p[\text{FeCl}_2]}}. \quad (8)$$

При реализации этого процесса следует использовать графитовые или платиновые электроды.

### Экспериментальные результаты

Для проведения экспериментов использовались образцы синтетического опала, изготовленные группой М. И. Самойловича в ОАО ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ". Диаметр глобул опаловой матрицы был равен 220 нм (рис. 19). Максимум отражения в видимом диапазоне наблюдался на уровне 540 нм. Шероховатость  $R_q$  образца составляла ~35 нм. Толщина используемых образцов синтетического опала варьировалась от 1 до 4 мм.

Тонкопленочный проводящий подслои, необходимый для осаждения внедряемого материала в пустоты опаловой матрицы, формировался методами магнетронного распыления и термического испарения в вакууме (рис. 20, 21) [30]. При использовании термовакuumного метода шероховатость  $R_q$  поверхности опала со стороны пленки увеличивалась до 50...170 нм для пленок различных толщин. Магнетронное распыление приводило к выравниванию рельефа: именно пленки, нанесенные подобным образом, продемонстрировали наилучшую стойкость к воздействию электролита. Адгезия такой пленки достаточно высока (около 3–4 единиц по шкале ASTM) (рис. 22).

Фотонная запрещенная зона наноструктур "опал—тонкая пленка" сдвигалась в сторону увеличения длины волны за счет композиции явлений интерференции в тонких пленках и Брэгговской дифракции в слоях опаловой матрицы, при этом

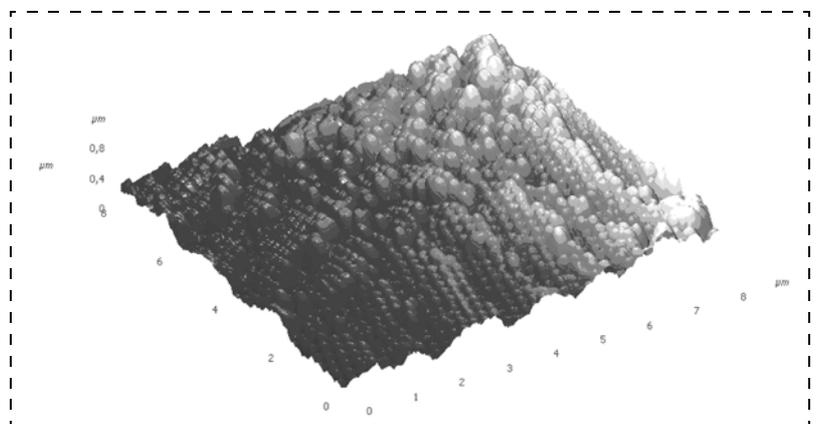


Рис. 19. Топология поверхности опаловой матрицы с диаметром глобул 220 нм

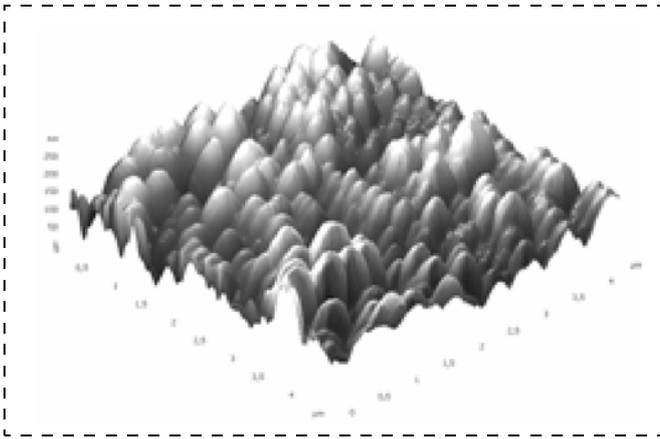


Рис. 20. Топология поверхности тонкой пленки, нанесенной на опаловую подложку методом термического испарения

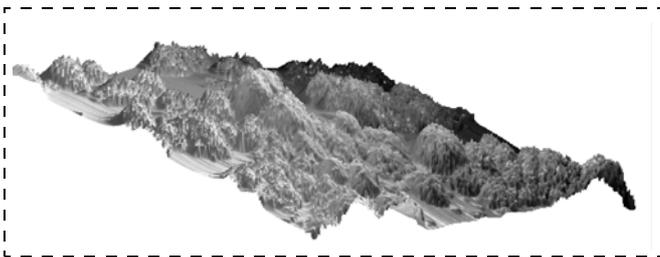


Рис. 21. Топология поверхности тонкой пленки, нанесенной на опаловую подложку методом магнетронного распыления

интенсивность отражения значительно уменьшалась (рис. 23).

Электрохимическое осаждение никеля либо меди проводилось при температуре электролита 20...25 °С, плотности тока 0,2 А/дм<sup>2</sup>, рН электролита 4,0...5,0. Поскольку скорость электрохимического осаждения составляет ~1 мкм/мин, то процесс длился 20—40 ч. Схема оснастки, использовавшейся для реализации процесса, представлена на рис. 24.

Шероховатость  $R_q$  полученных образцов составила 50...300 нм для разных участков образцов (рис. 25).

Следы материала внедрения при исследовании на металлографическом микроскопе были обнаружены на поверхностях образца, обращенных как к катоду, так и к аноду (рис. 26).

Исследования, проведенные на электронном микроскопе (рис. 27, 28), показали наличие наночастиц металла в пустотах опаловой матрицы.

В том случае, когда в качестве образца использовался синтетиче-

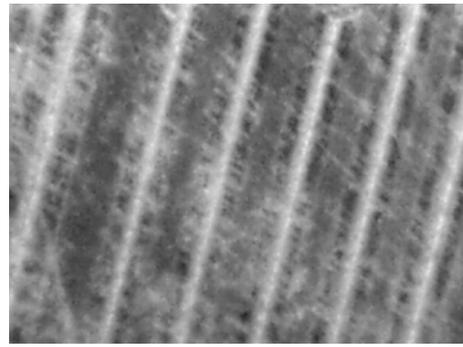


Рис. 22. Исследование адгезии тонкой пленки меди на поверхности опаловой матрицы методом Scratch-test

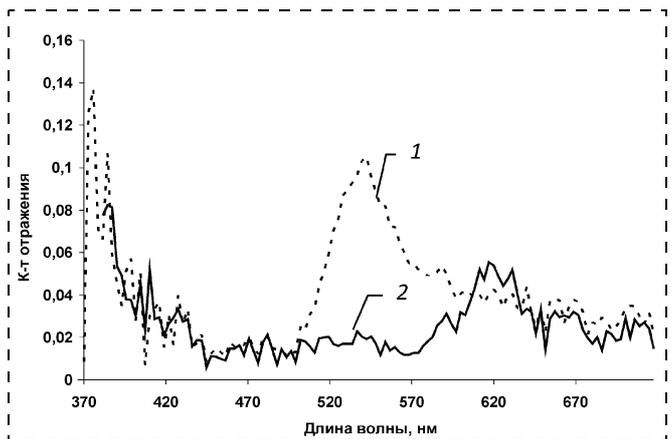


Рис. 23. Спектр отражения образцов синтетического опала (1) и опала с нанесенной на его поверхность методом термовакuumного испарения пленкой никеля (2)

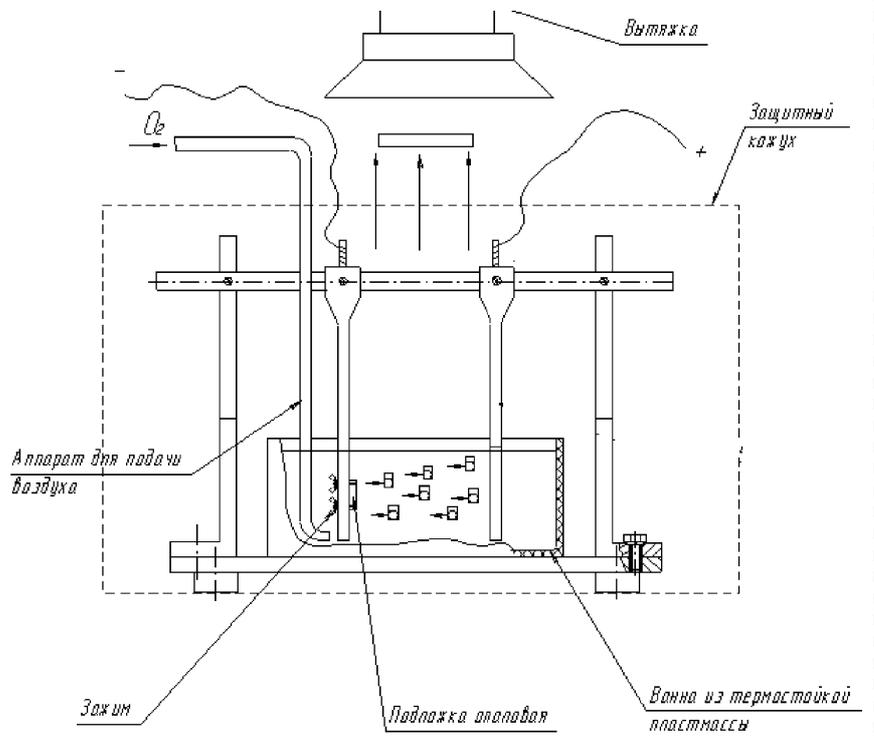


Рис. 24. Схема оснастки для электрохимического осаждения

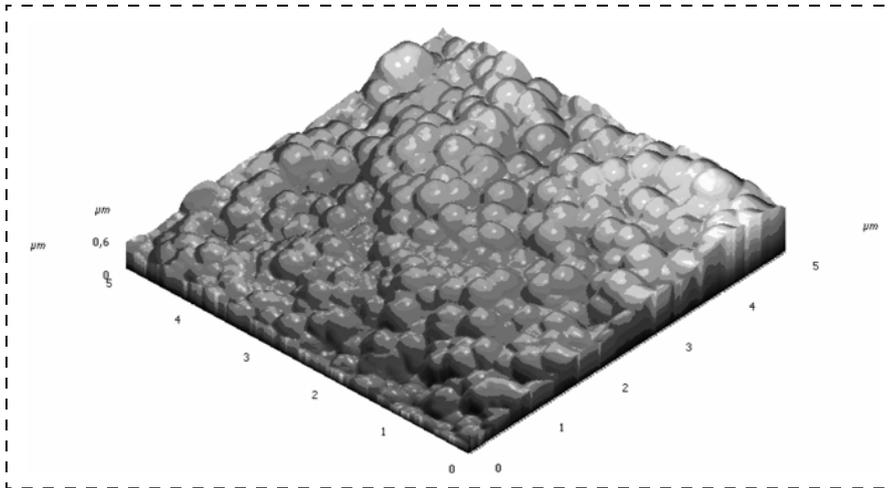


Рис. 25. Топология поверхности нанокompозита, полученного при внедрении никеля в пустоты опаловой матрицы

ский опал относительно небольшой толщины (1,0...1,5 мм), на его боковых сторонах образовывался толстый слой осаждаемого материала (рис. 29).

Исследование магнитных свойств образца с внедренным в его поры никелем проводилось посредством замера натяжения нити, к которой крепился образец при его помещении в магнитное поле. Результаты свидетельствуют о наличии ферромагнитных компонентов в составе полученного нанокompозита (рис. 30).

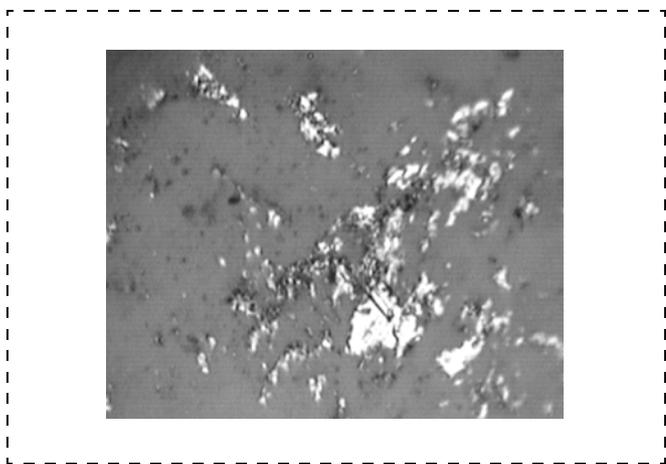


Рис. 26. Образования из никеля на поверхности опалового образца

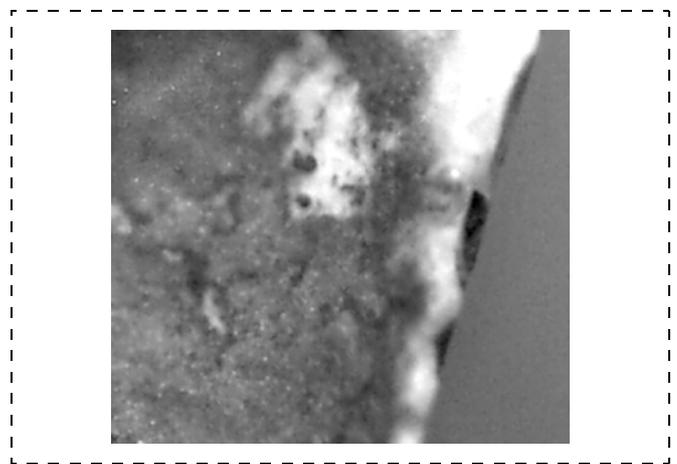


Рис. 28. Опаловая матрица на начальной стадии заполнения медью

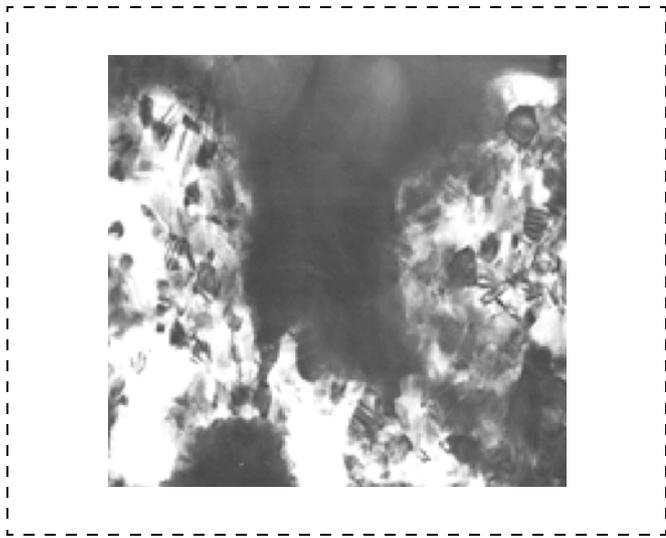


Рис. 27. Осевшие в межглобулярных пустотах частицы никеля (электронная микроскопия на просвет)

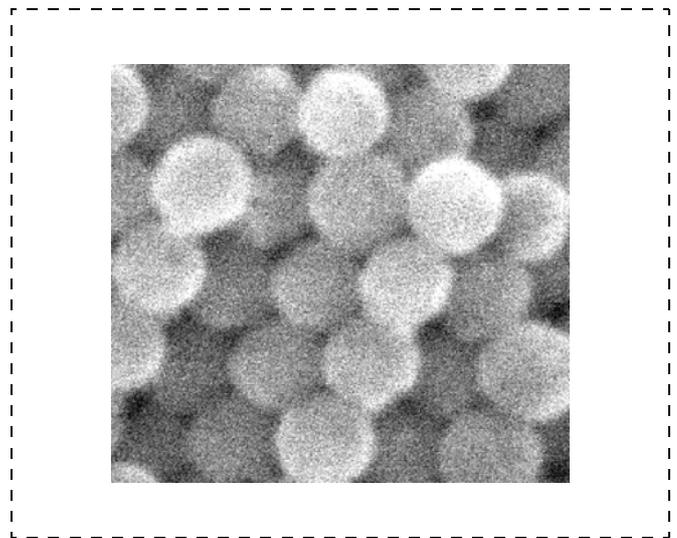


Рис. 29. Образец опала с осажденной на его поверхность медью

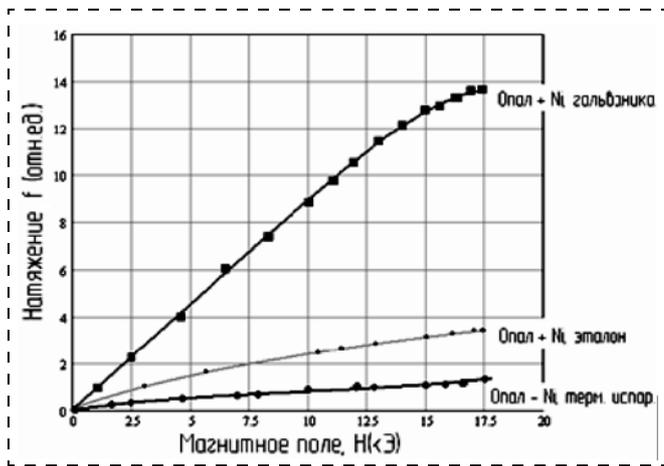


Рис. 30. Результаты исследования воздействия магнитного поля на образец опала с внедренным в его поры никелем

При осаждении материала в пустоты опаловой матрицы возможны два типа ее заполнения: островковое в виде отдельных наночастиц и сетевое. Соответственно, будут различаться электрические и емкостные свойства таких образцов. Характер заполнения пустот определяется параметрами процесса электрохимического осаждения: температурой, взаиморасположением электродов и образца (см. рис. 16) и, в первую очередь, временем. На рис. 31 представлены результаты исследования электрической емкости образцов, у которых

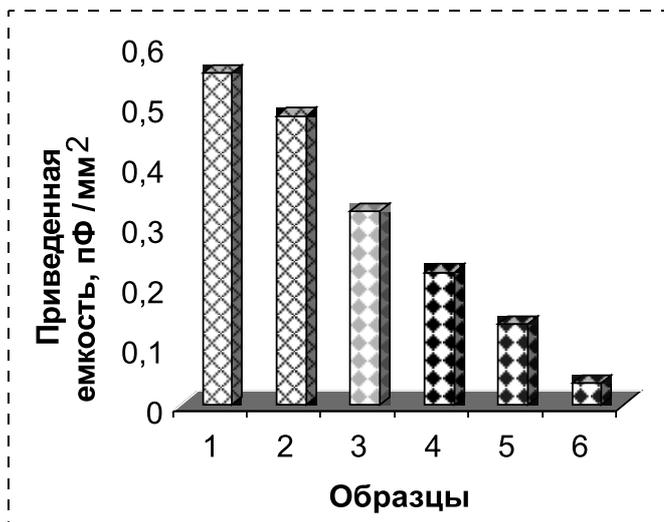


Рис. 31. Изменение электрической емкости образцов опала при внедрении в его пустоты никеля:

образец 1 — исходный опал; образец 2 — опал с нанесенным подслоем; образец 3 — опал, выдержанный в гальванической ванне в течение 6 ч и подвергнутый последующей сушке; образец 4 — опал, подвергнутый электрохимической обработке, подслоем при которой являлась прижатая к поверхности образца алюминиевая фольга; образцы 5, 6 — опаловые матрицы, подвергнутые электрохимической обработке с различными режимами

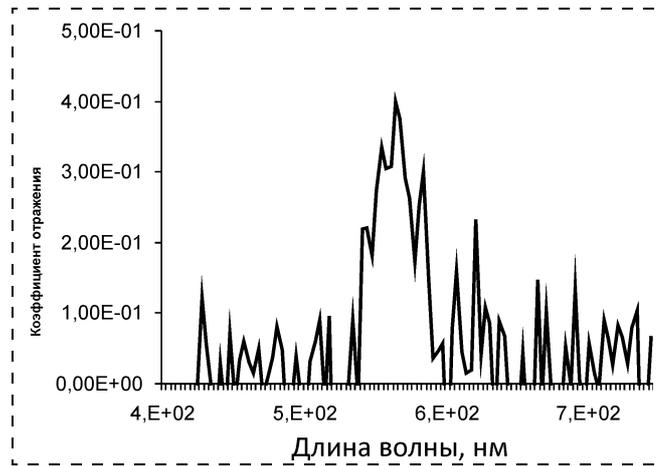


Рис. 32. Спектр отражения опаловой матрицы на начальном этапе внедрения в ее пустоты меди, смещение ФЗЗ по сравнению с исходным образцом составило 25 нм

внедрение никеля осуществлялось по различным схемам (см. рис. 17) и с различными режимами.

Длительное пребывание образца в электролите приводит к исчезновению фотонной запрещенной зоны. Сохранить ее удастся либо при использовании электролита с рН, близким к нейтральному, либо при нанесении защитного графитового слоя на поверхности, соприкасающиеся с электродами (рис. 32). Положение максимума отражения смещается в сторону больших длин волн по сравнению с исходным образцом. Причем поскольку эффект наблюдается и на поверхности, контактировавшей с катодом, и на поверхности, контактировавшей с анодом, факт смещения ФЗЗ нельзя связывать с интерференционными явлениями в проводящей и графитовой пленках. Тем более, что эти слои разрушаются при отделении образца от электродов по завершении процесса электрохимического осаждения. Следовательно, причиной эффекта является внедрение материала в пустоты опаловой матрицы. Однако заполнение достаточно массивных (толщиной больше 2 мм) образцов связано с многодневным пребыванием опала в электролите, что не может не привести к уменьшению эффекта.

Проблемой явилось наличие большого количества примесей в полученной структуре, выявленное при рентгенографическом исследовании образцов. Их появление можно связать, во-первых, с внесением посторонних материалов при осаждении пленки на поверхность образца, во-вторых, с наличием примесей в электролите, в-третьих, с повышенной его кислотностью, в-четвертых, с недостаточной тщательной очисткой образца перед обработкой.

## Заключение

Электрохимическое осаждение является одним из наиболее перспективных методов создания металлodieлектрических нанокompозитов на основе опаловой матрицы. Причем его применение за счет варьирования режимами позволяет формировать в пустотах как отдельные наночастицы, так и включения сетевого вида, которые могут использоваться для изготовления инверсных структур. Соответственно, такие нанокompозиты могут демонстрировать разнообразные эффекты: ферромагнитное упорядочение, вращение плоскости поляризации и изменение интенсивности отражения в магнитном поле. Достоинством метода является также принципиальная возможность внедрения в межглобулярные пустоты многокомпонентных материалов, которые представляют особенный интерес для использования в устройствах твердотельной наноэлектроники.

## Список литературы

1. **Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Гурьянов А. В., Цветков М. Ю.** Исследование свойств и перспективы применения трехмерных нанокompозитов на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема // *Материалы X Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России"*. М.: Изд. ОАО ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ", 2003. С. 196—235.
2. **Самойлович М. И., Белянин А. Ф.** и др. Металломагнитные диэлектрические нанокompозиты на основе опаловых матриц // *Материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России"*. М.: Изд. ОАО ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ", 2006. С. 32—40.
3. **US Patent 007 085038-B1** Aug. 1 2006. Herbert Thomas Etheridge et al. Apparatus Having a Photonic crystal. 14 с.
4. **Scholz S., Hess O., Rühle R.** // *Optics express* 28. 6 July 1998. Vol. 3. N 1.
5. **Кандаурова Г. С.** Хаос, порядок и красота в мире магнитных доменов // *Проблемы образования, науки и культуры*. 1997. № 5. Вып. 2. Университет и школа.
6. **Fleming J. G., Shawn-Yu Lin.** Three dimensional photonic crystal with a stop band from 1.35  $\mu\text{m}$  to 1.95  $\mu\text{m}$  // *Optics Letters*. Jan 1999. Vol. 24. N 1. P. 49—51.
7. **Feiertag G.** et al. Fabrication of Photonic Crystals by Deep X-Ray Lithography // *Appl. Phys. Lett.* Sep 1997. 71. P. 1441—1443.
8. **Dinsmore A. D., Crocker J. C., Yodh A. G.** *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 1998. 3. 5.
9. **Liu R. X., Dong P., Chen S. L.** // *Chem. Lett.* 2005. 34. 548.
10. **Xu Y., Schneider G.** // *Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems*, 2004. N 3. 168.
11. **Chen X., Sun Z. Q., Chen Z. M.** et al. // *Chinese Sci. Bull.* 2005. 50. P. 765.
12. **Medebach M., Palberg T.** // *J. Chem. Phys.* 2003. 119. P. 3360.
13. **Huang W. H., Cui L., Li J.** et al. *Colloid Polym. Sci.* 2006. 284. P. 366.
14. **Norris D., Vlasov Y.** // *Adv. Mat.* 2001. 13. 371.
15. **Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G.** // *Science*. 1995. 270. P. 1335.
16. **Zakhidov A. A.** et al. // *Synthetic Metals*. 2001. 116. P. 419—426.
17. **Holland B. T., Blanford C. F., Stein A.** // *Science*. 1998. 281. 538.
18. **Braun P. V., Wiltzius P.** // *Adv. Mater.* 2001. 13. 482.
19. **Braun P. V., Wiltzius P.** // *Nature*. 1999. 402. 603.
20. **Sumida T., Wada Y., Kitamura T., Yanagida S.** // *Chem. Lett.* 2001. 38.
21. **Jiang P., Cizeron J., Bertone J. F., Colvin V. L.** // *Chem. J. Am. Soc.* 1999. 121. 7957.
22. **Velev O. D., Tessier P. M., Lenhoff A. M., Kaler E. W.** // *Nature*. 1999. 401. 548.
23. **Yan H., Blanford C. F., Holland B. T., Parent M., Smyrl W. H., Stein A.** // *Adv. Mater.* 1999. 11. 1003.
24. **Yates H. M., Pemble M. E., Blanco A., Miguez H., López C., Meseguer F.** Growth of Tin Oxide in Opal // *Chem. Vap. Deposition* 2000. 6. N 6. P. 283—285.
25. **Rugge A., Becker J. S., Gordon R. G., Tolbert S. H.** // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. N 9. P. 1294.—1299.
26. **Van Vugt L. K.** // *Chem. Commun.* 2002. P. 2054—2055.
27. **Juarez B. H., Garcia P. D., Golmayo D., Blanco A., López C.** // *Adv. Mater.* 2005. 17. P. 2761—2765.
28. **Juarez B. H., Lopez C.** Formation of Zinc Inverted Opals on Indium Tin Oxide and Silicon Substrates by Electrochemical Deposition // *J. Phys. Chem. B.* 2004. 108. 16708—16712.
29. **Deutsch M., Vlasov Y. A., Norris D. J.** // *Adv. Mater.* 2000. 12. N 16. August 16.
30. **Rugge A., Becker J. S., Gordon R. G., Tolbert S. H.** // *J. Phys. Chem. B.* Vol. 109. 2005. N 9. 3765.
31. **Jiang P., Bertone J. F., Hwang K. S., Colvin V. L.** // *Chem. Mater.* 1999. 11. 2132.
32. **Wijnhoven J. E. G. J., Zevenhuizen S. J. M., Hendriks M. A., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J., Vos W. L.** Electrochemical Assembly of Ordered Macropores in Gold. *Adv. Mater.* 2000. 12. N 12. P. 888—890.
33. **Blanco A., Chomski E., Grachtak S., Ibisate M., John S.** etc. // *Nature*. 2000. 405. 437.
34. **Chomski E., Ozin G. A.** // *Adv. Mater.* 2000. 12. 1071.
35. **Панфилов Ю. В., Моисеев К. М.** Формирование углеродных наноструктур для эмиссионной электроники на вакуумном универсальном посту // *Материалы XII Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России"*. М.: Изд. ОАО ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ", 2005. С. 493—497.
36. **Панфилов Ю. В., Булыгина Е. В.** Формирование наноструктур на поверхности и в объеме опаловых матриц // *Материалы конф. "Нанотехнологии — производству — 2005"*. Фрязино, 2005. С. 93—95.

Н. А. Зайцев, д-р техн. наук, проф.,  
Ю. М. Пастухова,  
ОАО "НИИМЭ и Микрон"

## МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

*Исследованы эмиссионные свойства сегнетоэлектрика для использования его в качестве холодного катода эмиссионных приборов. Описана математическая модель определения энергии, необходимой для эффекта эмиссии из сегнетоэлектрика.*

В настоящее время в целях создания эмиссионных приборов с высокой плотностью тока проводят поиск катодных материалов.

Открытие ферроэлектрического материала как катода с высокой эмиссией электронов состоялось в 1987 г. [1]. Было показано, что плотность тока холодной эмиссии электронов может достигать  $100 \text{ А/см}^2$  [2]. В качестве материала катода используется керамика состава свинец—лантан—цирконат—титанат (PLZT) или свинец—цирконат—титанат (PZT). При толщине пленки PZT  $\sim 1 \text{ мкм}$  напряжение, при котором осуществляется эмиссия электронов, составляет  $10...40 \text{ В}$  [3].

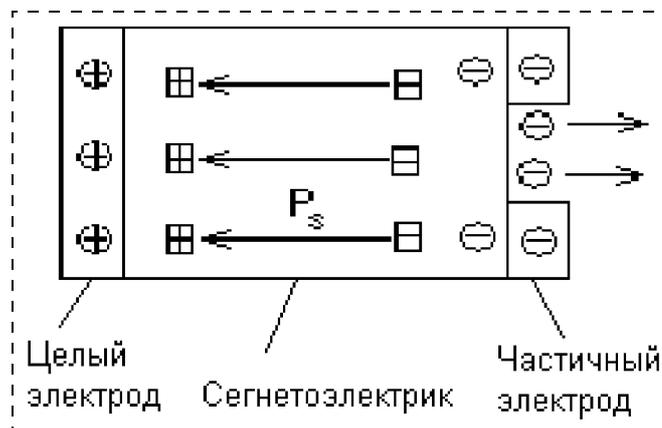
В качестве материала холодного катода используются пленки PZT, лежащие в морфотропной области фазовой диаграммы, со структурой тетрагональных и ромбоэдрических кристаллитов.

Основная причина эмиссии электронов заключается в том, что на границах раздела кристаллитов существуют поверхностные состояния акцепторного типа [4]. Это приводит к распределению электронов в объеме кристаллитов и сопровождается образованием сильных электрических полей. Другая причина связана с избыточной концентрацией свинца на границах раздела.

В процессе синтеза пленок PZT на границах раздела кристаллитов [4], а также на границе раздела металл—PZT наблюдается повышенная концентрация свинца [5]. Как полагают исследователи [6], это приводит к образованию в пленке сегнетоэлектрика большого встроенного поля значением  $30...40 \text{ кВ/см}$ . Это может быть связано с захватом электронов на ловушках, либо наличием дипольных образований и слабо подвижных заряженных дефектов.

Образование встроенного электрического поля приводит к самополяризации пленок PZT [5].

В случае избытка свинца в пленках PZT основными носителями заряда являются электроны, появление которых обусловлено вакансиями по ки-



Схематичное представление эмиссии электронов с поверхности сегнетоэлектрика

слороду. Наличие избыточного свинца на нижней границе сегнетоэлектрической пленки приводит к ее зарядке электронами.

Для поддержания постоянного уровня эмиссии необходимо периодическое включение электрического поля разной полярности. В результате переполяризации, в случае "тянущего" электрического поля, с открытой поверхности сегнетоэлектрика будет происходить эмиссия электронов (см. рисунок).

Для организации процесса эмиссии электронов с поверхности сегнетоэлектрика необходимо, чтобы время переполяризационного импульса было меньше времени перестройки межзеренных границ. В противном случае изменяется условие эмиссии.

При подаче внешнего электрического поля электроны будут накапливаться на границе сегнетоэлектрик—металл. Одновременно происходит поляризация диэлектрика и поляризационное поле ограничивает эмиссию электронов к границе раздела. Для того, чтобы обеспечить постоянный приток электронов необходимой концентрации в приповерхностный слой сегнетоэлектрика, необходимо осуществлять переполяризацию диэлектрика. Однако чтобы электрон покинул поверхность сегнетоэлектрика, ему нужно из потенциальной ямы на границе металл—PZT перейти в свободное состояние. Для этого необходимо организовать "тянущее" поле, которое приводит электрон в свободное состояние. Сила этого поля должна преодолеть энергию фазового скачка на границе вещество—вакуум.

Рассмотрим более подробно поведение электронов в структуре твердого тела. В общем случае энергия удаления электрона из вещества в вакуум  $E_v$  определяется энергией отрыва электрона из поляризационной среды  $E_{п}$ , образовавшейся сразу после удаления электрона от атома вещества и

энергией фазового скачка  $E_{\text{ф}}$  на границе вещество—вакуум. Энергия  $E_{\text{п}}$  называется энергией поляризации и определяется как

$$E_{\text{п}} = \frac{q_1 q_2 (1 - 1/\varepsilon^*(l))}{2l}, \quad (1)$$

где  $l$  — расстояние между заряженными частицами;  $q_1, q_2$  — заряженные частицы.

В этом случае диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon$  зависит от расстояния между заряженными частицами  $l$ , поэтому надо говорить об эффективном ее значении  $\varepsilon^*$ . Энергия ионизации атома в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  будет отличаться от энергии поляризации в вакууме на значение  $E_{\text{п}}$ .

Для веществ с частично ионной связью выход на поверхность ионов одного знака способствует увеличению  $E_{\text{ф}}$ , однако при этом резко увеличивается поверхностная энергия, которая ограничивает рост  $E_{\text{ф}}$ . Компромисс в данном случае достигается за счет того, что поверхностный слой вещества состоит в основном из ионов различных знаков, либо происходит структурная перестройка приповерхностной области диэлектрика.

Рассмотрим перенос электрона в полярной среде. Для того чтобы изменить энергию электрона в полярной среде, необходимо изменить конфигурацию (структуру) этой среды. Поэтому перенос электрона можно осуществлять в три этапа [7].

1. Предварительная поляризация среды, которая сдвигает энергетический уровень от  $E_{\text{ок}}$  к некоторому (неопределенному)  $E$ . Для того чтобы это осуществить, необходимо затратить энергию

$$\Delta E_p = \gamma^2 \lambda, \quad (2)$$

где  $\Delta E_p$  — энергия уровня в полярной среде;  $\gamma$  — вектор поляризации;  $\lambda$  — энергия перестройки полярной среды,

$$\lambda = (e^2/8\pi\varepsilon_0\alpha)(\chi_{\text{оп}}^{-1} - \chi_s^{-1}), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — радиус атома;  $\chi_{\text{оп}}^{-1}, \chi_s^{-1}$  — оптическая и статическая проницаемости среды соответственно;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

2. В результате структурной перестройки происходит изменение энергии электрона, сопровождающееся его выходом из твердого тела на поверхность. В результате высвобождается энергия

$$E' = E_{\text{св}} - E,$$

где  $E_{\text{св}}$  — энергия дна зоны проводимости на поверхности.

3. В результате второго этапа происходит изменение заряда атома (иона), что приводит к релаксации неравновесной структуры, к ее новому состоянию. При этой перестройке выделяется энергия

$$E'' = (1 - \gamma_j)^2 \lambda. \quad (4)$$

Суммируя три этапа, можно констатировать, что полное изменение энергии  $\Delta$ , необходимое для переноса электрона на поверхностный центр, можно записать следующим образом:

$$\Delta = \gamma_i^2 \lambda - (1 - \gamma_j)^2 \lambda + E - E_{\text{св}}. \quad (5)$$

Рассмотрим более подробно второй этап. Скорость изменения концентрации электронов  $n_t$  на поверхностных состояниях за счет перестройки поляризационной среды

$$\frac{dn_t}{dt} = K_{\text{п}}[n_s(N_t - n_t) - n_t n_i]. \quad (6)$$

Здесь первый справа член уравнения описывает скорость переноса электронов на поверхностные состояния, а второй — скорость инжекции электронов,  $n_t$  — концентрация электронов на поверхностных состояниях;  $N_t$  — плотность поверхностных состояний;  $n_i$  — постоянная скорость возбуждения электронов;  $K_{\text{п}}$  — постоянная скорость захвата электронов на поверхностных состояниях;  $n_s$  — концентрация электронов в зоне проводимости на поверхности,

$$n_s = N_e \exp[-(E_{\text{св}} - E_F)/kT], \quad (7)$$

где  $N_e$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости;  $E_F$  — энергия уровня Ферми;

$$E_{\text{св}} = E_c + eV_s, \quad (8)$$

где  $V_s$  — значение изгиба энергетических зон на поверхности;  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости в объеме;

$$n_i = N_e \exp[-(E_{\text{св}} - E_t)/kT], \quad (9)$$

где  $E_t$  — энергетический уровень в запрещенной зоне.

Структура реальной пленки сегнетоэлектрика состоит из зерен. Примем, что границы зерен, где отсутствует сопряжение, состоят из дислокаций. Полная энергия  $E$ , обусловленная атомным несоответствием (разориентацией зерен, угол разориентации  $\theta$ ) и дезориентацией, определяется [8], как

$$E = E_0 \theta \ln(1/\theta) + E_0 \theta A, \quad (10)$$

где  $E_0 = b\sigma_0/2$  — энергия на одну дислокацию;  $b$  — вектор Бюргерса;  $\sigma_0$  — напряжение сдвига;

$$A = \frac{2}{b\sigma_0(E_I - E_{II})} + 1 + \ln\left(\frac{b}{2\pi r_e}\right), \quad (11)$$

где  $r_e$  — радиус ядра дислокации;  $E_I$  — энергия вблизи дислокационной плоскости;  $E_{II}$  — энергия на расстоянии, меньшем, чем до соседней дислокации.

Исходя из энергии границ зерен, можно определить число дислокаций, из которых эта граница состоит. Примем, что плотность поверхностных

состояний равна или больше плотности дислокаций. Тогда

$$N_f = \theta \ln(1/\theta) + \theta A. \quad (12)$$

### Заключение

Решая совместно уравнения (6) и (12), можно определить концентрацию электронов, которые удаляются с поверхности сегнетоэлектрика. Эта концентрация зависит от плотности поверхностных состояний и разориентации зерен сегнетоэлектрика. В общем случае это приводит к увеличению плотности тока холодной эмиссии электронов, что и объясняет экспериментальные результаты, изложенные в начале статьи.

### Список литературы

1. **Cha-Mei Tag.** Microelectronic applications for RF sources and accelerators. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.

2. **Angadi M., Auciello O., Kraus A. R., Gundel H. W.** The role of electric material and polarization fatigue on electron emission from ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  cathode // Applied Physics Letters. 2000. V77. 17. P. 2659—2661.

3. **Stolichnov A. K., Tagansen E. L., Colla N., Setter N.** Cold-field-emission test of the fatigued state of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  films // Applied Physics Letters. 1998. V. 73. 10. P. 1361—1363.

4. **Павлов А. Н., Раевский И. П., Сахменко В. П.** Эмиссия электронов при импульсной реполяризации сегнетоэлектрика // Техническая физика. 1999. Т. 69. 67. С. 49—52.

5. **Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Тараканов Е. А., Шапльгина Т. А., Афанасьев В. П., Панкрашкин А. В.** Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата—титаната свинца // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. 4. С. 739—746.

6. **Гориш А. В., Дузкевич В. П., Купрянов М. Ф., Панич А. Е., Турик А. В.** Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1. Физика сегнетоэлектрической керамики. М.: Изд. предприятие редакции журнала "Радиотехника", 1999. 368 с.

7. **Моррисон С.** Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.

8. **Матаре Г.** Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 464 с.

УДК 621.38

**Т. Б. Теплова**, канд. техн. наук,  
Московский государственный горный  
университет

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАБОТКИ ХРУПКИХ ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В РЕЖИМЕ КВАЗИПЛАСТИЧНОСТИ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КАЧЕСТВА ОБРАБАТЫВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Установлено, что при поверхностной обработке хрупких твердых кристаллических материалов, используемых для изготовления подложек в электронной технике, могут проявляться квазипластичные свойства поверхностного слоя такого материала. Обработанный в режиме квазипластичности материал имеет нанометровую шероховатость ( $R_a = 2...10$  нм) и малодефектный приповерхностный слой. Шлифование в режиме квазипластичности не вносит дополнительных дефектов в обрабатываемый материал в процессе обработки. Классификация энергетических уровней состояния поверхностного слоя материалов при механическом воздействии позволяет определить место квазипластичности в ряду состояний поверхностного слоя хрупкого твердого кристаллического материала или минерала при механическом воздействии. При определенном подборе технологических параметров поверхности хрупких твердых кристаллических материалов и минералов можно их обрабатывать в режиме квазипластичности, не переходя в зону хрупкого разрушения.*

### Введение

Твердые хрупкие кристаллические материалы, в том числе минералы (алмаз, лейкосапфир), находят все большее применение в различных отраслях промышленности, в частности, при реализации процессов нанотехнологии в микроэлектронике. Полупроводниковые микросхемы на лейкосапфировых подложках изготавливаются по эпитаксиально-планарной и диффузионно-планарной технологиям. В первом случае они реализуются на базе эпитаксиальных слоев, полученных на подложках, выполняющих роль механического носителя, во втором случае диффузия легирующих примесей осуществляется непосредственно в приповерхностную область подложек на заданную глубину. Качество поверхностного слоя подложек существенно влияет на структурное совершенство эпитаксиального слоя. Дислокации и дефекты поверхностного слоя формируются от подложки и наследуют ее отрицательные свойства, ухудшая эксплуатационные свойства микросхем. В таких условиях при поверхностной обработке хрупких твердых кристаллических материалов на первый план выходит недопустимость возникновения сколов, трещин, микродефектов и дислокаций в основной массе материала.

Традиционными способами обработки лейкосапфира являются шлифование свободным и связанным абразивом и полирование. При такой обработке после этапа алмазного шлифования получают заго-

товки с шероховатостью 200 нм и нарушенным приповерхностным слоем. До необходимой шероховатости заготовки доводят полированием в агрессивных средах, но и тогда не всегда удается получить ненарушенный приповерхностный слой. Практикой установлено, что чем выше размерная и геометрическая точность обработки, тем выше процент выхода годных полупроводниковых приборов с каждой стороны обработанной пластины. Перспективным способом механической обработки твердых кристаллических материалов и минералов является шлифование в режиме квазипластичности [1].

### Классификация энергетических уровней состояния поверхностного слоя минералов при механическом воздействии

Теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что в определенных условиях при механическом воздействии хрупкие твердые кристаллические материалы проявляют пластичные свойства.

Режим квазипластичной поверхностной обработки хрупких твердых минералов и материалов можно обеспечить при специальном подборе таких параметров, как усилие прижима и скорость движения инструмента параллельно поверхности, подвергаемой механическому воздействию. При определенных значениях контактных напряжений возникает напряженно-деформируемое состояние в поверхностном слое, которое отличается от энергии, необходимой для хрупкого разрушения. При снижении контактных напряжений значение энергии упругой деформации может быть недостаточным для проявления пластичных свойств хрупких кристаллов, обусловленных движением межблочных границ и дислокаций, если указанные напряжения меньше предела Пайерлса ( $\tau_{\text{п}}$ ), соответствующего началу движения дислокаций [2]. Поэтому режим квазипластичного разрушения должен лежать в диапазоне энергий, превышающих упругую энергию, соответствующую пределу Пайерлса, с одной стороны, и быть меньше значения упругой энергии, соответствующей напряжениям хрупкого разрушения. С учетом вышеизложенного сформирована классификация энергетического воздействия, позволяющая распределять эффекты, возникающие в поверхностном слое твердого, хрупкого материала при механическом воздействии (см. таблицу). Сравнение значений минимально и максимально допустимых энергий воздействия показывает, что значение энергии воздействия, соответствующее началу пластических деформаций в твердых минералах, почти на пять порядков мень-

### Классификация энергетических уровней состояния поверхностного слоя хрупких твердых кристаллических материалов при механическом воздействии

| Состояния поверхностного слоя твердого минерала при механическом воздействии | Диапазон удельной энергии упругой деформации $W$ , Дж · м <sup>-3</sup>   |
|--|---|
| При механической обработке хрупкое разрушение                                | $W < \frac{\sigma_{\text{p}}^2}{2E}$ , где $E$ — модуль упругости, Па; $\sigma_{\text{p}}$ — предел прочности на растяжение, Па |
| Квазипластичность  | $\frac{\tau_{\text{п}}^2}{2E} < W < \frac{\sigma_{\text{p}}^2}{2E}$ , где $\tau_{\text{п}}$ — предел Пайерлса, Па               |
| Упругое деформирование материала   | $W < \frac{\tau_{\text{п}}^2}{2E}$  |

ше, чем энергия воздействия, необходимая для хрупкого разрушения [3].

При определении параметров процесса шлифования поверхностного слоя в режиме квазипластичности следует учитывать шероховатость рельефа, поскольку в результате воздействия инструмента в поверхностном слое возникают циклические напряжения, которые могут вызвать разрушения усталостного характера [4].

### Перспективы поверхностной обработки твердых хрупких кристаллических материалов в режиме квазипластичности

Способ размерно-регулируемого микрошлифования твердых хрупких кристаллических материалов в режиме квазипластичности позволяет получить обработанные поверхности с шероховатостью 2...10 нм. Последнее делает перспективным применение этого способа в микроэлектронике для поверхностной обработки подложек из твердых хрупких материалов (например, лейкосапфира), поскольку сокращает время полирования обработанной заготовки в агрессивных средах, а иногда позволяет отказаться от этапа полирования [5]. Для указанных целей актуальным является выбор таких режимов шлифования, при которых в процессе обработки не вносятся дополнительные дефекты как в поверхностном, так и в приповерхностном слоях, поскольку любые дополнительные нарушения сказываются в качестве изготовленных подложек и могут привести к отказам приборов, изготовленных на их основе.

Современные требования микроэлектроники, медицины, оптического приборостроения диктуют необходимость изготовления изделий большими партиями со стабильной повторяемостью выходных параметров. Способ является перспективным для

автоматизации процесса шлифования, поскольку имеет возможности осуществления технологической диагностики различными аппаратными средствами, дополнительного контроля качества обрабатываемых изделий и возможностью осуществления групповой обработки изделий из твердых хрупких кристаллических материалов для микроэлектроники.

#### Список литературы

1. **Коньшин А. С., Сильченко О. Б., Сноу Б. Д.** Способ микрошлифования твердоструктурных материалов и уст-

ройство для его реализации. Патент РФ № 2165837 от 27.04.2001 г.

2. **Судзуки Т., Есиага Х., Такеути С.** Динамика дислокаций и пластичность. М.: Мир, 1989. 284 с.

3. **Теплова Т. Б.** Анализ энергетических и силовых параметров процесса усталостного разрушения поверхностного слоя твердых минералов при механическом воздействии // ГИАБ. 2008. № 8. С. 91—98.

4. **Работнов Ю. Н.** Сопротивление материалов. Л.: Наука, 1962. 455 с.

5. **Теплова Т. Б.** Перспективы технологии размерно-регулируемой обработки твердых высокопрочных минералов // ГИАБ. 2005. № 1. С. 90—94.

## ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

УДК 621.382.049.077.001.576(06)

**А. Г. Алексенко**, д-р техн. наук, проф.,  
**Н. Н. Балан**,  
Московский энергетический институт  
(технический университет);  
**Ю. А. Волков**, канд. физ.-мат. наук,  
Институт прикладной математики  
им. М. В. Келдыша

### О ДИНАМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ УПРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЭМС- УСТРОЙСТВ В ПРИСУТСТВИИ ЭФФЕКТА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО СХЛОПЫВАНИЯ

*Целью работы является построение математической модели динамического поведения упругих элементов МЭМС-устройств, управляемых электрическим полем с учетом влияния эффекта электростатического схлопывания (pull-in). Рассмотрен одномерный упругий элемент диафрагменного типа, обладающий жесткостью на изгиб. Решено линеаризованное уравнение равновесия и проведено сравнение с численным решением нелинейного уравнения равновесия в вязком пределе. Исследовано динамическое поведение упругого элемента с управлением электрическим полем при наличии волн изгиба.*

#### Введение

Микро- и нанoeлектромеханические системы (МЭМС и НЭМС) с упругими подвижными элементами диафрагменного типа, управляемыми электрическим полем, имеют весьма широкое распространение. Такого рода устройства используются в микронасосах, акустических датчиках, датчиках давления [1, 2], дискретных СВЧ фазовращателях [10, 11], а также в датчиках на основе

туннельного эффекта [7, 8]. В связи с непрерывным совершенствованием как самих микроэлектромеханических элементов и технологии их изготовления, так и технических средств, в которых они находят свое применение, задача моделирования элементов МЭМС является постоянно актуальной.

Так, например, в последних моделях АФАР (активные фазированные антенные решетки), работающих в диапазоне СВЧ, зачастую используется новый класс фазовращателей, основанных на МЭМС-переключателях [10, 11], выполняющих роль конденсаторов с управляемой емкостью (рис. 1). По значению фактора коммутационного качества (равного отношению фазового сдвига к потерям), который может иметь в данном случае значение порядка  $10^6$  и более, они превосходят все другие известные типы СВЧ ключей. Это обуслов-

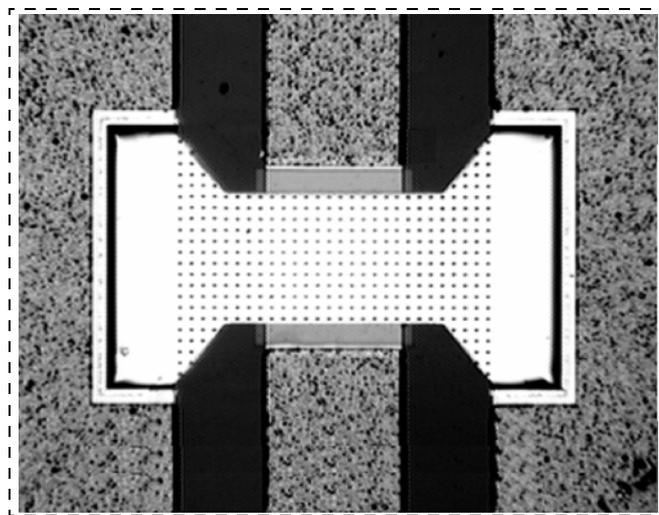


Рис. 1. Элемент микроэлектромеханического СВЧ фазовращателя

лено большим диапазоном изменения емкости (в 50—100 раз), а также малыми потерями в диэлектрике ( $\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-3}$ , где  $\delta$  — угол потерь). Другим преимуществом является пренебрежимо малое потребление мощности по цепям управления. Малые размеры позволяют обеспечить работоспособность таких ключей на частотах вплоть до 100 ГГц.

Управление движением упругого элемента осуществляется посредством приложения между упругим элементом (подвижным электродом) и неподвижным электродом разности электрических потенциалов. Используется тот факт, что на поверхность заряженного проводника действует сила "отрицательного давления", направленная по внешней нормали к поверхности электрода и равная плотности энергии поля [3]. При подаче постоянного управляющего напряжения на эти два электрода подвижный упругий элемент притягивается на некоторое расстояние к нижнему электроду (в частности, может быть прижат к тонкому диэлектрическому слою, нанесенному на нижний электрод). При этом емкость ключа изменяется. Таким образом, два состояния ключа соответствуют двум значениям емкости.

Конечно, ключи подобного типа не лишены недостатков, важнейшим из которых является низкое быстродействие (порядка 10 нс), определяемое, прежде всего, переходными процессами, происходящими во время переключения.

Другое применение подобного принципа управления движением упругого подвижного элемента относительно "иглы"-эмиттера в туннельном сенсоре описано в работах [7, 8]. В данном случае этим способом достигается возможность реализации петли обратной связи, поддерживающей постоянный уровень туннельного тока между подвижным электродом и электродом-"иглой".

Основной задачей при моделировании подобных устройств является определение равновесного прогиба диафрагмы под действием давления электрического поля. В работе [4] эта задача была сведена к нелинейному дифференциальному уравнению, описывающему прогиб сильно растянутой мембраны под действием возрастающей нагрузки. В работах [5—7] отмечается, что расширение диапазона хода подвижного электрода на всю ширину межэлектродного зазора невозможно вследствие влияния так называемого эффекта электростатического схлопывания (pull-in-эффект). Неустойчивость равновесного решения интерпретируется как бифуркация решения нелинейного дифференциального уравнения равновесия упругого элемента. Ключевую роль здесь играет значение параметра  $\alpha = F/aT$ , дающего соотношение электрических и

упругих сил, действующих на подвижный электрод [5, 7]. Здесь  $F$  — сила, действующая на подвижный упругий элемент со стороны электрического поля;  $T$  — характерное значение натяжения мембраны;  $a$  — зазор между электродами в отсутствие поля. При достижении параметром  $\alpha$  некоторого критического значения  $\alpha_{cr}$  происходит неконтролируемое схлопывание электродов [9].

Целью данной работы является построение математической модели динамического поведения управляемого электрическим полем упругого элемента диафрагменного типа с учетом изгибной жесткости. Такой подход позволит рассматривать не только задачи равновесия, но и учесть существенно нелинейный эффект стоячей волны изгиба, возникающей при включении поля, что поможет детально проанализировать переходные процессы, происходящие во время переключения микроэлектромеханических СВЧ ключей. Указанная модель вместе с вытекающими из нее следствиями может быть также использована для оптимизации параметров упругих элементов, применяемых в туннельных сенсорах. Приводятся результаты моделирования.

### Упругий элемент диафрагменного типа

Выбор математической модели поведения упругого элемента существенно зависит от отношения  $d/l$ , где  $d$  — толщина,  $l$  — размер диафрагмы. Для простоты используется модель одномерного упругого элемента ленточного типа, изображенного на рис. 1. Если  $d/l \ll 1$ , а прогиб велик по сравнению с толщиной ( $w/d \gg 1$ ), то можно пренебречь жесткостью на изгиб и рассматривать упругий элемент как мембрану. Тогда равновесный прогиб  $w(x)$  точек срединной поверхности под действием нагрузки  $P$  определяется уравнением

$$T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = -P(w), \quad (1)$$

где  $T$  — растягивающая (внешняя) сила, приходящаяся на единицу длины края мембраны и приложенная к ее краю. В интересующем нас случае электростатически управляемой мембраны, когда она одновременно является подвижным электродом, правая часть уравнения (1) имеет вид [5, 6]:

$$P(w) = \frac{p_0}{(1 - w/a)^2}, \quad p_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U^2}{2a^2}, \quad (2)$$

где  $U$  — приложенное напряжение;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость. Особенность задачи равновесия состоит в том, что нагрузка (2) сама нелинейно зависит от прогиба.

Переходя в уравнении (1) к безразмерным переменным  $x \rightarrow x/l$ ,  $w \rightarrow w/a$ , получим

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = -\frac{\alpha}{(1-w)^2}, \quad (3)$$

где единственный параметр  $\alpha$  характеризует отношение электрических и механических напряжений [7]:

$$\alpha = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U^2 l^2}{2a^3 T}. \quad (4)$$

Из вида правой части (3) следует, что нагрузка неограниченно растет с увеличением прогиба, поэтому уравнение (3) может и не иметь решения в интервале  $0 < w < 1$  при больших значениях параметра  $\alpha > \alpha_{cr}$ , где  $\alpha_{cr}$  — критическое значение. Вместе с тем, уравнение (1) не учитывает никаких эффектов, связанных с конечностью толщины диафрагмы, когда  $w/d \cong 1$ , в частности, колебания, связанные с распространением по ее поверхности волн изгиба. Для оценки вклада жесткости на изгиб введем безразмерный параметр  $\xi$ :

$$\xi = \frac{D}{l^2 T}; \quad D = \frac{Ed^3}{12(1-\mu^2)}, \quad (5)$$

где  $D$  — жесткость на изгиб;  $E$  — модуль упругости;  $\mu$  — коэффициент Пуассона материала диафрагмы.

Уравнение равновесия диафрагмы, подвергнутой сильному растяжению по краю и находящейся под действием поперечной нагрузки, имеет вид [12]

$$D \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = P(w). \quad (6)$$

Разделив обе части уравнения (6) на  $T$ , в безразмерных переменных получим

$$\xi \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\alpha}{(1-w)^2}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  и  $\xi$  определены формулами (4), (5). Здесь параметр  $\xi$  произволен и, вообще говоря, не предполагается малым. Уравнение (7) дополняется граничными условиями

$$w(x = \pm 1/2) = 0, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}(x = \pm 1/2) = 0, \quad (8)$$

которые соответствуют случаю опертого края.

### Линеаризованное уравнение равновесия

Наряду с уравнением (7) будем рассматривать уравнение с линейной правой частью. Из (2) следует, что правую часть (7) можно представить в ви-

де ряда  $P = \alpha(1 + 2w + 3w^2 + 4w^3 + \dots)$ ,  $w < 1$ . При малых значениях параметра  $\alpha$  прогиб  $w \ll 1$ , поэтому можно пренебречь членами  $w^n$ ,  $n \geq 2$  и вместо (7) рассматривать уравнение

$$\xi \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \alpha(1 + 2w). \quad (9)$$

Линеаризованное уравнение (9) имеет точное решение, которое может быть найдено следующим образом. Подставляя в однородный оператор

$$\xi \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 2\alpha w$$

решение в виде плоской волны  $w \propto \exp(ikx)$ , получим дисперсионное соотношение:

$$\xi \kappa^4 + \kappa^2 - 2\alpha = 0. \quad (10)$$

Корни дисперсионного уравнения (10) имеют вид

$$\begin{aligned} \kappa_1^2 &= \frac{1}{2\xi} (-1 + \sqrt{1 + 8\alpha\xi}), \\ (i\kappa_2)^2 &= -\frac{1}{2\xi} (1 + \sqrt{1 + 8\alpha\xi}). \end{aligned} \quad (11)$$

Так как исходное уравнение (7) инвариантно относительно преобразования  $x \rightarrow -x$ , то будем рассматривать только симметричную часть общего решения (9). Тогда решение уравнения (9), удовлетворяющее условиям (8) опертого края, можно искать

$$w = \frac{A}{2} \left( \frac{\cos \kappa_1 x}{\cos(\kappa_1/2)} - 1 \right) + \frac{B}{2} \left( \frac{\cosh \kappa_2 x}{\cosh(\kappa_2/2)} - 1 \right),$$

где константы  $A$  и  $B$  определяются из соотношений  $A + B = 1$ ,  $A\kappa_1^2 = B\kappa_2^2$ .

Подставляя из (11)  $\kappa_1^2$  и  $\kappa_2^2$ , получим решение:

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 8\alpha\xi}} \right) \left( \frac{\cos \kappa_1 x}{\cos(\kappa_1/2)} - 1 \right) + \\ &+ \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 8\alpha\xi}} \right) \left( \frac{\cosh \kappa_2 x}{\cosh(\kappa_2/2)} - 1 \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Как правило,  $\xi \ll 1$ , поэтому для амплитуд  $A$  и  $B$  с точностью до линейных членов по  $\xi$  справедлива оценка  $A \approx 1 - 2\alpha\xi$ ,  $B \approx 2\alpha\xi$ . В этом же приближении корни дисперсионного уравнения (11) имеют вид  $\kappa_1 \approx \sqrt{2\alpha}$ ,  $\kappa_2 \approx 1/\sqrt{\xi}$ . Тогда первый член в правой части (12) соответствует мембранному приближению и дает главный вклад в прогиб при  $\alpha \leq 1$ . Вклад второго члена в правой части (12), связанного с жесткостью на изгиб, всегда отрицателен и уменьшает прогиб. Этот вклад мал по сравнению с первым членом, так как  $B \ll A$ . Очевидно,

что максимальный прогиб будет в центре мембраны в точке  $x = 0$ :

$$w(0) = \frac{1-2\alpha\xi}{2} \left( \frac{1}{\cos\sqrt{\alpha/2}} - 1 \right) + \alpha\xi \left( \frac{1}{\cosh(1/\sqrt{4\xi})} - 1 \right).$$

Так как прогиб (безразмерный) не может быть больше 1, то соотношение

$$\frac{1-2\alpha\xi}{2} \left( \frac{1}{\cos\sqrt{\alpha/2}} - 1 \right) + \alpha\xi \left( \frac{1}{\cosh(1/\sqrt{4\xi})} - 1 \right) = 1 \quad (13)$$

определяет область допустимых значений параметров в фазовом пространстве  $(\alpha, \xi)$  для линейно растущей нагрузки. При фиксированном значении  $\xi$  корень  $\alpha_0$  уравнения (13) дает диапазон управляющих напряжений  $\alpha(U^2) < \alpha_0$ .

Оценим область применимости решения (12) для мембраны, имеющей длину  $l = 500$  мкм и толщину  $d = 1,2$  мкм. Если материалом служит поликристаллический кремний, то  $E = 1,6 \cdot 10^{11}$  Па,  $\mu = 0,25$ , и при выбранных базовых размерах мембраны получим  $\xi \approx 1/(10T)$ . Отсюда вытекает, что параметр  $\xi$  мал, если только натяжение  $T \geq 10$  Н/м.

При управляющем напряжении  $U = 1$  В, зазоре между электродами  $a = 1$  мкм и натяжении мембраны  $T = 10$  Н/м получим  $\alpha = 0,11$ ,  $\xi = 0,01$ , так что оба параметра малы. На рис. 2 показано решение уравнения (12), для сравнения приведено решение нелинейного уравнения равновесия. Оно получается как предел при  $t \rightarrow \infty$  решений уравнения динамики мембраны в вязком приближении [13]:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \xi \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\alpha}{(1-w)^2}. \quad (14)$$

Из рис. 2 видно, что оба решения совпадают при достаточно малых нагрузках, когда  $\alpha \ll 1$ . Если  $U = 3$  В, то параметр  $\alpha \approx 1$ , что можно считать границей области применимости линеаризованного уравнения равновесия (рис. 3). Отклонения от решения уравнения (12) объясняются тем, что для  $\alpha \approx 1$  в правой части (9) следует учитывать не только линейный член, но и члены порядка  $w^2$  и выше.

При значениях параметра  $\alpha$  в диапазоне  $1,1 \leq \alpha \leq 1,4$  численное решение уравнения (14) показывает сильное увеличение прогиба по сравнению с решением (12), т. е. область  $U \geq 3$  В является областью больших нагрузок (рис. 4).

Дальнейшее увеличение параметра  $\alpha$  приводит к потере устойчивости решения. На рис. 5 изображен критический профиль прогиба в фиксированный момент времени  $t = t_0$ . Как только прогиб в центре мембраны достигает значения  $w/a \geq 0,4$ , происходит

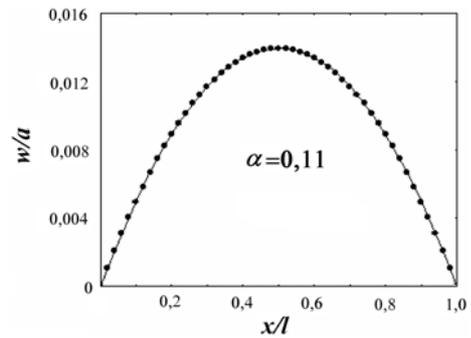


Рис. 2. Прогиб в области малых нагрузок.

Сплошная линия — решение (12). Маркеры — численное решение нелинейного уравнения равновесия

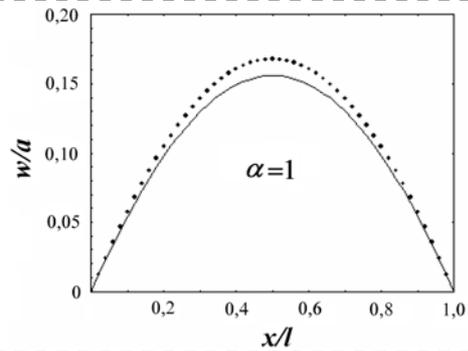


Рис. 3. Прогиб в области промежуточных нагрузок.

Сплошная линия — решение (12). Маркеры — численное решение нелинейного уравнения равновесия

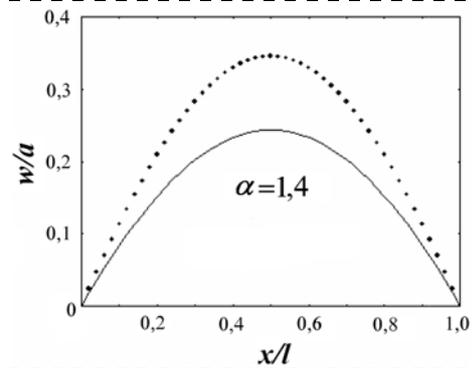


Рис. 4. Прогиб при большой нагрузке.

Сплошная линия — решение (12). Маркеры — численное решение нелинейного уравнения равновесия

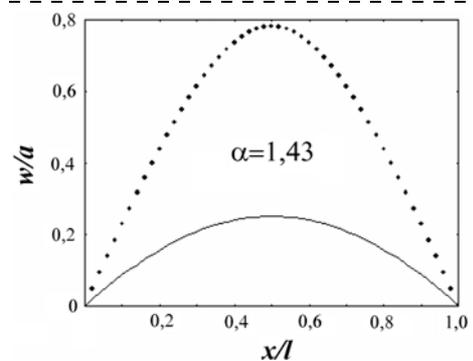


Рис. 5. Прогиб при критической нагрузке.

Сплошная линия — решение (12). Маркеры — численное решение нелинейного уравнения равновесия

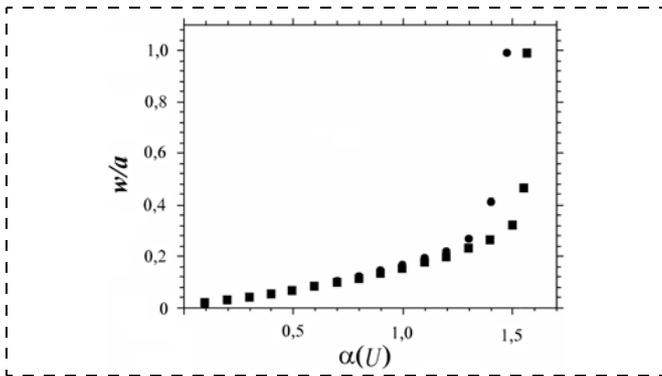


Рис. 6. Прогиб в точке  $x = 0$  при разных натяжениях  $T$  (квадраты —  $T = 1$  Н/м,  $\xi = 0,1$ ; кружки —  $T = 10$  Н/м,  $\xi = 0,01$ )

неконтролируемое схлопывание электродов (равновесное решение отсутствует).

На рис. 6 показан прогиб в центре мембраны в зависимости от значения  $\alpha$ . Расчеты дают значение критического параметра  $\alpha_{cr} \approx 1,45 \dots 1,5$ , в зависимости от значения натяжения мембраны.

### Волны изгиба

Уравнение колебаний диафрагмы с плотностью вещества  $\rho$  имеет вид [13, 14]:

$$\rho d \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \rho d \gamma \frac{\partial w}{\partial t} + D \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = P(w). \quad (15)$$

Член с первой производной по времени (с коэффициентом затухания  $\gamma$ ) описывает диссипативные процессы, связанные с трансформацией энергии механических колебаний в другие виды энергии, например в теплоту.

Введем безразмерные переменные  $x \rightarrow x/l$ ,  $w \rightarrow w/a$ ,  $t \rightarrow \omega_0 t$ ,  $\gamma \rightarrow \gamma/\omega_0$ , где частота  $\omega_0 = \sqrt{T/\rho d l^2}$  по порядку совпадает с первой собственной частотой колебаний мембраны. Тогда уравнение (15) приобретает вид:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \gamma \frac{\partial w}{\partial t} + \xi \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\alpha}{(1-w)^2}. \quad (16)$$

Уравнение (16) дополняется граничными условиями опертого края (8) и начальными условиями

$$w(t=0, x) = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial t}(t=0, x) = \alpha, \quad (17)$$

которые соответствуют "мгновенному" включению поля.

Оценим влияние волн изгиба на динамику мембраны в предположении, что  $\alpha \ll 1$ . Тогда в правой части уравнения (16) можно оставить только линейный член, подобно тому, как это было сделано в предыдущем разделе. В этом случае линейные

волны изгиба определяются как собственные моды линейного оператора [12]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \xi \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\alpha u = 0, \quad (18)$$

удовлетворяющие граничным условиям (8). Решение (18) ищется в виде:

$$u_n = \exp(i\Omega_n t) v_n(x). \quad (19)$$

Подставляя (19) в (18), получим уравнение для собственных мод:

$$\xi \frac{\partial^4 v_n}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 v_n}{\partial x^2} - (\Omega_n^2 + 2\alpha) v_n = 0.$$

Отсюда для собственных функций имеем

$$v_n = a_n \cos \kappa_n x + b_n \sin \kappa_n x, \quad (20)$$

где  $a_n$ ,  $b_n$  и  $\kappa_n$  — амплитуды и волновое число  $n$ -й моды,

$$\kappa_n^2 = \frac{1}{2\xi} (-1 + \sqrt{1 + 4\xi(2\alpha + \Omega_n^2)}). \quad (21)$$

Из формул (20), (21) получаем собственные частоты колебаний:

$$\Omega_n^2 + 2\alpha = \xi \kappa_n^4 + \kappa_n^2, \quad (22)$$

где волновые числа  $\kappa_n$  находим из граничных условий (8):

$$\begin{aligned} a_n \cos(\kappa_n/2) + b_n \sin(\kappa_n/2) &= 0; \\ a_n \cos(\kappa_n/2) - b_n \sin(\kappa_n/2) &= 0. \end{aligned}$$

Для симметричных мод имеем  $\kappa_n/2 = (n + 1/2)\pi$ , в частности, для моды  $n = 0$  имеем

$$\Omega_0^2/\omega_0^2 = \pi^2(1 + \xi\pi^2) - 2\alpha. \quad (23)$$

Из формулы (22) вытекает, что частота  $\Omega_n$  сама зависит от нагрузки  $\alpha$ .

Численное моделирование динамики мембраны на основе уравнения (16) проводилось при тех же самых параметрах системы, что и в предыдущем разделе. На рис. 7 показана нелинейная волна изгиба, возникающая при "включении" поля. Оказывается, что динамика мембраны существенно зависит от коэффициента затухания  $\gamma$ . При  $\gamma \ll 1$  максимальный прогиб (в центре мембраны) приблизительно в 1,5 раза превышает равновесный предел  $w(x=0, t \rightarrow \infty)$ . В противоположном случае  $\gamma \gg 1$ , членом с второй производной по времени можно пренебречь по сравнению с  $\gamma(dw/dt)$ , и мы возвращаемся к вязкому приближению (14), когда прогиб мембраны монотонно возрастает до своего равновесного значения.

Рис. 8 и рис. 9 демонстрируют приближение к равновесному состоянию мембраны с коэффици-

## Закключение

В настоящей работе проведено исследование динамического поведения микроэлектромеханического упругого элемента диафрагменного типа с управлением электрическим полем. Использованная математическая модель учитывает изгибную жесткость материала диафрагмы, что позволяет рассмотреть существенно нелинейный эффект возникновения волн изгиба, наблюдающийся при включении поля. Проанализированы переходные процессы, возникающие при включении управляющего поля, с учетом затухания.

Оказалось, что динамическое поведение упругого элемента существенно зависит от коэффициента затухания  $\gamma$ . При  $\gamma \ll 1$  максимальный прогиб (в центре упругого элемента) приблизительно в 1,5 раза превышает равновесный предел. Противоположный случай  $\gamma \gg 1$  соответствует вязкому приближению, когда прогиб мембраны монотонно возрастает до своего равновесного значения.

Значение коэффициента затухания  $\gamma$  безусловно зависит как от среды в межэлектродном пространстве, так и от геометрии и материала используемой диафрагмы (функционирование упругого элемента в той или иной атмосфере, например инертных газов, форма диафрагмы, наличие технологических отверстий и пр.). Авторы планируют проанализировать этот вопрос отдельно.

Использование приведенных методик позволит с высокой степенью точности предсказывать свойства подвижных элементов МЭМС-структур, определять целесообразность изготовления того или иного вида упругих элементов, повысить качество их функционирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00122).*

## Список дитературы

1. Bao M., Wang W. Future of microelectromechanical systems (MEMS) // Sensors and Actuators A. 1996. 56. P. 135—141.
2. Jerman H., Terry S. Sensors and Actuators // Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. Ed. by Rai-Choudhury P., Vol. 2: Micromachining and Microfabrication. Washington: SPIE Optical Engineering Press. 1997. P. 379.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 1959.
4. Ackerberg R. C. On a nonlinear differential equation of electrostatics // Proc. Roy. Soc. A. 1969. 312. P. 129—140.
5. Pelesko J. A. Mathematical Modelling of Electrostatic MEMS with Tailored Dielectric Properties. // SIAM J. Appl. Math. 2002. Vol. 62. N 3. P. 888—908.
6. Pelesko J. A., Bernstein D. H. Modelling MEMS and NEMS. Chapman Hall and CDC Press, 2002.
7. Алексенко А. Г., Балан Н. Н. Анализ эффекта схлопывания электродов электростатических актюаторов (pull-in-instability) в MEMS- и NEMS-устройствах // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 7. С. 31—41.

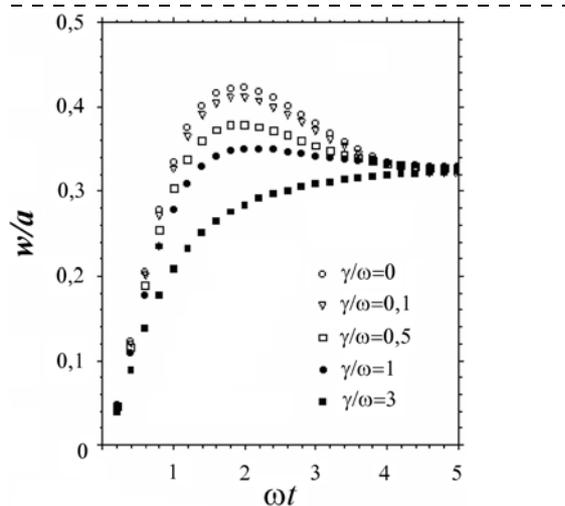


Рис. 7. Зависимость максимального прогиба от времени ( $\alpha = 1,3$ ,  $\xi = 0,01$ )

ентом затухания  $\gamma = 0,5\omega_0$ . Кривые представляют собой стоячую волну изгиба с частотой  $\Omega$ , и затухающей со временем амплитудой колебаний. Отметим, что период колебаний  $2\pi/\Omega_0$  возрастает с увеличением нагрузки в соответствии с формулой (23).

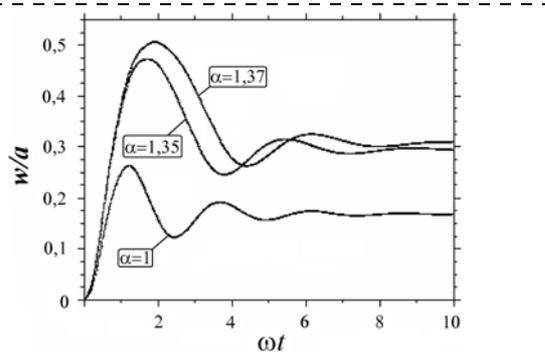


Рис. 8. Зависимость максимального прогиба от времени ( $\alpha = 1,3$ ,  $\xi = 0,01$ ,  $\gamma = 0,5$ )

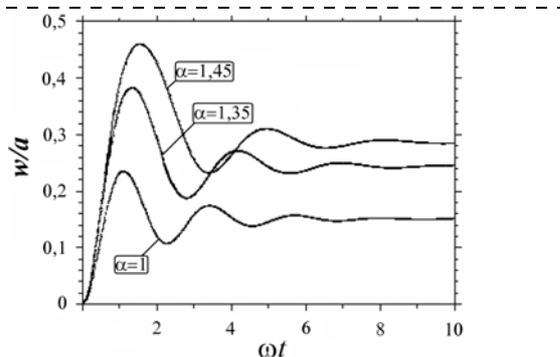


Рис. 9. Зависимость максимального прогиба от времени ( $\alpha = 1,3$ ,  $\xi = 0,1$ ,  $\gamma = 0,5$ )

8. **Boyden E. S., El Rifai O., Hubert B., Karpman M., Roberts D.** A High-Performance Tunneling Accelerometer // Award-winning class project for MEMS (6.777), Spring 1999 (<http://edboyden.org/6777paper.html>)

9. **Natanson H. C., Newell W. E., Wickstrom R. A., Davis J. R.** The resonant-gate transistor // IEEE Trans. Electron. Devices. 1967. V. ED-14. P. 117–133.

10. **Вендик О. Г., Парнес М. Д., Бахрах Л. Д.** Антенны с электрическим сканированием (Введение в теорию) / Под ред. Л. Д. Бахраха. М.: Сайнс-пресс, 2002.

11. **Zhu Y., Espinosa H. D.** Electromechanical Modeling and Simulation of RF MEMS Switches // Proc. of the 4th International Symposium on MEMS and Nanotechnology, the 2003 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics, June 2–4, Charlotte, North Carolina, Session 03. 2003. Paper 190. P. 8–11.

12. **Вольмир А. С.** Устойчивость деформируемых систем. М.: Наука, 1967. 13. **Flores G., Mercado G. A., Pelesko J. A.** Dynamics and touchdown in electrostatic MEMS // Proc. of IDETC/CIE, 19<sup>th</sup> ASME Biennial Conference on Mechanical Vibration and Noise. 2003. P. 1–8.

13. **Flores G., Mercado G. A., Pelesko J. A.** Dynamics and touchdown in electrostatic MEMS // Proc. of IDETC/CIE, 19<sup>th</sup> ASME Biennial Conference on Mechanical Vibration and Noise. 2003. P. 1–8.

14. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теория упругости. М.: Наука, 1987.

15. **Самарский А. А., Николаев Е. С.** Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1978.

16. **Федоренко Р. П.** Введение в вычислительную физику. М.: Изд-во МФТИ, 1994.

УДК 621.382

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

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СТРУКТУР МОП-ТРАНЗИСТОРОВ В НАНОМЕТРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

*Рассмотрены проблемы миниатюризации структур МОП-транзисторов. Описаны базовые решения по уменьшению утечек, повышению надежности и улучшению воспроизводимости параметров МОП-транзисторов с нанометровыми размерами.*

### Ограничения метода пропорциональной миниатюризации МОП-транзисторов

Принцип пропорциональной миниатюризации структур МОП-транзисторов был сформулирован Р. Деннардом в 1972 г. [1]. Согласно этому принципу все значения размеров и напряжений уменьшаются, а концентрация примеси увеличивается в одно и то же число раз. Масштабирование порогового напряжения в той же степени, что и напряжения питания, приводит к росту подпорогового тока. Кроме того, не используются резервы повышения быстродействия интегральных схем. Развитие МОП-структур в субмикронных размерах осуществлялось в соответствии с обобщенным методом масштабирования. В этом методе размеры уменьшаются в  $\lambda$  раз, потенциалы в  $k$  раз, а концентрации возрастают в  $\lambda^2/k$  раз. Напряженность электрического поля в структуре возрастает в  $\lambda/k$  раз. Результаты применения обобщенного метода масштабирования дают оптимальное соотношение между коэффициентами [2]:

$$k = \sqrt{\lambda}. \quad (1)$$

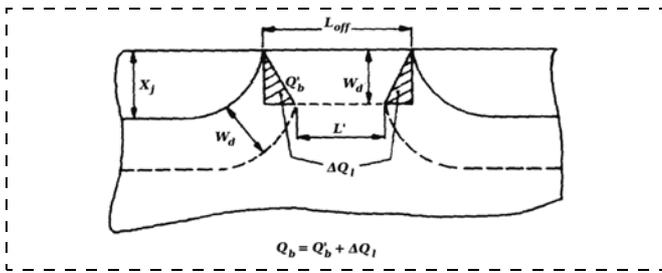
Если строго следовать правилу масштабирования, то сечения проводников будут уменьшаться в  $\lambda^2$  раз, а их сопротивления увеличиваться в  $\lambda$  раз. Быстродействие схемы и ее надежность в пределе будут ограничены только сопротивлением проводников и их стойкостью к электромиграции. Поэтому сечение проводников при масштабировании структур уменьшается незначительно, а их ширина становится в несколько раз меньше толщины. Ограничения системы металлизации не позволяют уменьшать ширину МОП-транзистора в той же пропорции, что и длину затвора. Метод масштабирования, в котором потенциалы, длина канала, ширина транзистора и проводников устанавливаются разными коэффициентами, называется селективным [2].

Традиционная МОП-структура в объемном кремнии с определенными ограничениями масштабируется до минимальных размеров 100 нм. Переход к нанометровым размерам (менее 100 нм) требует использования новых материалов и новых физических структур. Использовать принципы масштабирования для новых структур очень проблематично.

### Размерные эффекты в МОП-транзисторах

Установлены две группы ограничений на уменьшение размеров МОП-транзисторов. Первая группа связана с увеличением токов утечки. Вторая группа определяется требованием надежного функционирования изделий в течение длительного времени. Рассмотрим подробнее основные физические эффекты, ограничивающие уменьшение размеров МОП-транзисторов.

**Зависимость порогового напряжения от длины канала.** Для создания инверсного слоя в канале "длинного" транзистора на затвор надо подать на-



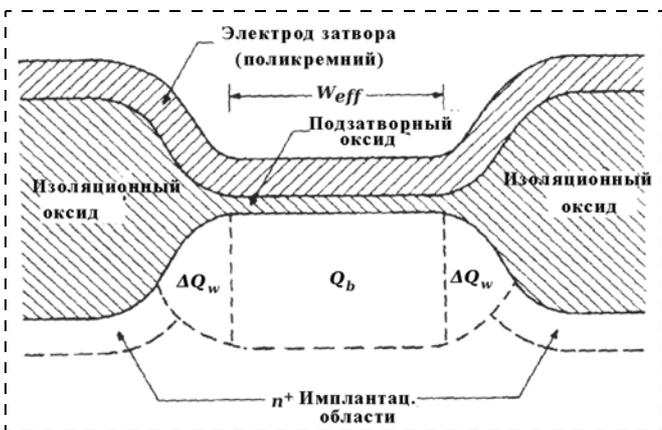
**Рис. 1.** Распределение пространственного заряда в подложке короткоканального МОП-транзистора при достижении начала инверсии:  $W_d$  — глубина области обеднения;  $L_{eff}$  — эффективная длина затвора;  $L'$  — длина затвора с учетом пространства, занятого ОПЗ;  $x_j$  — глубина перехода;  $Q_b$  — полный заряд;  $Q'_b$  — торцевая составляющая заряда;  $\Delta Q_l$  — боковая составляющая заряда. Заряд в заштрихованных областях контролируется истоком и стоком

пряжение  $V_{п}$ , а в подложке образуется область пространственного заряда (ОПЗ)  $qN_A W_d W L$ , где  $W_d$  — ширина ОПЗ в подложке;  $W$  — ширина канала;  $L$  — длина канала;  $q$  — заряд носителя;  $N_A$  — уровень легирования подложки. В транзисторе с "коротким" каналом значительную часть пространства под затвором уже занимает ОПЗ, образованная  $p$ — $n$ -переходами истока и стока (рис. 1). Для создания инверсного слоя потенциал затвора должен сформировать заряд в подложке, меньшего значения:  $qN_A W_d W (L - \Delta)$ , где  $\Delta$  — поправка на уменьшение эффективной длины затвора. Пороговое напряжение при этом уменьшается, а подпороговый ток увеличивается. Значение поправки зависит от емкости оксида, толщины легированных слоев истока и стока, концентрации примеси в подложке.

Изменение порогового напряжения

$$\Delta V_{п} = -\Delta Q_L / C_3 S_3, \quad (2)$$

где  $\Delta Q_L$  — изменение заряда в подложке за счет влияния истока и стока;  $C_3$  — удельная емкость затвора;  $S_3$  — площадь затвора.



**Рис. 2.** Поперечное сечение узкоканального МОП-транзистора, иллюстрирующее влияние краевой составляющей электрического поля на заряд области обеднения:  $Q_b$  — торцевая составляющая заряда;  $\Delta Q_w$  — краевые составляющие заряда;  $W_{eff}$  — эффективная толщина подзатворного оксида

**Зависимость порогового напряжения от ширины канала.** В поперечном сечении МОП-транзистора толщина подзатворного оксида увеличивается до толщины изолирующего оксида (рис. 2). Периферийное поле затвора индуцирует в подложке дополнительный заряд  $\Delta Q_w$ . Для дополнительного заряда требуется дополнительное напряжение на затворе. Изменение порогового напряжения

$$\Delta V_{п} = \Delta Q_w / C_3 S_3. \quad (3)$$

Эффекты узкого и короткого каналов действуют в противоположных направлениях и могут компенсировать друг друга для транзисторов с размерами, близкими к квадрату ( $W \approx L$ ).

**Ток в подложке, ограниченный пространственным зарядом.** При анализе влияния размерных эффектов на пороговое напряжение предполагалось, что напряжение на стоке  $V_c$  мало ( $< 0,1$  В). С увеличением  $V_c$  в субмикронных приборах ОПЗ стока смыкается с ОПЗ истока. Электрическое поле стока проникает в ОПЗ истока и снижает потенциальный барьер для носителей заряда. В результате происходит увеличение инжекции электронов из истока в канал и рост подпорогового тока. Соответственно, происходит уменьшение порогового напряжения с ростом напряжения на стоке. Изменение порогового напряжения линейно зависит от напряжения на стоке:

$$\Delta V_{п} = -\delta V_c, \quad (4)$$

где  $\delta$  — статический коэффициент обратной связи. Для субмикронных транзисторов ток, ограниченный пространственным зарядом, определяет выходное сопротивление транзисторов.

**Ток утечки затвор—сток при высоком напряжении на стоке.** Пропорциональное уменьшение размеров требует и уменьшения толщины подзатворного диэлектрика. При этом напряженность электрического поля под затвором на границе области стока возрастает настолько, что становится возможным туннелирование электронов из затвора в сток. Кроме этого, легированная область стока обедняется основными и обогащается неосновными носителями. Туннельные свойства носителей таковы, что ток электронов многократно превышает ток дырок. Дырки, так же как электроны, инжектируются в подзатворный диэлектрик и дают вклад в ток затвора. Однако дырки задерживаются в оксиде и создают в нем объемный положительный заряд. Этот заряд нестабильный, однако время нарастания заряда в оксиде и его релаксации многократно превышает время электрических процессов в схеме, т. е. параметры транзисторов меняются во времени, а работоспособность схемы при этом может нарушаться.

**Туннельный ток утечки сток—подложка.** Для транзисторов с длиной канала менее 0,5 мкм применяют специальные профили легирования подложки с целью уменьшения влияния эффектов короткого канала. В стоковом  $p-n$ -переходе создается электрическое поле высокой напряженности. Перепад потенциала в 1...2 В происходит на расстоянии 10...20 нм. При этих условиях возникает туннельная составляющая тока утечки. Оценки показывают, что плотность туннельного тока 1 нА/мкм достигается при напряженности электрического поля в переходе сток—подложка  $2 \cdot 10^6$  В/см.

**Квантование энергии носителей в инверсном слое.** В МОП-транзисторах с толщиной подзатворного диэлектрика несколько нанометров электрическое поле локализует носители в инверсном слое толщиной также несколько нанометров. По законам квантовой механики пространственное квантование элементарных частиц ведет к появлению квантования по энергии. Причем самый низкий энергетический уровень для электронов не совпадает с дном зоны проводимости. Симметричная картина реализуется для дырок. Таким образом, квантовые эффекты влияют на поверхностную плотность заряда в инверсном слое (рис. 3). Эти эффекты препятствуют приближению носителей к границе оксид—кремний и увеличению их концентрации. Эффективная толщина оксида при электрических измерениях становится больше физической толщины:

$$T_{\text{эф}} = T_{\text{физ}} + \varepsilon_{\text{ок}}/\varepsilon_{\text{кр}}\Delta Z, \quad (5)$$

$T_{\text{эф}}$  и  $T_{\text{физ}}$  — эффективная и физическая толщина оксида соответственно;  $\varepsilon_{\text{ок}}$ ,  $\varepsilon_{\text{кр}}$  — диэлектрическая проницаемость оксида и кремния;  $\Delta Z$  — смещение пика концентрации носителей. Значение  $\Delta Z \approx 1$  нм для электронов сравнимо с толщиной подзатворного диэлектрика (2...3 нм) для транзисторов предельных размеров. Соответственно уменьшаются удельная емкость затвора и расчетная крутизна транзистора.

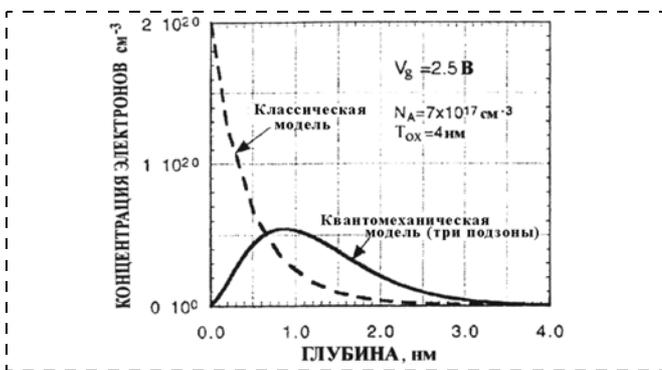


Рис. 3. Распределение носителей в инверсном слое в соответствии с классической и квантомеханической моделями

**Обеднение поликремния в затворе.** В самосовместимом процессе формирования МОП-транзисторов поликремний затвора легируется одновременно с областями истока и стока. В активном режиме на границе с оксидом образуется инверсный слой, как со стороны канала, так и со стороны затвора. В  $n$ МОП-транзисторе в канале будут электроны, в инверсном слое затвора — дырки. Электроны перемещаются в канале, дрейфуя в электрическом поле между областями истока и стока. Дырки в инверсном слое затвора накапливаются за счет термогенерации. На высоких частотах заряд дырок в поликремнии затвора не успевает изменяться с частотой сигнала. Управляющая емкость затвора уменьшается. Эффективная толщина диэлектрика увеличивается примерно на 1 нм. Концентрация активного бора в поликремниевом затворе  $p$ МОП-транзистора меньше концентрации мышьяка в затворе  $n$ МОП, а ширина ОПЗ больше. Соответственно эффективная толщина диэлектрика в  $p$ МОП также будет больше. На усредненную ширину ОПЗ в поликремнии влияет не только средняя концентрация примеси, но и структура пленки, и перераспределение примеси на границе зерен. Все эти процессы увеличивают разброс электрических параметров.

#### Снижение подвижности в инверсном слое при увеличении напряженности поперечного электрического поля

С уменьшением размеров МОП-транзисторов крутизна проходной характеристики должна увеличиваться обратно пропорционально толщине подзатворного диэлектрика  $t_{\text{ок}}$ . Однако наблюдаемая зависимость гораздо слабее. В первую очередь это связано с уменьшением подвижности носителей в поперечном электрическом поле, создающем инверсный слой. С увеличением напряженности поля возрастает концентрация носителей в инверсном слое, одновременно усиливается взаимодействие между ними, уменьшается длина свободного пробега. При увеличении напряженности поля со 150 до 1500 кВ/см подвижность электронов снижается с 700 до 150  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а подвижность дырок со 140 до 35  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [3, 4].

#### Деградация характеристик и отказы МОП-транзисторов

Носители, ускоренные продольным электрическим полем в канале, способны преодолеть энергетический барьер и инжектироваться в оксид. Носители заряда в аморфном оксиде могут быть связаны с ловушками в запрещенной зоне. Нестабильный подвижный заряд ловушек в оксиде меняет пороговое напряжение транзисторов и

может вызвать параметрический отказ схемы. Допустимое с точки зрения надежности значение продольного электрического поля в канале составляет  $1,5 \cdot 10^6$  В/см [5]. Оптимизация физической структуры и уменьшение напряжения питания позволяют исключить влияние инжекции носителей в оксид.

Зависящий от времени диэлектрический пробой оксида связан с его термодинамической нестабильностью. Аморфная структура оксида стремится перестроиться с образованием регулярных структур. Структуры выстраиваются в направлении электрического поля. Если цепочка валентных связей между атомами кремния "прошивает" оксидный слой, то появляется проводящий канал. Температура в области канала повышается, реакция перестройки структуры ускоряется, сопротивление падает, пробой приобретает лавинообразный характер. Энергия активации перестройки валентных связей достаточно велика. Для перестройки связей требуются внешние воздействия.

Первый путь передачи энергии электрического поля колебаниям атомов оксида связан с механизмом туннелирования носителей с участием электронного состояния в оксиде по модели Фаулера—Нортгейма [6]. Не все носители проходят сквозь оксид. Часть их рекомбинирует с передачей избыточной энергии колебаниям молекулярной решетки (фононам). Энергия, необходимая для образования цепочек валентных связей между атомами кремния, определяется зарядом туннелирующих носителей на единицу площади. Чем толще оксид, тем больший заряд требуется для пробоя. Температура слабо влияет на значение заряда, вызывающего пробой МОП-структуры. Второй путь передачи энергии связан с электрическими свойствами структурных дефектов оксида. В деформированной аморфной структуре оксида углы между валентными связями изменяются от  $120$  до  $180^\circ$ . Равновесное значение для кристаллической решетки —  $150^\circ$ . Неравновесные деформированные связи имеют дипольный момент, взаимодействующий с внешним электрическим полем. Атомы приобретают потенциальную энергию. Энергия активации, необходимая для перестройки структуры валентных связей, снижается на значение этой потенциальной энергии. В процессе перестройки в электрическом поле преобладает механизм образования кислородных вакансий и простых связей между атомами кремния. Время наработки прибора до пробоя определяется формулой Аррениуса:

$$t_{\text{пр}} = \exp(H/kT - \gamma E_{\text{ок}}), \quad (6)$$

где  $H$  — энергия активации процесса;  $E_{\text{ок}}$  — напряженность электрического поля в оксиде;  $\gamma$  —

коэффициент влияния электрического поля. Коэффициент  $\gamma$  уменьшается с ростом температуры. Для нормальной температуры  $\gamma \approx 3$  см/МВ [2]. Надежность МОП-транзисторов определяется максимальным приложенным напряжением. Для срока службы 20 лет при температуре  $125^\circ\text{C}$  напряжение питания КМОП-схемы устанавливается соотношением [2]

$$V_{\text{пит}}/t_{\text{ок}} < 7 \text{ МВ/см}. \quad (7)$$

При толщине оксида менее 5 нм преобладает второй механизм перестройки структуры валентных связей.

### Направления совершенствования структур нанометровых МОП-транзисторов

Современная технология позволяет создавать полупроводниковые структуры с размерами элементов менее 10 нм. Однако электрические параметры транзисторов ухудшаются под влиянием размерных эффектов. Борьба с размерными эффектами ведется путем последовательного совершенствования транзисторных структур при переходе от одного технологического поколения к другому.

Первый этап таких изменений произошел на рубеже 130 нм. При снижении напряжения питания до 1,5 В и увеличении плотности тока в транзисторах до 1 А/мм металлизация на основе алюминия перестала обеспечивать требования по сопротивлению и стойкости к электромиграции. Алюминиевые проводники были заменены на трехслойные структуры с проводящим слоем из меди. Технологическое поколение с проектными нормами 130 нм не относится к нанотехнологии, и мы не будем подробно его рассматривать.

На рубеже 90 нм утечки в традиционной КМОП-структуре достигли критического значения. Мощность токов утечки составила 15...20 % максимальной динамической мощности микросхемы. Низкая надежность подзатворного диэлектрика потребовала снижения напряжения питания, что привело к снижению быстродействия. Для повышения надежности, быстродействия и снижения тока затвора в МОП-транзисторах использован двухслойный подзатворный диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью. Ток подложки удалось снизить за счет сложного профиля легирования и использования эпитаксиальных структур. В ряде случаев в КМОП-технологии 90 нм используются структуры на изолирующей подложке.

На рубеже 65 нм основной проблемой стали токи утечки в подложке. Предложены разные реше-

ния для снижения токов утечки: диэлектрическая изоляция транзисторов от подложки; использование изолирующего гетероперехода; использование структур с напряженным кремнием; формирование транзисторов на рельефе подложки. Наиболее эффективные и экономичные решения пока не определены.

На рубеже 45 нм основной проблемой признана потеря быстродействия МОП-транзисторов. Потеря быстродействия происходит за счет снижения подвижности носителей в инверсном слое, а также влияния сопротивления контактов к истоку и стоку. Повышение подвижности достигается применением гетероструктур со слоями кремний—германий и структур с напряженным кремнием.

Прогноз развития технологии показывает, что для рубежа 32 нм потребуются транзисторные структуры, в которых канал будет с четырех сторон окружен затвором. На рубеже 22 нм основной проблемой станут квантовые эффекты, которые начнут проявляться во всех областях физической структуры транзистора. Управление этими эффектами потребует применения квантоворазмерных гетероструктур.

#### **Металлический затвор и подзатворный диэлектрик с большой диэлектрической проницаемостью в МОП-транзисторах**

Поиски диэлектрика с большой диэлектрической проницаемостью для замены двуокиси кремния в МОП-транзисторах велись давно. Однако только в последние годы экспериментальные исследования получили практическое применение. В современных нанометровых КМОП-структурах применяют двухслойные подзатворные диэлектрики. Первый слой — термическая двуокись кремния толщиной 1 нм или менее. Второй слой — смесь оксидов и нитридов гафния, алюминия или кремния. Первый слой обеспечивает гладкую поверхность границы раздела с низкой плотностью поверхностных состояний. Второй слой с большими диэлектрической проницаемостью и электрической прочностью обеспечивает высокую удельную емкость МОП-структуры, низкий ток утечки и высокую надежность.

Металлический электрод из нитрида титана уменьшает сопротивление затвора. Отсутствие поликремния в затворе исключает его обеднение и тем самым улучшает воспроизводимость параметров транзисторов и увеличивает управляющую емкость. Основное преимущество — это уменьшение туннельного тока затвора. При одинаковой удельной емкости затвора, эквивалентной толщине двуокиси кремния 2 нм, ток утечки в структуре с двух-

слойным диэлектриком в 500 раз меньше [7]. Двухслойные МОП-структуры более надежны, так как структурные дефекты в диэлектриках обычно не прорастают через границу раздела.

Однако многослойная структура из материалов с разными физико-химическими свойствами имеет ряд недостатков. И эти недостатки связаны с электронными состояниями контактов. Электрически активные электронные состояния (ловушки) образуются оборванными валентными связями. Их энергетические уровни находятся в запрещенной зоне. Такие оборванные связи в многослойной структуре концентрируются на границах слоев. Совершенная структура границы кремния с термическим оксидом характеризуется плотностью поверхностных состояний  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  или немного больше. Границы между химически разнородными диэлектриками и границы диэлектриков с металлами могут иметь плотность поверхностных состояний более  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . При плотности валентных связей на границе двух сред  $(1 \div 3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , одно локализованное электронное состояние приходится на несколько десятков или сотен нейтральных валентных связей. Расстояния между зарядовыми состояниями (ловушками) больше расстояния от этих ловушек до инверсного канала МОП-транзистора. Электрически заряженные ловушки вызывают два паразитных эффекта в МОП-транзисторах. Первый эффект — это рассеяние носителей на удаленных зарядах и снижение подвижности. Второй — это нестабильность суммарного заряда ловушек и соответствующая ей нестабильность заряда в инверсном слое транзистора. Нестабильность заряда в инверсном слое проявляется как гистерезис вольт-амперных характеристик и увеличенная спектральная плотность низкочастотного шума (фликер-шума) [8, 9].

Снижение подвижности и рост фликер-шума хорошо коррелируют друг с другом, так как имеют общую природу. Заряженные ловушки действуют на носители заряда так же, как заряженные атомы легирующей примеси. То есть подвижность увеличивается с ростом температуры, а насыщенная дрейфовая скорость носителей почти не зависит от подвижности. Изменение подвижности для дырок значительно меньше, чем для электронов, что объясняется большей эффективной массой дырок. Наибольшую подвижность и наименьший уровень фликер-шума обеспечивает традиционная МОП-структура с термическим оксидом и поликремниевым электродом. Пока не удалось найти подходящие материалы с аналогичными характеристиками для многослойных структур.

Двуокись гафния первой начала использоваться в двухслойных структурах с высокой диэлектрической проницаемостью. Удовлетворительные параметры удалось получить только при использовании поликремниевого затворного электрода. Для структур с металлическим электродом плотность ловушек была очень высокой, а подвижность очень низкой (в 3–4 раза меньше, чем в традиционной структуре). Снижение плотности ловушек достигнуто за счет использования диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью и включающих в свой состав, кроме гафния и кислорода, еще кремний и азот. Например, оксинитрид кремния-гафния –  $\text{HfSiON}$  [9]. В процессе формирования многослойной МОП-структуры на границах образуются переходные слои с участием элементов  $\text{HfSiON}$  и пониженной плотностью ловушек. На границе с двуокисью кремния валентные связи образуются кремнием и кислородом, на границе с нитридом титана – титаном и азотом. Для лучших структур на основе  $\text{HfSiON}$  с затвором  $\text{TiN}$  подвижность электронов на 30...40 %, а дырок на 10...15 % меньше в сравнении с традиционными МОП-структурами. Спектральная плотность фликер-шума примерно вдвое больше [10].

Для дальнейшего улучшения параметров многослойных МОП-структур потребуется технология выращивания слоев переменного состава без резких границ между слоями.

#### Полная диэлектрическая изоляция канала МОП-транзистора

Проблема снижения тока утечки через подложку с использованием структур "кремний-на-изоляторе" (КНИ) состоит в том, что эффективное снижение утечек достигается только в случае, если толщина слоя кремния меньше длины канала. Ток утечки сток–исток, ограниченный пространственным зарядом в подложке, течет очень близко к поверхности кремния. Современные технологии пока не позволяют создавать КНИ-структуры с бездефектными кремниевыми слоями нанометровой толщины. Поэтому в полупроводниковом производстве используются МОП-структуры с локальной диэлектрической изоляцией или достаточно толстые КНИ-структуры.

Примером эффективного использования толстых кремниевых слоев на изолирующей подложке является структура FinFET транзистора (Fin – плавник). Структура разработана корпорацией *Intel* [11, 12] (рис. 4). МОП-транзисторы формируются на рельефе КНИ-подложки. Рельеф в форме узких и высоких ребер (плавников) создается се-

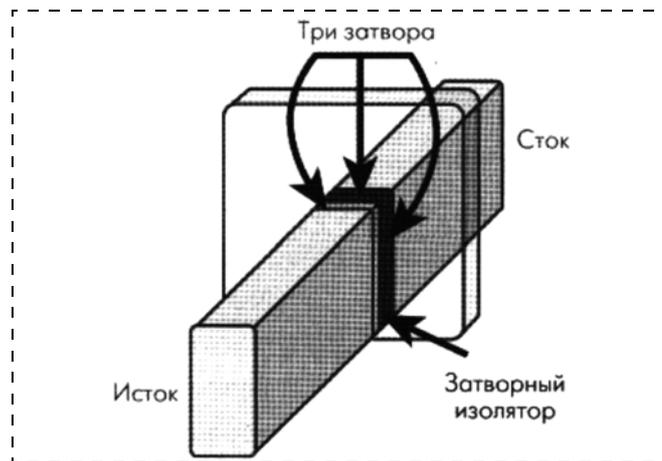


Рис. 4. Структура трехзатворного транзистора

лективным травлением. Металлический или поликремниевый электрод затвора охватывает каждое ребро с трех сторон. Для длины затвора 60 нм типовые размеры "плавника" следующие: высота 60 нм, ширина 20 нм, т. е. толщина ОПЗ, в которой протекает ток утечки, ограничена 10 нм для каждой МОП-структуры. Минимальная ширина канала МОП-транзистора соответствует одному "плавнику" – примерно 140 нм. Увеличение ширины канала возможно только параллельным включением нескольких одинаковых секций. FinFET-структура эффективно реализуется как на КНИ-подложках, так и на обычных монокристаллических подложках. Максимальный ток стока достигает 1,2 мА/мкм. Для структур на монокристаллических подложках утечки уменьшаются на порядок. Для структур на КНИ-подложках конкретные цифры не приводятся, но сообщается, что проблема утечек практически решена.

Локальная диэлектрическая изоляция (ЛДИ) МОП-транзисторов достигается селективным травлением гетероструктур со слоями кремния и твердого раствора кремния–германия [13, 14, 15]. Разработаны процессы эпитаксиального выращивания нанометровых монокристаллических слоев  $\text{Si}$  и  $\text{SiGe}$ , а также процессы плазмохимического селективного травления этих слоев [3]. Исходная структура включает кремниевую подложку, скрытый слой кремния–германия и поверхностный слой кремния.

На первом этапе создается боковая диэлектрическая изоляция транзисторных областей (рис. 5, а). На втором этапе формируется затворная МОП-структура с двойным диэлектрическим слоем на боковых стенках (спейсером). На третьем этапе верхний слой кремния селективно удаляется с областей истока и стока. На четвертом этапе слой кремния–германия селективно удаляется не толь-

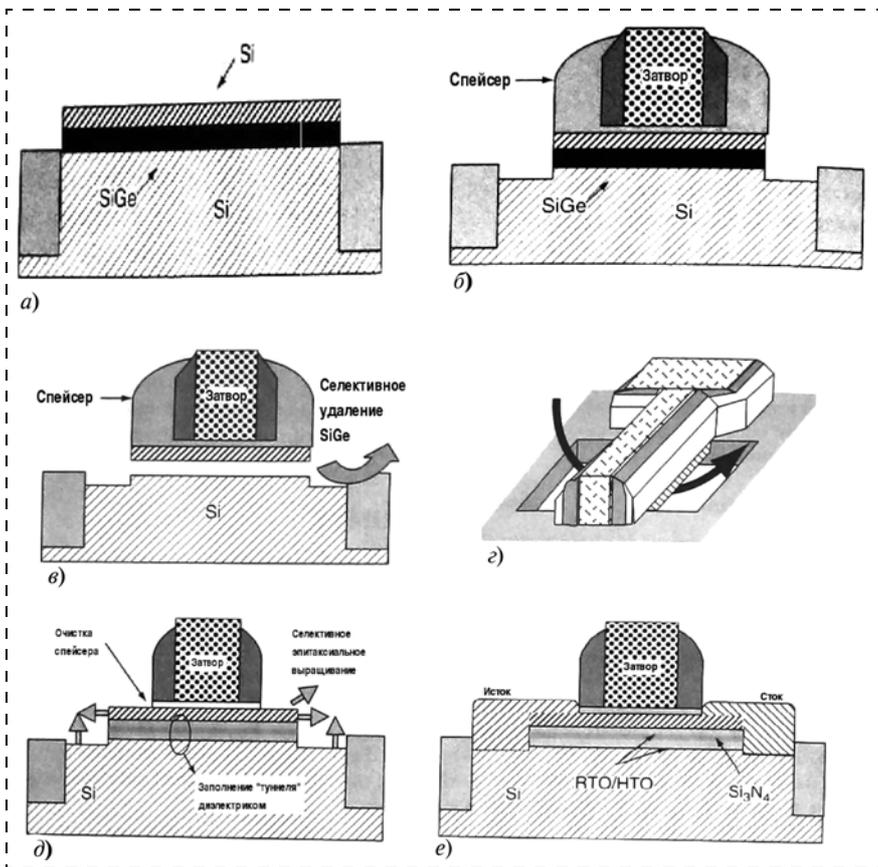


Рис. 5. Ключевые шаги основного процесса SON в приложении КМОП:

*a* — селективная SiGe/Si эпитаксия; *б* — стандартная интеграция стока затвора и травление областей стока и истока; *в* — травление доступной области скрытого слоя SiGe и селективное изотропное удаление SiGe; *г* — после удаления SiGe весь сток затвора становится непрерывным вдоль активной площади; *д* — заполнение туннеля диэлектриком и очищенный кремний перед выращиванием селективной эпитаксии; *е* — области стока и истока входят в контакт с каналом проводимости

ко в областях истока и стока, но и под затвором. Верхний слой кремния под затвором оказывается изолированным от подложки, но контакта к этому слою нет. На пятом этапе оголенный кремний окисляется, затем "туннель" под затвором заполняется диэлектриком. Для создания контакта к изолированному слою кремния удаляются часть спейсера и диэлектрик в областях истока и стока. На шестом этапе проводится селективная эпитаксия кремния в областях истока и стока. Одновременно создается контакт к слою кремния под затвором. Далее формируются контакты к электродам МОП-транзистора.

Основные этапы создания МОП-транзистора с локальной изоляцией канала показаны на рис. 5. Полной изоляции транзистора от подложки в этой структуре нет. Между легированными областями истока и стока есть ОПЗ, в которой может протекать ток утечки. Однако это расстояние больше, чем в объемной структуре, а область с наибольшей напря-

женностью поля находится в изолирующем диэлектрике под каналом.

Известны другие структуры, в которых изолирующий "туннель" травится под каналом не в направлении протекания тока, а поперек. После окисления и осаждения легированного поликремния или аморфного кремния верхний слой кремния оказывается окруженным затвором с четырех сторон (рис. 6). Так же как в структуре Fin FET ширина канала транзистора может меняться только дискретно параллельным соединением секций. В лабораторных условиях получены структуры с несколькими изолирующими "туннелями" и несколькими кремниевыми каналами, расположенными друг над другом.

Ведутся разработки транзисторных структур, в которых изолирующий "туннель" создается не только под затвором, но и под областями истока и стока. В этом случае нанометровый слой кремния висит над "туннелем", соединяясь с подложкой только тонким поликремниевым затвором. Для придания структуре механической прочности формируются дополнительные фиктивные затворы, закрепляющие висящий слой не менее чем в четырех точках. После заполнения "туннеля" диэлектриком области истока и стока создаются локальной эпитаксией.

Чем больше глубина "туннеля" под кремниевым каналом, тем толще должен быть и сам изолированный слой. Соотношение скоростей селективного травления SiGe и Si — около 100. Слой изолированного кремния с краев становится тоньше. Глубина селективного травления больше толщины изолированного кремния в 20...50 раз. Если соотношение будет больше, то неоднородность толщины изолированного кремния будет влиять на элект-

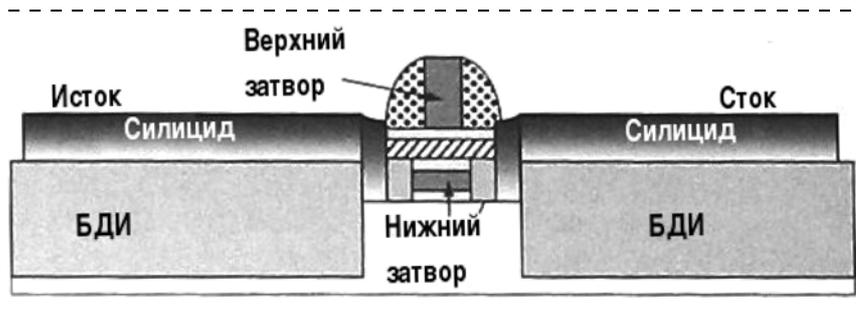


Рис. 6. Сечение структуры МОП-транзистора с двойным затвором

трические параметры МОП-транзисторов. Типовое значение толщины изолированного канала в структуре с "туннелем" в направлении тока — 5 нм (см. рис. 5); для структур с "туннелем" поперек канала — 7 нм (рис. 6). Для полной локальной изоляции транзисторов используются слои толщиной не менее 10 нм. Во всех случаях толщина удаляемого слоя SiGe — 20...40 нм.

МОП-структуры с локальной изоляцией не решают принципиально проблему утечек, а уменьшают их до приемлемого уровня. Качество изолированных кремниевых слоев очень хорошее. Параметры МОП-транзисторов достаточно высокие. Например, транзистор с двойным затвором длиной 70 нм, с эффективной толщиной оксида 2 нм, толщиной изолированного канала 30 нм характеризуется максимальным током стока 1950 мА/мм, током утечки 280 мкА/мм при напряжении питания 1,2 В (см. рис. 6) [16].

### МОП-транзисторы на основе слоев напряженного кремния

Деформация кристаллической решетки, вызванная механическим напряжением, проявляется в изменении энергетической диаграммы электронных состояний полупроводников. На рис. 7 схематически показано смещение границ валентной зоны и зоны проводимости кремния при деформациях кристалла в плоскости (по двум осям) и в объеме (по трем осям) [3]. При объемном сжатии



Рис. 7. Схематическое изображение эффектов двухосевого растяжения (а) и сжатия (б) в энергетической зоне кремния

кремния границы энергетических зон смещаются вверх, и область деформации будет притягивать к себе дырки. При объемном растяжении границы зон смещаются вниз, и область деформации притягивает электроны. При сжатии в плоскости смещение зон вверх сопровождается расщеплением энергетических уровней и уменьшением ширины запрещенной зоны (ШЗЗ). При растяжении в плоскости смещение зон вниз также сопровождается уменьшением ШЗЗ.

При выращивании гетероструктур на кремниевой подложке можно получить как напряженные, так и релаксированные слои. Период кристаллической решетки твердого раствора SiGe больше, а SiC меньше, чем у Si. Тонкие эпитаксиальные слои твердых растворов на кремниевой подложке будут деформированы в плоскости подложки. Слои SiGe сжаты, а SiC растянуты. Термообработка достаточно толстых слоев (более 100 нм) приводит к релаксации механических напряжений. Последующее выращивание тонких слоев кремния (менее 50 нм) на релаксированных слоях твердых растворов позволяет получать как сжатые (на SiC), так и растянутые (на SiGe) слои. Процесс выращивания и термообработки гетероструктуры реализуется в эпитаксиальном реакторе за один цикл.

Для интегральных КМОП-структур часто используются слои растянутого кремния на релаксированном слое кремния—германия. Расщепление энергетических уровней сопровождается увеличением подвижности как электронов, так и дырок. Максимальное увеличение подвижности в сравнении с контрольными образцами (без гетероструктуры) составляет для электронов 2,3 раза, а для дырок 1,4 раза. Увеличение максимального тока стока значительно меньше (~ 15 %), так как ток ограничен насыщенной дрейфовой скоростью носителей и сопротивлением истока. Основное преимущество гетероструктуры с напряженным кремнием состоит в уменьшении тока утечки в 5—10 раз. Потенциальный барьер в гетеропереходе создает поперечное электрическое поле и фактически изолирует скрытый слой SiGe от тока утечки, ограниченного пространственным зарядом между истоком и стоком. Относительное снижение тока утечки одинаково для *n*- и *p*-канальных МОП-транзисторов.

Совершенствование КМОП-структур для цифровых микросхем требует, в первую очередь, улучшения характеристик *p*-канальных транзисторов. Максимальный ток стока *p*МОП- меньше тока *n*МОП-транзисторов в 2,3...2,7 раза. Соответственно размеры и емкость *p*МОП-транзисторов в схеме во столько же раз больше, чем *n*МОП. Для улуч-

шения характеристик  $p$ МОП необходимо стремиться к увеличению подвижности дырок в канале и уменьшению сопротивления истока, и, в первую очередь, контактного сопротивления металлизации к полупроводнику. Наибольшее увеличение подвижности дырок в канале (до 80 %) достигается в напряженном кремнии с объемным сжатием. Наименьшее контактное сопротивление к области  $p$ -типа ( $\sim 10^{-8}$  Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup>) получено в контактах к слоям SiGe, легированных бором.

Корпорация *Intel* разработала технологический процесс изготовления КМОП-микросхем с длиной затвора 45 нм и с использованием объемно-напряженного кремния. Сечение структуры приведено на рис. 8 [17, 18].

Объемное сжатие в области канала  $p$ МОП создается в процессе селективной эпитаксии слоев SiGe в областях истока и стока. Перед эпитаксией в областях истока и стока создаются углубления около 100 нм. Достаточно толстый слой SiGe (более 100 нм) релаксирует и создает напряжения в окружающем кремнии. Легированные до предела растворимости области SiGe в контакте с силицидом никеля обеспечивают минимальное сопротивление истока и стока. Максимальный ток напряженных  $p$ МОП-транзисторов на 40–60 % больше контрольных образцов;  $n$ МОП-транзисторы в этом технологическом процессе создаются в объемном кремнии. Растягивающее поверхностное напряжение в  $n$ МОП-структуре создается нанесением достаточно толстой пленки нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Для того чтобы эта пленка не компенсировала

сжимающие напряжения в  $p$ МОП-структурах, она локально легируется ионной имплантацией германия. Максимальный ток стока напряженных  $n$ МОП-транзисторов увеличивается на 10...15 %. Соотношение максимальных токов  $n$ МОП- и  $p$ МОП-транзисторов уменьшается до 1,4...1,6. Соответственно изменяется соотношение размеров  $n$ МОП- и  $p$ МОП-транзисторов. Быстродействие КМОП-вентилей возрастает на 25...30 %.

### МОП-транзисторы на основе гетероструктур Si—SiGe—Si

Зонные структуры твердого раствора SiGe и монокристаллического кремния одинаковы. Сжатие слоя SiGe в плоскости приводит к расщеплению зоны проводимости и валентной зоны (см. рис. 7). Граница зоны проводимости имеет тот же энергетический уровень, а граница валентной зоны смещается вверх. Подвижность электронов в плоскости деформации уменьшается, а дырок возрастает. Кроме того, подвижность дырок и смещение валентной зоны увеличиваются с ростом доли германия в твердом растворе.

На рис. 9 показана энергетическая диаграмма гетероструктурного  $p$ -канального МОП-транзистора [19]. Скрытый слой SiGe покрыт тонким барьерным слоем Si. Проводящий инверсный слой образуется на границе скрытого и барьерного слоев. В скрытом слое нет легирующих примесей и поверхностных состояний, снижающих подвижность носителей. Для низких концентраций носителей достигнуто увеличение подвижности дырок

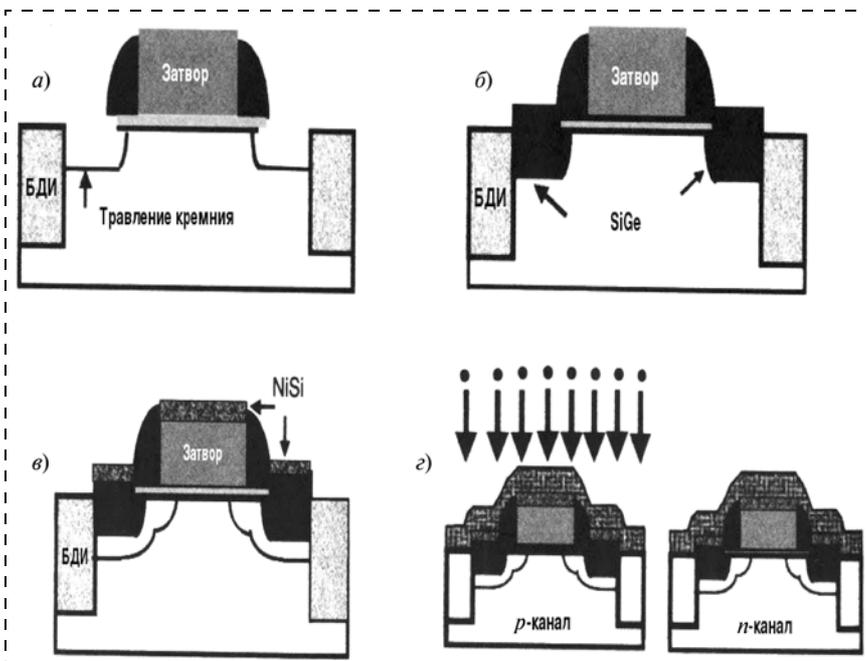


Рис. 8. Травление углублений в областях стока—истока (а); селективная эпитаксия в областях стока—истока (б); формирование контактного слоя (в); создание напряжения в структуре  $n$ МОП нанесением пленки нитрида кремния и компенсация напряжения в  $p$ МОП имплантацией германия в пленку нитрида (г)

до 90 %, т. е. почти вдвое. Однако для МОП-транзисторов требуется высокая поверхностная концентрация носителей. Увеличению концентрации препятствует малое значение смещения валентной зоны в SiGe. При сравнительно небольших напряжениях на затворе потенциал на границе барьерного слоя с оксидом становится ниже потенциала на границе барьерного и скрытого слоев. Образуется второй инверсный слой с низкой подвижностью дырок. Характеристики транзистора ухудшаются.

Бездефектные скрытые слои твердого раствора могут содержать до 20 % германия. При большей доле германия напряжения в структуре релаксируют в процессе последующих термообработок. В скрытом слое возникают структурные дефекты, а энер-

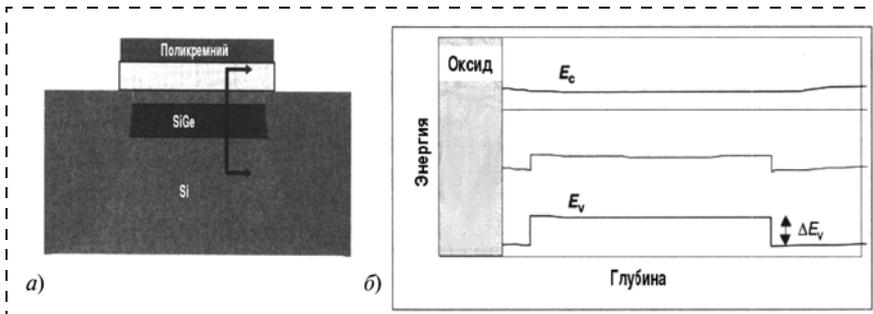


Рис. 9. Сечение гетероструктуры для  $p$ МОП-транзистора со сжатым слоем SiGe (а); энергетическая диаграмма гетероструктурного  $p$ МОП-транзистора (б)

гетероструктурная структура становится неуправляемой. Проблема решается путем использования для скрытого слоя тройного твердого раствора SiGeC. Введение в раствор углерода уменьшает среднее значение периода кристаллической решетки, снижает напряжения в скрытом слое. Скрытый слой с 40 % германия и 1,0 % углерода характеризуется значением напряжений, соответствующих 20 %-ной доле германия в отсутствие углерода. Смещение границ валентной зоны и максимальная концентрация дырок в скрытом слое увеличиваются вдвое.

Барьерный слой кремния служит не только для создания требуемой энергетической диаграммы в канале МОП-транзистора, но и для выращивания за его счет термического подзатворного диэлектрика. Остаточная толщина барьерного слоя кремния около 1,5 нм. Эффективная толщина оксида увеличивается на 0,5 нм. Попытки создать гетероструктурный МОП-транзистор без барьерного слоя не привели к улучшению его характеристик.

В транзисторах с коротким каналом увеличение подвижности слабо влияет на ток стока. Важнее удельная емкость затвора, которая у гетероструктурных транзисторов меньше. Управляющую емкость снижает барьерный слой кремния. Однако для предельно коротких затворов нанометровых размеров проявляется механизм квазибаллистического переноса носителей в сильном поле стока. Для этого механизма ток канала ограничивается инжекцией носителей через потенциальный барьер на границе с истоком:

$$I_{ст} = WC_3 V_{теп} [(1 - r)/(1 + r)] (V_3 - V_{п}), \quad (8)$$

где  $W$  — ширина канала;  $C_3$  — удельная емкость затвора;  $V_{теп}$  — тепловая скорость носителей в истоке;  $r$  — коэффициент отражения потенциального барьера.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что ток возрастает с увеличением подвижности. В гетероструктурных  $p$ МОП-транзисторах с длиной затвора 70 нм получено уве-

личение тока стока на 70 % по сравнению с контрольным образцом в монокристаллическом кремнии.

Целью разработки технологии является процесс производства КМОП-микросхем. Улучшение характеристик  $p$ МОП-транзисторов не должно сопровождаться ухудшением характеристик  $n$ МОП. Пока не разработаны гетероструктуры одинаково эффективные для  $n$ - и  $p$ -канальных приборов. В КМОП-структуре

$p$ -канальные приборы размещаются в обтравленных мезаобластях с гетероструктурными слоями;  $n$ -канальные приборы формируются в монокристаллической подложке.

### Заключение

Переход к нанометровым размерам МОП-транзисторов потребовал внесения значительных изменений в типовую структуру КМОП-микросхем. Разработано много технических решений, повышающих надежность изделий, снижающих утечки, увеличивающих управляемые токи. Однако все предложенные решения имеют ограниченное применение и не свободны от недостатков. В большинстве случаев эти решения не совместимы в одной КМОП-структуре. Важнейшей задачей полупроводниковой технологии является унификация нанометровых КМОП-структур, оборудования и процессов для их производства.

Рубежи развития технологии, определенные в ITRS (Международной технологической дорожной карте для полупроводников), безусловно, будут достигнуты. Процессы для реализации КМОП-структур с размерами до 20 нм уже разработаны, имеются лабораторные образцы.

Проблемы развития лежат в области экономики и унификации производства. Сейчас освоено производство уже трех поколений нанометровых микросхем (90, 65, 45 нм). Однако нанотехнология не стала массовой. Только унификация физических структур, процессов и оборудования для уже существующего производства может создать основу развития нанотехнологии следующих поколений.

### Список литературы

1. Dennard R., Gaensslen F., Kuhn L., Yu H. Design of micron MOS switching devices // Presented at IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). Dec. 1972.
2. Красников Г. Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Изд. ЗАО РИЦ "Техносфера", 2002. Ч. 1. 101 с.
3. Cressler J. D. Silicon Heterostructure Handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.

4. **Rim K., Chen J.** et al. Digest of Symposium on VLSI Technology // HI. 2002. P. 98–99.

5. **Maria D. D., Carter E., Arnold D.** Impact ionization and charge formation in Silicon dioxide films on silicon // Applied Physics Letters. 1992. V. 60. N 17. P. 2118–2120.

6. **Чайнов А.** Внутренняя автоэлектронная эмиссия // Успехи физических наук. 1961. Т. 75. Вып. 1. С. 169–194.

7. **Yamaguchi M., Sakoda T., Minakata H., Xiao S., Morisaki Y., Ikeda K., Mishima Y.** Formation of HfSiON/SiO<sub>2</sub>/Si-Substrate Gate Stack With Low Leakage Current for High-Performance High-k MOSFETs // IEEE Transactions on Electron Devices. April 2006. Vol. 53. N 4. P. 923–925.

8. **Casse 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<sub>2</sub>/Metal Gate MOSFETs: Physical Insight Into Critical Parameters // IEEE Transactions on Electron Devices. April 2006. V. 53. N 4. P. 759–768.

9. **Giusi G., Crupi F., Pace C., Ciofi C., Groeseneken G.** Comparative Study of Drain and Gate Low-Frequency Noise in nMOSFETs With Hafnium-Based Gate Dielectrics // IEEE Transactions on Electron Devices. April 2006. Vol. 53. N 4. P. 823–828.

10. **Von Haartman M., Malm B., Ostling M.** Comprehensive Study on Low Frequency Noise and Mobility in Si and SiGe pMOSFETs With High-k Gate Dielectrics and TiN Gate // IEEE Transaction on Electron Devices. April 2006. Vol. 53, N 4. P. 836–843.

11. **Майская В.** Транзисторы компании Intel с тройным затвором. Закон Мура по-прежнему справедлив // Электроника. Наука, Технология, Бизнес. 2006. № 7. С. 50–52.

12. **Havaldar D. S., Katti G., DasGupta N., DasGupta A.** Subthreshold Current Model of FinFETs Based on Analytical Solution of 3D Poisson's Equation // IEEE Transactions on Electron Devices. April 2006. Vol. 53. N 4. P. 737–742.

13. **Monfray S., Skotnicki T., Tavel B., Morand Y., Descombes S., Talbot A., Dutartre D., Leverd F., Le Fric Y., Palla R., Pantel R., Haond M., Nier M.-E., Vizoz C., Louis D.** Highly-performant 38 nm SON (Silicon-On-Nothing) P-MOSFETs with 9 nm-thick channels // IEEE SOI Conference Proc. 2002. P. 22–25.

14. **Skotnicki T., Jurczak M., Gwoziecki R., Lenoble D., Ribot P., Paoli M., Martins J., Tormen B., Grouillet A., Pantel R., Galvier J.** Heavily doped and extremely shallow junctions on insulator — by SONCTION (SilicON Cut-off junction) process // IEDM Tech. Dig. 1999. P. 513–516.

15. **Monfray S., Skotnicki T., Morand Y., Descombes S., Paoli M., Ribot P., Talbot A., Dutartre D., Leverd F., Lefric Y., Pantel R., Haond M., Renaud D., Nier M.-E., Vizoz C., Louis D.** First 80 nm SON (Silicon-On-Nothing) MOSFETs with perfect morphology and high electrical performance // IEDM Tech. Digest Proc. 2001. P. 645–648.

16. **Jurczak M., Skotnicki T., Paoli M., Tormen B., Martins J., Regolini J. L., Dutartre D., Ribot P., Lenoble D., Pantel R., Monfray S.** SON (Silicon-On-Nothing) — an Innovative Process for Advanced CMOS // IEEE Trans. Electron Dev. Nov. 2000. Vol. 47. P. 2179.

17. **Ito S.** et al. Mechanical stress effect of etch-stop nitride and its impact on deep submicron transistor design // Technical Digest of the IEEE International Electron Devices Meeting, Washington. 2000. P. 247–250.

18. **Shimizu A.** et al. Local mechanical-stress control (LMC): a new technique for CMOS-performance enhancement // Technical Digest of the IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco. 2001. P. 433–436.

19. **Nayak D., Woo J. C. S., Park J. S., Wang K. L., MacWilliams K. P.** Enhancement-mode quantum-well GeSi MOSFET // IEEE Electron Dev. Lett. 1991. 12. P. 154–156.

УДК 531.781.2.084.2.629.7

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

## ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МЭМС-СТРУКТУР ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДАТЧИКОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ВИБРОУСКОРЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

*Предложены методы и средства минимизации влияния повышенных виброускорений и температур в МЭМС-структурах тонкопленочных датчиков. Рассмотрены их конкретные реализации, позволяющие повысить устойчивость МЭМС-структур тонкопленочных датчиков к воздействию виброускорений и температур.*

Воздействия виброускорений и температур являются критическими факторами для многих изделий, эксплуатирующихся в экстремальных условиях

[1]. В настоящее время при изготовлении МЭМС-структур, а также интегральных микросхем и других изделий микро- и наноэлектроники для электрического соединения тонкопленочных контактных площадок с внешними выводами с помощью выводных проводников используются различные способы сварки: контактной, ультразвуковой и т. п. Недостатком известных методов построения МЭМС-структур является сравнительно невысокая виброустойчивость, связанная с низкими прочностными характеристиками выводных проводников, что объясняется необходимостью выполнения пленки и выводных проводников из пластичных материалов: золота, алюминия и других, обладающих сравнительно невысокой прочностью и температурой плавления. Кроме того, необходимость применения пластичных материалов для изготовления пленок и выводных проводников обуславливает сравнительно низкую температурную устойчивость соединения в связи с диффузией

сравнительно низкоплавких материалов через диэлектрик, находящийся под тонкой пленкой.

Применение тугоплавких материалов для изготовления тонких пленок и выводных проводников в известных решениях затруднено, поскольку возможно повреждение диэлектрической пленки, находящейся под тонкой пленкой, вследствие необходимости значительного разогрева пленки и детали для их сварки. Кроме того, недостатком известных методов построения МЭМС-структур являются сравнительно неширокие функциональные возможности, например, невозможно присоединение выводных проводников к тонкопленочным контактными площадкам малой (менее 0,6 мкм) толщины. Недостатком известных методов является также необходимость применения драгметаллов.

Особенность предлагаемого метода построения МЭМС-структур связана с разработанным способом соединения выводных проводников с тонкими токопроводящими пленками. Способ заключается в деформации выводного проводника в пределах упругости путем сдавливания его между пленкой и дополнительно введенным элементом в виде пластины определенной конфигурации и закреплении этого элемента на проводнике [2]. Предлагаемый способ реализуется следующим образом. Изготавливают проводники из упругого материала, например из сплава 79НМ, толщиной порядка 50 мкм. Помещают проводник 1 (рис. 1, а) на тонкую токопроводящую пленку 2, выполненную, например, в виде тонкопленочной структуры "молибден—никель" толщиной 0,3 мкм. Сдавливает проводник 1 между пленкой 2 и элементом 3 с помощью усилия  $F$ , приложенного к элементу 3, деформируя его в пределах упругости при неподвижно закрепленной подложке 4. Жестко закрепляют элемент 3 на подложке 4. Закрепление может осуществляться любым известным методом: лазерной или электронно-лучевой сваркой, механическим прижатием и т. п.

В результате механического закрепления проводника обеспечивается прочность соединения, а следовательно, и виброустойчивость соединения. Упругая деформация проводника обеспечивает воздействие усилия, прижимающего проводник к пленке. Диэлектрическая пленка 5 подложки выполняется, например, в виде тонкопленочной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—SiO}$  толщиной 2 мкм. Диэлектрическая пленка 6 электрода выполняется аналогично. При воздействии повышенной температуры на соединение вследствие применения тугоплавких материалов для изготовления пленки и проводника диффузия материалов проводника и токопроводящей пленки через диэлектрик 5 на подложку 4 будет существенно меньше по сравнению с известными решениями. В результате этого увеличится температурная устойчивость соединения.

После закрепления элемента 3 вакуумируют внутреннюю полость датчика. Для повышения прочности соединения перед сдавливанием проводника возможно выполнение на элементе 3 в области соприкосновения с проводником дополнительной тонкой токопроводящей пленки 7 (рис. 1, б), аналогичной тонкой токопроводящей пленке 2.

Оптимизацию усилия сдавливания проведем из условия равенства сил, стремящихся вырвать проводник из гнезда, образованного пленкой и дополнительным элементом ( $F_1$ ) (рис. 1, а), и сил, стремящихся удержать деталь в гнезде ( $F_2$ ). Предельное значение силы  $F_1$ , приводящей к разрыву проводника, равно  $F_1 = \sigma_b S$ , где  $\sigma_b$  — предел прочности материала проводника;  $S$  — площадь поперечного сечения проводника. Усилие, стремящееся удержать проводник в гнезде, зависит от усилия сдавливания:  $F_2 = KF$ , где  $K$  — коэффициент, определяемый экспериментальным путем. Приравнявая выражения для сил и проведя необходимые преобразования, получаем

$$F = \frac{\sigma_b S}{K}. \quad (1)$$

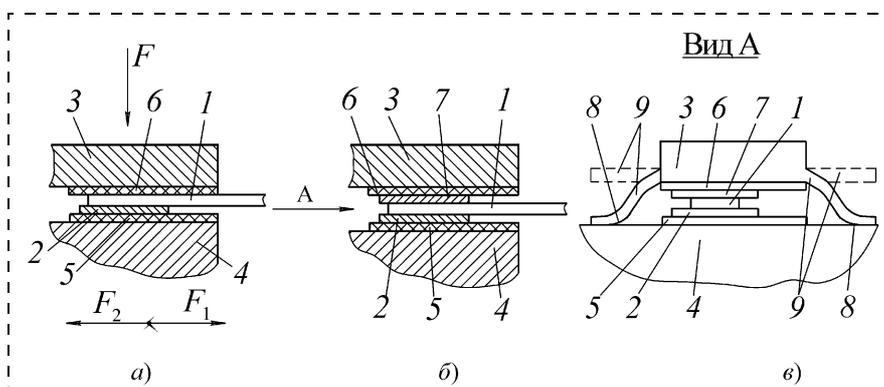


Рис. 1. Модель предлагаемого способа присоединения выводных проводников

Физический смысл соотношения заключается в отсутствии необходимости увеличения усилия, препятствующего вырыванию проводника из гнезда, свыше усилия, при котором проводник обрывается. В то же время нецелесообразно делать усилие, препятствующее вырыванию проводника из гнезда, меньше усилия, при котором проводник обрывается, так как это приведет к снижению виброустойчивости.

При реализации способа после проведения всех операций элемент 3 закрепляют на подложке, например, с помощью лазерной сварки. Закрепление можно осуществлять через зазор, учитывая достаточно малый его размер (например, 50 мкм). Возможен другой вариант. Для обеспечения усилия прижатия выполняют на элементе 3 утонченные периферийные участки 9 (рис. 1, в). Поперечное сечение утонченных периферийных участков выбирают таким образом, чтобы при их прогибе до соприкосновения с подложкой тонкой пленки автоматически обеспечивалось необходимое усилие прижатия элемента 3 к проводнику. Жестко закрепляют утонченные участки на подложке, например, с помощью лазерной сварки.

Наиболее просто предлагаемый метод построения реализуется в МЭМС-структурах квазидифференциальных тонкопленочных емкостных датчиков давления, которые, как известно, содержат три вывода и соответственно три выводных проводника. В этом случае для обеспечения равномерности воздействующих усилий достаточно разместить контактные площадки и выводные проводники равномерно (под углом 120°) по окружности [3]. Тогда в качестве дополнительно введенного элемента может выступать пластина, на которой размещены неподвижные обкладки измерительного и опорного конденсаторов. Такое построение МЭМС-структуры квазидифференциальных тонкопленочных емкостных датчиков давления позволяет повысить вибро- и термоустойчивость датчиков за счет применения выводных проводников из более прочных и тугоплавких материалов, а также за счет уменьшения размеров датчика.

Реализация предлагаемого метода построения в МЭМС-структурах тонкопленочных тензорезисторных датчиков давления имеет особенности, связанные с необходимостью применения в таких структурах не менее четырех выводов и соответственно не менее четырех выводных проводников. В этом случае дополнительно введенный элемент должен обеспечить одинаковость усилий для прижатия не менее четырех выводных проводников к соответствующим контактным площадкам. На рис. 2 показана МЭМС-структура тонкопленочного тензорезисторного датчика давления, которая содержит вакуумиро-

ванный корпус 1, мембрану 2 с опорным основанием 3. На поверхности мембраны нанесен слой диэлектрика 4 с тензорезисторами 5, соединенными в мостовую схему и размещенными на опорном основании контактными площадками 6 с плоскими выводными проводниками 7, соединяющими контактные площадки с контактами 8 гермоколлекции. Контактные площадки размещены на одинаковом расстоянии от центра мембраны и друг от друга [4].

Плоские выводные проводники частично размещены между мембраной и дополнительным диском 9, покрытым по периферии со стороны мембраны диэлектриком 10, с контактными площадками 11, расположенными зеркально-симметрично контактными площадкам мембраны. На противоположной стороне диска в области размещения выводных проводников имеются выступы 12, размеры которых равны размерам части выводных проводников, расположенных между мембраной и диском. Между выступами на одинаковом расстоянии от них выполнены радиально расположенные утолщения 13, пересекающиеся в центре диска. Границы 14 утолщений имеют вид идентичных частей окружностей с центрами, расположенными в центре 15 каждого выступа. На диске со стороны мембраны выполнена выемка 16.

Предлагаемый способ реализуется следующим образом. Методами тонкопленочной технологии

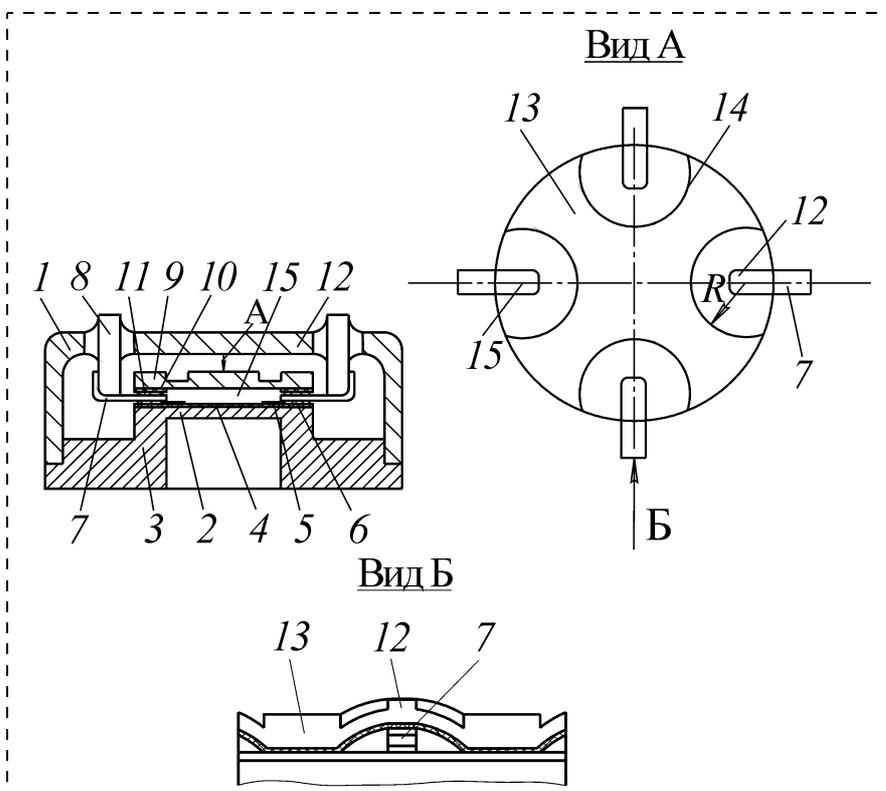


Рис. 2. Модель МЭМС-структуры тонкопленочного тензорезисторного датчика давления с предлагаемым способом присоединения выводных проводников

формируют на мембране слой диэлектрика с тензоэлементами и контактными площадками. Аналогичными методами на дополнительном диске формируют слой диэлектрика с контактными площадками. Затем размещают выводные проводники на контактных площадках. К центру диска прикладывают усилие, направленное в сторону мембраны, прижимая тем самым утолщения к мембране до соприкосновения диска в областях расположения утолщений. Вакуумируют и герметизируют МЭМС-структуру. Нагревают ее до максимальной рабочей температуры, выдерживают при этой температуре и охлаждают до полного восприятия температуры нормальных климатических условий [4].

При воздействии повышенных виброускорений виброустойчивость будет выше, чем у известных структур, вследствие большей прочности присоединения выводных проводников к контактными площадкам мембраны и большой прочности самих выводных проводников (в результате применения более прочных материалов). Вследствие возможности применения тугоплавких материалов для изготовления контактных площадок и выводных проводников диффузия материалов контактных площадок и выводных проводников в диэлектрик существенно уменьшается, в результате чего такая МЭМС-структура может эксплуатироваться при более высоких температурах.

Рассматривая часть диска, заключенную между выступами и утолщением, как мембрану с жестким центром, можно записать в соответствии с [5] значение прогиба выступа в виде

$$\omega_0 = k_1 A_0 \frac{\theta R^2}{Eh^3}, \quad (2)$$

где  $k_1 = \frac{\pi}{\pi - \arccos b/2R}$  — коэффициент, учитывающий незамкнутость утолщения;

$$A_0 = \frac{3(1-\mu^2)}{\pi} \left[ \frac{k_2^2 - 1}{4k_2^2} - \frac{\ln^2 k_2^2}{k_2^2 - 1} \right]; \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{R}{r_0}; \quad (4)$$

$\theta$  — усилие, действующее на жесткий центр;  
 $R$  — радиус границы утолщения;

$$r_0 = \frac{a+b}{2}; \quad (5)$$

$a$  — ширина выводного проводника;  $b$  — длина части выводного проводника, размещенного между мембраной и диском;  $h$  — толщина части диска, заключенной между выступом и утолщением.

В нашем случае прогиб выступа равен толщине проводника:  $\omega_0 = c$ , действующее усилие равно оптимизированному усилию сдвигания:  $\theta = F$ . Преобразуя соотношение для прогиба выступа, получим:

$$h = \sqrt[3]{k_1 A_0 \frac{\theta R^2}{Ec}}. \quad (6)$$

Таким образом, за счет деформирования диска при толщине части диска, заключенной между выступом и утолщением, определенной по формуле (6), автоматически обеспечивается необходимое усилие прижатия проводника.

Экспериментальные исследования МЭМС-структур, выполненных в соответствии с предлагаемыми решениями, показали, что виброустойчивость таких МЭМС-структур выше возможностей имеющихся вибростендов ( $20\,000\text{ м/с}^2$ ). МЭМС-структуры емкостных тонкопленочных датчиков давления при использовании молибден-никелевых контактных площадок и выводных проводников из сплава 79НМ работоспособны до температуры  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [6]. Возможно увеличение рабочей температуры при использовании более тугоплавких материалов. Традиционные методы построения МЭМС-структур обеспечивают работоспособность при температурах не более  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . В соответствии с предложенными методами и средствами построения МЭМС-структур тонкопленочных датчиков можно присоединять выводные проводники к тонкопленочным контактными площадкам практически любой реальной толщины. Кроме того, преимущество предлагаемых решений по сравнению с известными методами построения МЭМС-структур является возможность присоединения к контактными площадками выводных проводников существенно большей толщины, что позволяет использовать их непосредственно в качестве гермовыводов. Причем все соединения осуществляются из материалов, не содержащих драгметаллы.

#### Список литературы

1. 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.
2. Белозубов Е. М. Патент РФ № 2041778. Способ приварки детали к тонкой токопроводящей пленке. Оpubл. 20.08.95. Бюл. № 23.
3. Белозубов Е. М. Патент РФ № 1778577. Емкостный датчик давления. Оpubл. 30.11.92. Бюл. № 44.
4. Белозубов Е. М. Патент РФ № 1717978. Датчик давления и способ его изготовления. Оpubл. 15.02.92. Бюл. № 6.
5. Андреева Л. Е. Упругие элементы приборов. М.: Машиностроение, 1981. 392 с.
6. Belozubov E. M. Especially temperature-resistant and vibration-proof lead-to-pad bonds of microelectronic technology devices // SEMI GIS Zelenograd Russia. 1999. P. 40.

**В. В. Козырев**, д-р техн. наук, проф.,  
Владимирский государственный университет

## РАЗРАБОТКА МЕХАТРОННЫХ МОДУЛЕЙ С ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ

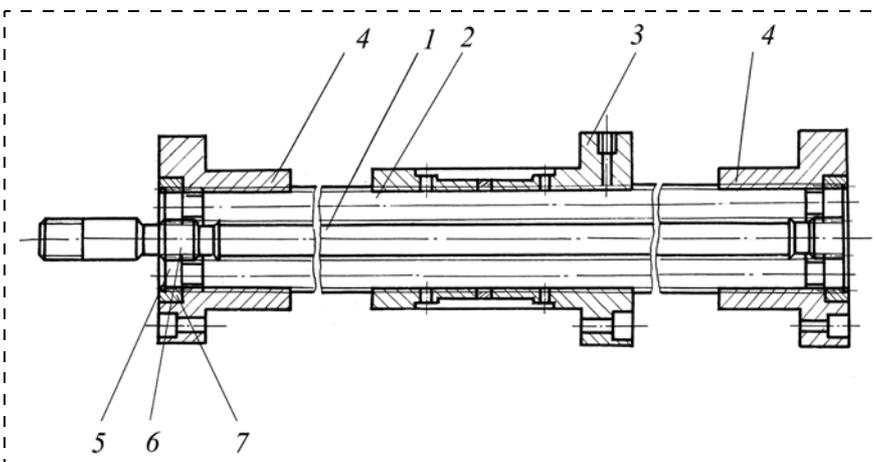
*Нанотехнологическое оборудование для изготовления печатных плат, подвижек для столиков туннельных микроскопов, терабитных запоминающих устройств, установок для выращивания кристаллов, систем активной оптики и т. п. требует создания мехатронных модулей с высокой разрешающей способностью порядка 0,02 мкм (20 нм).*

*Описаны разработки мехатронных модулей на базе роликовинтовых передач для однокоординатных подвижек и трехкоординатных манипуляторов для туннельных микроскопов, для сверхвакуумного аналитического модуля контроля полупроводниковых материалов, для оптико-механических устройств систем автоматической юстировки, для регулирования положения панелей отражающей поверхности радиотелескопа миллиметрового диапазона.*

Коллективом кафедры "Теоретическая и прикладная механика" ВлГУ созданы планетарные передачи винт—гайка с резьбовыми роликами типа ЗК (РВПЗК) (рис. 1) и разработаны теория и методика их проектирования [1, 2].

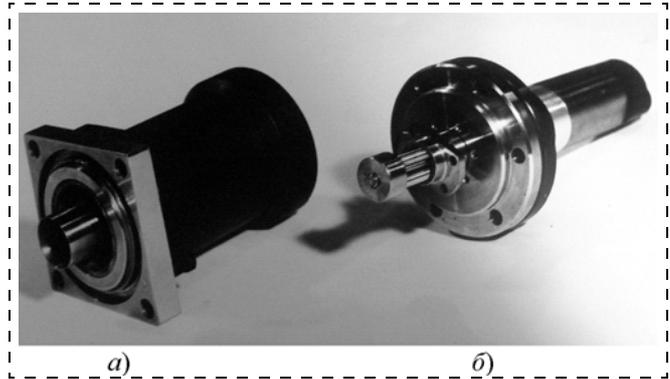
Передачи РВПЗК при малых и средних длинах перемещений по сравнению с известными зарубежными передачами типа РВPSR и РВPSV обладают следующими преимуществами:

- широким диапазоном выбора передаточных отношений с обеспечением высокой редукции;
- высокой кинематической точностью и плавностью работы;



**Рис. 1.** Планетарная передача с длинными резьбовыми роликами и опорными гайками РВПЗК:

1 — винт; 2 — резьбовые ролики; 3 — ходовая гайка; 4 — опорная гайка; 5 — зубчатые венцы роликов; 6 — зубчатые венцы винта; 7 — зубчатые венцы опорных гаек



**Рис. 2.** Однокоординатная подвижка для нанотехнологического оборудования на базе РВПЗК 12,6×0,1:

а — корпус с рабочим органом; б — передача с электродвигателем

- в несколько раз меньшим моментом инерции;
- в несколько раз большей долговечностью;
- повышенной жесткостью при одинаковых габаритных размерах.

Создание нанотехнологического оборудования и наносистем (оборудование для изготовления печатных плат, подвижки для предварительного перемещения иглы туннельных микроскопов, терабитных запоминающих устройств, а также установок для выращивания монокристаллов и т. д.) требует создания приводов и мехатронных модулей с высокой разрешающей способностью порядка 0,02 мкм (20 нм).

Работы в этом направлении начаты в ВлГУ в сотрудничестве с НИИ "НПО микроэлектроники и нанотехнологии "Дельта" (г. Москва) в 1992 г. На базе РВПЗК были созданы опытные образцы однокоординатных подвижек (рис. 2) и трехкоординатных манипуляторов (рис. 3) для перемещения иглы туннельного микроскопа. Результаты этих совместных работ были доложены на стендовом докладе на II международной научно-технической конференции по нанотехнологиям, а опытные образцы были представлены на выставке НАНО-2 в г. Москве в 1993 г.

В настоящее время концерном "Наноиндустрия" совместно с ВлГУ начата работа по созданию привода на базе малогабаритной высокоточной передачи типа ЗК для однокоординатного перемещения различных сменных модулей в устройстве подвода нанотехнологического оборудования.

Однокоординатные подвижки на базе РВПЗК 12,6×0,1 (рис. 4) были использованы для плавного подвода образца в позицию контроля сверхвакуумного аналитического модуля для контроля полупроводниковых

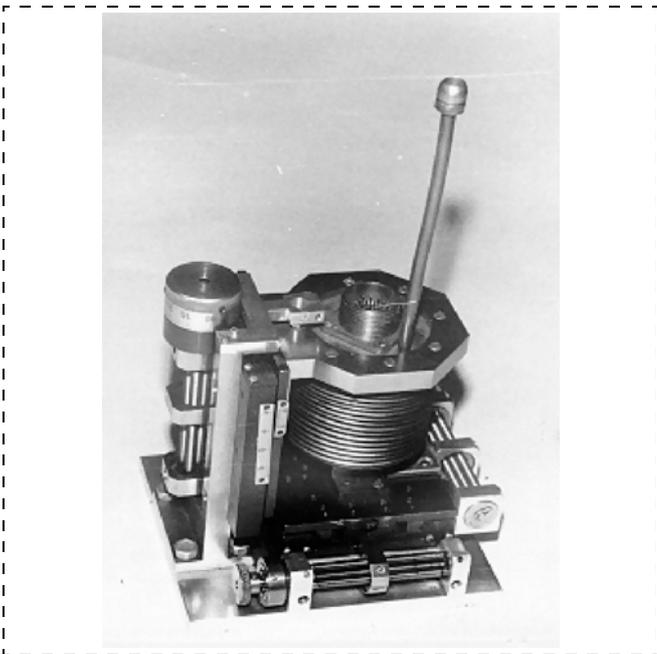


Рис. 3. Трехкоординатный манипулятор на базе РВПЗК 12,6×0,1

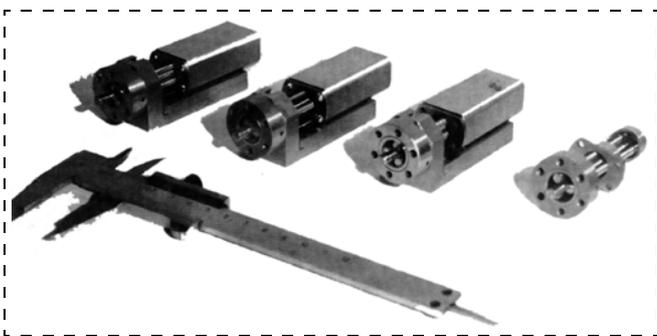


Рис. 4. Исполнительные механизмы шагового привода на базе РВПЗК 12,6×0,1

материалов в НТ МТД при Институте физических проблем (г. Зеленоград).

Совместно с НПО "Энергомаш" (г. Химки Московской обл.) на базе РВПЗК 21,6×0,1 были созданы шаговые приводы (рис. 5) с высокой разрешающей способностью для оптико-механического устройства системы автоматической юстировки НПО "Энергомаш". Согласно акту испытаний НПО "Энергомаш", погрешность угла поворота рамки карданного подвеса, управляемого этим приводом, составила от 2 до 10". По результатам независимых испытаний этого привода в ГОИ им. Вавилова впервые в РФ достигнута разрешающая способность 0,06 мкм/шаг со средним квадратическим отклонением 0,02 мкм. За период с 1988 по 1993 г. было поставлено на НПО "Энергомаш" 120 приводов, ставших типовыми мехатронными модулями НПО в оптико-механических узлах.

Для регулировки положения панелей, образующих отражающую поверхность радиотелескопа миллиметрового диапазона с адаптивным рефлектором диаметром 70 м для дальней космической связи,

спроектирован и изготовлен шаговый электропривод (рис. 6) на базе передачи РВПЗК 30×0,25 (рис. 7), специального шагового электродвигателя с полым ротором и микропроцессорной системы управления. Наш актуатор по сравнению с актуатором, выполненным на базе шариковинтовой передачи и червячного редуктора фирмой "Sardinia radio telescope" (Италия), имеет в 2,1 раза меньшую массу, меньшие габаритные размеры, в три раза меньшую погрешность позиционирования и не меньшую грузоподъемность.

Работа выполняется совместно с ОАО "КБ специального машиностроения", "Электроприбор" и другими организациями (г. Санкт-Петербург) по заказу ФИАН им. П. Н. Лебедева в рамках межправительственного российско-узбекского соглашения "О создании международной радиоастрономической обсерватории на плато Суффа".

В настоящее время рассматривается возможность использования РВПЗК в новом международном космическом проекте орбитального 12-метрового радиотелескопа "Миллиметрон").

Перспективность в плане повышения разрешающей способности мехатронных модулей на базе разработанных во ВлГУ роликвинтовых передач типа РВПЗК с зубчатыми синхронизаторами по сравнению с мехатронными модулями на базе



Рис. 5. Электромеханический привод (сверху) и передача РВПЗК 21,6×0,1



Рис. 6. Общий вид шагового электромеханического привода на базе РВПЗК 30×0,25



Рис. 7. Передача РВПЗК 30×0,25

РВПСР и РВПСВ определяется следующими отличительными особенностями РВПЗК:

- при более высокой редукции, которой обладает РВПЗК по сравнению с другими типами передач винт—гайка, и при одном и том же угле поворота винта длина перемещения ходовой гайки оказывается минимальной по сравнению с другими типами передач;
- более высокий КПД РВПЗК по сравнению с другими типами передач при одной и той же редукции также повышает чувствительность и уменьшает мертвый ход (момент холостого хода РВПЗК обычно является минимальным);
- если в ШВП и в РВПСР и РВПСВ имеем четыре последовательно расположенных подвижных сопряжения: наружное кольцо опорного подшипника — тело качения, тело качения — внутреннее кольцо опорного подшипника, винт — тело качения, тело качения — ходовая гайка, то в РВПЗК имеем два последовательно расположенных подвижных сопряжения: опорная гайка—длинный ролик, длинный ролик—ходовая гайка, а третье сопряжение длинный ролик—винт вследствие большего числа параллельно действующих точек контактов оказывает меньшее влияние на точность кинематической цепи (согласно принципу кратчайшей цепи меньшее число последовательно расположенных подвижных сопряжений РВПЗК определяет ее более высокую кинематическую точность по сравнению с кинематической точностью ШВП и РВПСР и РВПСВ);
- большое число параллельно работающих контактов в резьбовых сопряжениях при малом числе последовательно соединенных звеньев усредняет погрешности резьб в отдельных точках контактов и повышает жесткость передачи, что способствует обеспечению ее высокой кинематической точности и снижению мертвого хода.

Главным препятствием получения более высокой разрешающей способности на уже освоенных нами РВПЗК с зубчатыми синхронизаторами являются повышенные циклические погрешности передач вследствие повышенных геометрических погрешностей зубьев, получаемых при термической обработке. Для повышения разрешающей способности РВПЗК с зубчатыми синхронизаторами необходимо проведение химико-термической обработки зубчатых венцов

в виде азотирования со специально подобранными параметрами термической обработки, предотвращающими недопустимые отклонения осей роликов от прямолинейности и обеспечивающими необходимую соосность зубчатых венцов по концам роликов.

Более перспективными в плане повышения разрешающей способности представляются мехатронные модули на базе разработанных во ВлГУ роликвинтовых передач типа РВПЗК с резьбовыми синхронизаторами [патент РФ № 2292502, Козырев В. В. Планетарная передача винт—гайка с длинными резьбовыми роликами]. РВПЗК с резьбовыми синхронизаторами обладают всеми достоинствами РВПЗК с зубчатыми синхронизаторами, но вместо зубчатых синхронизаторов снабжены резьбовыми. Использование при резьбовом синхронизаторе только точечного сопряжения резьб повышает значение коэффициента осевого перекрытия, особенно во внешнем сопряжении, и повышает плавность работы передачи. Вследствие этого повышается разрешающая способность мехатронного модуля.

В настоящее время в рамках госконтракта № 02.513.11.3001 (шифр "2007-3-1.3-11-01-210") по приоритетному направлению и мероприятию 1.3 "Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов" во ВлГУ выполняются теоретические и экспериментальные исследования по созданию унифицированных однокоординатных, двухкоординатных и трехкоординатных подвижек с высокой разрешающей способностью.

Блок решаемых теоретических проблем по совершенствованию РВПЗК и мехатронных модулей включает разработку математических моделей и моделирование:

- геометрических характеристик резьбовых сопряжений и сил трения в резьбовых сопряжениях РВПЗК с резьбовыми синхронизаторами, что связано с обеспечением их работоспособности (предотвращением заклинивания) и определением КПД;
- распределения нагрузки по точкам контактов резьбовых и зубчатых сопряжений в пространственной модели РВПЗК, что необходимо для определения статической грузоподъемности, долговечности, жесткости, КПД и кинематической погрешности передач;
- динамики мехатронного модуля на базе РВПЗК.

В результате поисковых исследований оформлена заявка на патент мехатронного модуля на базе новой структурной схемы планетарной передачи с резьбовыми роликами.

#### Список литературы

1. Козырев В. В. Прецизионные роликвинтовые передачи как исполнительные механизмы электромеханических приводов с микропроцессорной системой управления: достижения научной школы ВлГУ // Мехатроника, автоматизация, управление. 2003. № 10. С. 21—23.
2. Козырев В. В. О механизмах реализации программы инновационного развития РФ (с позиции опыта работы малого научно-технического коллектива) // Инновации. 2007. № 3 (101). С. 17—26.

УДК 681.586+621.38.049

**Э. И. Соборовер**, канд. хим. наук,  
**С. А. Кряжев**,  
Научно-исследовательский институт химии  
Государственного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования,  
"Нижегородский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского"

## **РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АКУСТООПТИЧЕСКОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ СЕНСОРНОГО ТИПА ДЛЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ И МЕДИКО- БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОПЛЕНОК (ТЕХНОЛОГИЯ "LAB ON CHIP").**

### **Часть 1. Конструкция, сочетающая измерения на поверхностно- акустических волнах и в режиме многократного поглощения и отражения света**

*Констатируется лавинообразный рост числа публикаций, посвященных разработкам полифункциональных измерительных ячеек сенсорного типа, т. е. выполненных с помощью технологий микро- и нанoeлектроники, и использованию технологии "Lab on Chip" в научных исследованиях нанопленок искусственного и естественного происхождения. Приводятся данные по разработке конструкции бифункциональной акустооптической сенсорной ячейки и данные синхронных измерений изменений частоты поверхностно-акустической волны 170 МГц и интенсивности света 645 нм, зондирующих нанопленку функционального полидиметилсилоксана в процессе сорбции аммиака. Дана интерпретация рассчитанным величинам: константе равновесия и коэффициентам диффузии газа в пленку.*

#### **Введение**

В последние годы в физике и химии твердого тела, в медико-биологических исследованиях наблюдается тенденция к уменьшению размеров исследуемых образцов. В первую очередь это связано с исследованиями в области наноматериалов и микросистемной техники [1]. С этой тенденцией

связано распространение и применение измерительных ячеек сенсорного типа, изготовленных по технологиям микро-, опто- и нанoeлектроники. Кроме этого, все большее распространение получают полифункциональные измерительные ячейки, позволяющие проводить одновременные измерения нескольких физических величин исследуемого объекта, изменяющихся в одном физико-химическом процессе [2, 3]. Это позволяет значительно увеличить степень информативности получаемых результатов. Число научных публикаций, касающихся разработок полифункциональных ячеек и их применений в научных исследованиях и в практических устройствах — приборах, растет лавинообразно. Несколько лет назад начал выпускаться международный журнал: "Lab on the Chip", что означает "лаборатория в чипе".

В настоящее время в аналитике широкое распространение получают сенсорные измерительные ячейки, объединяющие измерения акустических и оптических характеристик исследуемых объектов, что дает очень хорошие практические результаты при исследованиях тонких моно-, мульти- и нанопленок искусственного и естественного происхождения. Находят применение как объемные акустические волны (технология кварцевых микровесов — QCM), так и поверхностно-акустические волны (ПАВ) различных типов (технология SAW). Среди оптических технологий наиболее распространены технология поверхностного плазменного резонанса (SPR), технология планарного оптического волновода (PWG) в режиме многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) и эллипсометрия [4].

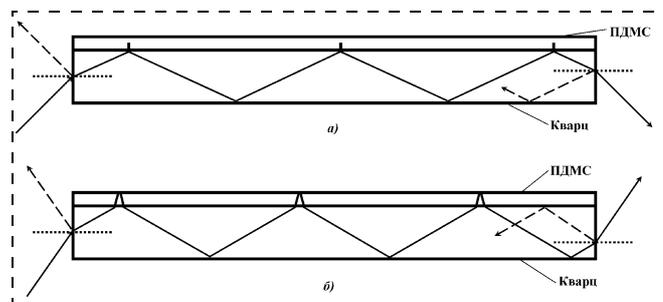
Ранее нами сообщалось о разработках плосковолноводного оптического химического сенсора, использующего режим МНПВО, и химического сенсора на ПАВ в конструкции "линия задержки" с использованием в качестве чувствительных слоев тонких нанопленок функционального полимера — полидиметилсилоксана (ПДМС) [5, 6]. Кроме этого, сообщалось о попытке совмещения обеих технологий в одном сенсоре, в котором использовались волна Рэлея с частотой 170 МГц и оптический режим однократного отражения света от поверхности раздела ПДМС/кварц; были проведены исследования процесса сорбции аммиака тонкой пленкой функционального ПДМС, которая помещалась на поверхность кварца в пространство между встречно-штырьевыми преобразователями (ВШП)

линии задержки [7]. Низкая по сравнению с акустическими измерениями чувствительность оптических измерений позволила проанализировать только диффузионные характеристики процесса сорбции аммиака пленкой ПДМС [8]. Цель данной статьи — показать, что с помощью перехода от простых оптических измерений к измерениям в режиме многократного поглощения и отражения света нанопленкой (волноводный режим) можно значительно увеличить уровень чувствительности оптических измерений, приблизив его к уровню чувствительности измерений на поверхностно-акустических волнах. Кроме этого, цель данной статьи — представить результаты синхронных оптических и акустических измерений процесса сорбции аммиака нанопленкой функционального ПДМС. Для этого предполагалось перейти от режима однократного отражения света в волноводный режим измерений и в качестве волновода использовать ПАВ-элемент, изготовленный из монокристалла кварца *AT*-срезы.

**Краткое теоретическое рассмотрение возможных вариантов оптических измерений в конструкции плосковолноводного оптического химического сенсора с волноводом на основе монокристаллической пластинки кварца *AT*-среза с чувствительным покрытием на основе нанопленки функционального ПДМС**

На основании известных значений показателей преломления для монокристаллического  $\alpha$ -кварца  $n_Q = 1,54...1,55$  [9] и ПДМС  $n_{ПДМС} = 1,34$  [10], а также исходя из способа введения света в волновод через его торцовую грань были рассчитаны углы преломления и отражения на межфазных границах: кварц/ПДМС, кварц/воздух и ПДМС/воздух при углах падения света на торцовую грань волновода от 5 до 60°. Легко устанавливается, что при любых углах ввода в торец кварцевой пластинки угол падения на границу кварц/воздух всегда меньше критического (40°), и свет, таким образом, распространяется вдоль пластинки кварца без чувствительного ПДМС-покрытия в режиме многократного полного внутреннего отражения (МПВО). Также легко установить, что при углах ввода в торец меньше 51° свет не должен проникать в пленку ПДМС, так как угол падения на границу кварц/ПДМС оказывается меньше критического значения — 60°.

Таким образом, было установлено, что возможны два варианта волноводных оптических измерений (рис. 1):



**Рис. 1. Распространение света по кварцевому волноводу в режиме МНПВО (а) и МПО (б)**

- когда свет многократно проникает в пленку ПДМС в результате нарушения эффекта полного внутреннего отражения — режим МНПВО;
- когда свет многократно проникает в пленку и отражается от границы ПДМС/воздух — режим многократно поглощательно-отражательный (МПО).

В режиме МПО должен выполняться обычный закон поглощения света твердыми веществами

$$I = Ie^{-kx}, \quad (1)$$

где  $k$  — показатель поглощения ПДМС, а  $x$  — толщина пленки ПДМС, с той лишь разницей, что в этом выражении вместо толщины образца следует использовать оптическую длину многократного прохождения свет в пленке, которая легко рассчитывается по формуле из законов геометрической оптики

$$I = Ie^{-kL}, \quad (2)$$

где  $L = (2Nx)/\cos\gamma$ ;  $N$  — число отражений света от границы ПДМС/воздух;  $\gamma$  — угол преломления света в ПДМС.

Отсюда следует одно очень важное практическое следствие: при точных количественных измерениях интенсивности света, прошедшего через образец без пленки и с пленкой, при сравнении соотношений (1) и (2) можно довольно просто найти толщины самых тонких пленок, которые затруднительно определить при прямых измерениях в спектрофотометре в связи с низкой чувствительностью измерений.

Для образца, представляющего собой пластинку монокристаллического кварца  $12 \times 8 \times 0,5$  мм, которая вместе с системой встречно-штырьевых преобразователей (ВШП) является линией задержки на ПАВ, рассчитали, что при угле ввода в торец 48° луч света претерпевает три НПВО на границе кварц/ПДМС (режим МНПВО), а при угле ввода 55° луч света претерпевает три отражения на границе ПДМС/воздух (режим МПО) при толщине пленки ПДМС около 0,1 мкм.

## Экспериментальная часть

В качестве источника света использовали твердотельный лазер красного свечения с  $\lambda = 645$  нм, а в качестве фотоприемника — ФЭУ-106. Питание ФЭУ 1860 В осуществлялось от стабилизированного выпрямителя ВС-22. Показания падения напряжения на ФЭУ ( $U$ , В) считывались цифровым вольтметром В7-38. Лазер и ФЭУ были установлены на подвижных платформах, имеющих поворотные механизмы и транспортеры. Для зауживания пучка света, выходящего из лазера, применялась диафрагма с диаметром отверстия 0,3 мм. Образец помещался в держатель, снабженный юстировочными винтами. Поскольку образец для оптических измерений является одновременно ПАВ-линией задержки, он закреплен с помощью силиконового герметика на нижней части стандартной микросхемы. Поэтому для введения света в торец кварцевой пластинки на поверхность микросхемы были клеены два микрозеркала размером  $2 \times 2$  мм (рис. 2).

Предварительно было установлено, что после включения лазера и ФЭУ падение напряжения на ФЭУ ( $U$ , В) через 40 мин поступает на плато и дрейфует в течение рабочего дня в сторону "меньше" со скоростью  $(1,1 \pm 0,9)10^{-5}$  В/мин, а кратковременные шумы, измеренные в течение одной минуты и рассчитанные методом наименьших квадратов (МНК), не превышают 0,2 % от измеряемого напряжения.

Затем в пространство между ВПП кварцевой пластинки из соответствующего раствора с помощью микрошприца МШ-1 была нанесена пленка ПДМС с расчетной толщиной 0,1 мкм. Сравнением соотношений (1) и (2) для  $\gamma = 77,6^\circ$  и  $N = 3$  бы-

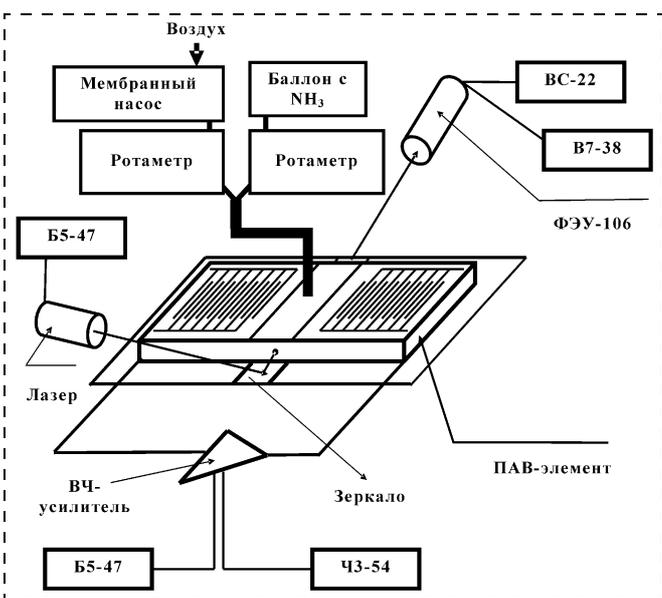


Рис. 2. Схема измерительной акустооптической ячейки

ла определена толщина пленки ПДМС 0,103 мкм, которая хорошо согласуется с толщиной, определенной на интерференционном микроскопе МИИ-4, —  $(0,108 \pm 0,014)$  мкм.

В состав акустической части измерительной установки входит специализированный ВЧ-усилитель, на который подается питающее напряжение 9 В от стабилизированного источника питания Б5-47; ПАВ-частота считывается электронно-счетным частотомером ЧЗ-54. Было установлено, что ПАВ-частота выходит на стационарный режим через 2 ч после включения установки и дрейфует в течение рабочего дня в сторону "больше" на уровне  $(1,5 \pm 1,2)$  Гц/мин, а уровень кратковременных шумов, измеренных в течение одной минуты, не превышает  $\pm 4$  Гц, что при ПАВ-частоте 169 893 165 Гц составляет  $2,35 \cdot 10^{-6}$  % и является удовлетворительным.

## Наблюдение сенсорного эффекта при большой концентрации аммиака

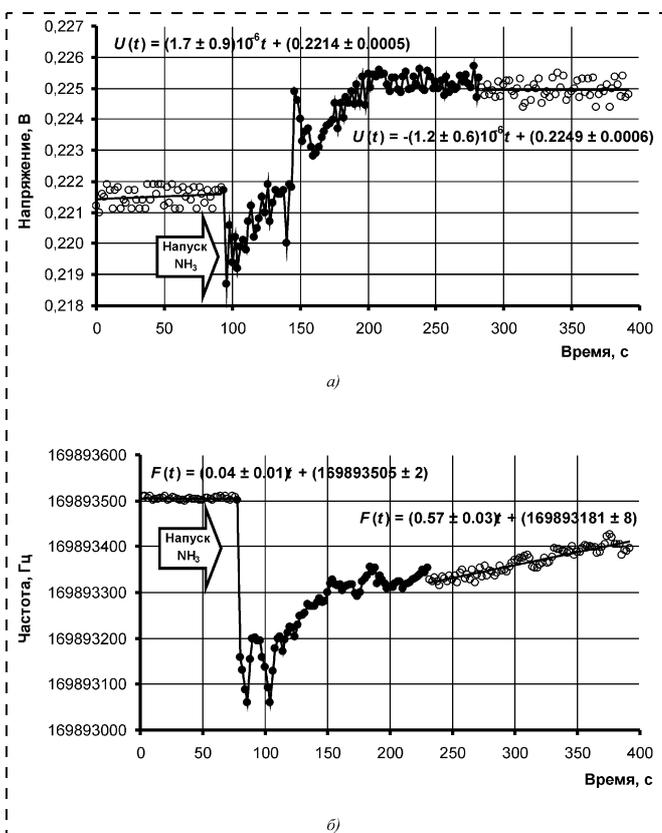
В качестве модельной была исследована система, которая хорошо изучена нами ранее: была исследована сорбция аммиака ( $\text{NH}_3$ ) пленкой ПДМС, функционализированного катионами бриллиантового зеленого (БЗ) [5–8]. В результате взаимодействия молекул  $\text{NH}_3$  с катионами БЗ пленка из зеленой становится бесцветной; взаимодействие многократно обратимо в мягких условиях регенерации при простой продувке чистым воздухом без подъема температуры пленки. В результате продувки чистым воздухом пленка становится вновь зеленого цвета.

Далее были проведены статический и динамический напуски аммиака в обоих вариантах оптических измерений. Методика статического напуска  $\text{NH}_3$  состояла в следующем: 10 %-ный водный раствор  $\text{NH}_3$  помещался в поглотитель Зайцева—Рихтера, один из выводов которого, снабженный капилляром, помещался в измерительную ячейку над образцом, а второй вывод присоединялся к мембранному насосу, который нагнетал лабораторный воздух в поглотитель с малой скоростью. Таким образом пары аммиака вместе с потоком воздуха поступали на образец и вызвали обесцвечивание пленки ПДМС. На рис. 3 представлены кинетические кривые изменений падения напряжения на ФЭУ в оптическом режиме МНПВО (угол падения света на торец кварца  $48^\circ$ ) и ПАВ-частоты. На рис. 4 представлены кинетические кривые изменений падения напряжения на ФЭУ в оптическом режиме МПО (угол падения света на торец кварца  $55^\circ$ ) и ПАВ-частоты.

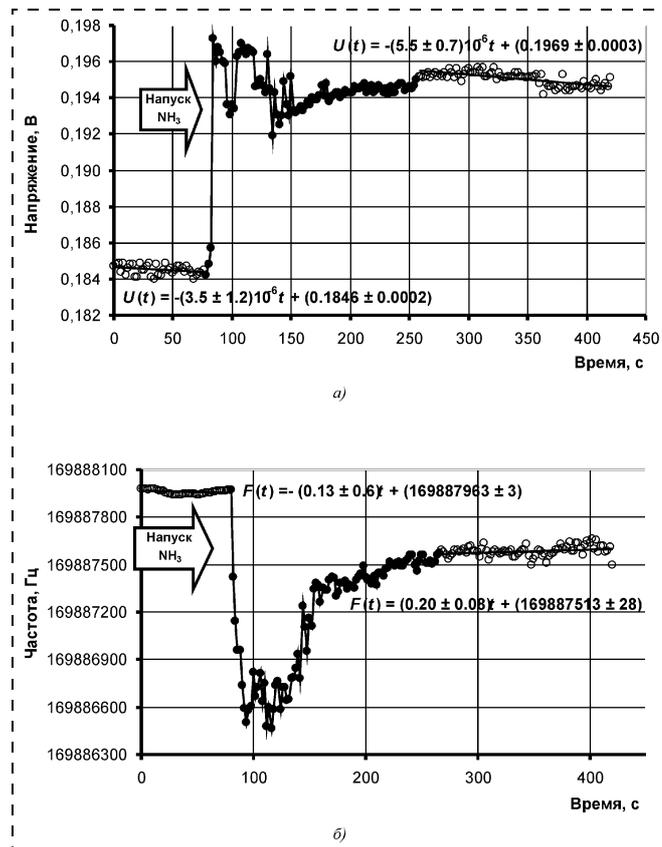
Как видно из приведенных кривых, в результате сорбции  $\text{NH}_3$  из микропотока воздуха, насыщенного парами  $\text{NH}_3$ , пленкой функционального

ПДМС наблюдается рост интенсивности света, выходящего из образца (рис. 3, а), что соответствует обесцвечиванию пленки и переходу от режима прохождения света по волноводу — пластинке кварца — из МНПВО в режим МПВО [5]. Причем эффект хорошо заметен в обоих режимах проведения оптических измерений: МНПВО и МПО (рис. 4, а). На кинетических кривых изменения ПАВ-частоты эффект также хорошо виден; в момент попадания паров  $\text{NH}_3$  на пленку следует резкий релаксационный бросок частоты с последующим выходом на стационарное значение частоты, которая меньше исходной в чистом воздухе, что объясняется так называемым "эффектом газовой нагрузки", объясняющим снижение частоты ( $\Delta F$ , Гц) вследствие сорбции  $\text{NH}_3$  пленкой ПДМС, а значит, ростом массы пленки ( $\Delta M$ ) [11]. Снижение ПАВ-частоты, которое наблюдается в большинстве случаев, связанных с сорбцией газов полимерными чувствительными покрытиями, описывается соотношением

$$\Delta F = kF_0^2 \Delta M, \quad (3)$$



**Рис. 3. Кинетические зависимости изменений:**  
а — падения напряжения на ФЭУ в атмосфере воздуха, насыщенного при комнатной температуре парами  $\text{NH}_3$  (режим МНПВО); б — ПАВ-частоты



**Рис. 4. Кинетические зависимости изменений:**  
а — падения напряжения на ФЭУ в атмосфере воздуха, насыщенного при комнатной температуре парами  $\text{NH}_3$  (режим МПО); б — ПАВ-частоты

где постоянная подложки для АТ-среза кварца  $k = 1,349 \times 10^{-7}$  ( $\text{м}^2\text{с}/\text{кг}$ );  $F_0$  — начальная на воздухе резонансная ПАВ-частота в герцах.

Значения сенсорного эффекта  $\Delta$  (см. таблицу) рассчитывали из общепринятых соотношений:

- для оптических измерений

$$\Delta = [(U_{\text{возд}} - U_{\text{ам}})/U_{\text{возд}}]100 \%,$$

где  $U_{\text{возд}}$  — падение напряжения на ФЭУ в чистом воздухе;  $U_{\text{ам}}$  — падение напряжения на ФЭУ в атмосфере  $\text{NH}_3$ ;

- для акустических измерений

$$\Delta = [(F_{\text{возд}} - F_{\text{ам}})/F_{\text{возд}}]100 \%,$$

где  $F_{\text{возд}}$  — ПАВ-частота в чистом воздухе;  $F_{\text{ам}}$  — ПАВ-частота в атмосфере  $\text{NH}_3$ .

Обе величины взяты из соотношений, рассчитанных МНК стационарных участков и представленных на рис. 3 и 4 незачерненными экспериментальными точками.

Отметим, что чувствительность оптических измерений, проведенных в режиме МПО, в несколько раз выше, чем измерений, проведенных в режиме МНПВО, хотя понятно, что условия напуска  $\text{NH}_3$ , а значит, и величина сорбции  $\text{NH}_3$  пленкой

**Значения сенсорного эффекта,  $\Delta$  (%), рассчитанные из синхронно проведенных оптических и акустических измерений**

| Вид измерений | Оптические измерения | Акустические измерения          |
|---------------|----------------------|---------------------------------|
| МНПВО + ПАВ   | $1,58 \pm 0,50$      | $(2,30 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ |
| МПО + ПАВ     | $6,66 \pm 0,29$      | $(2,65 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ |

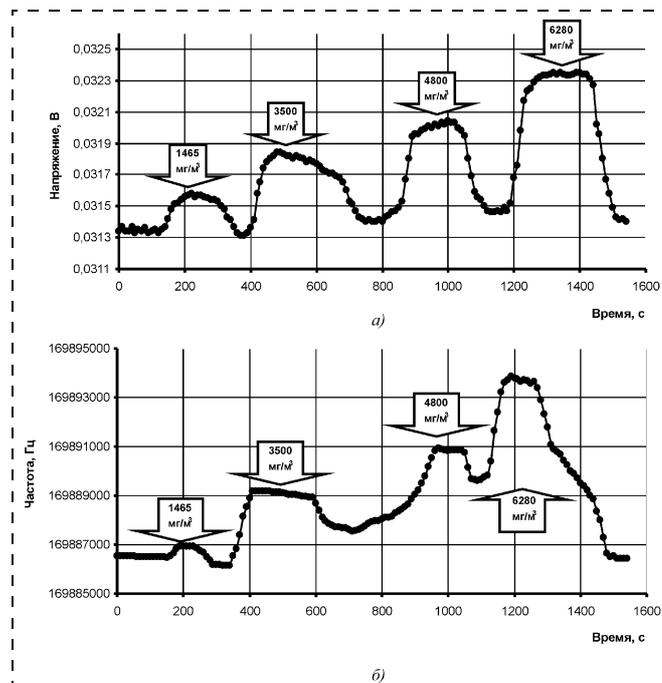
ПДМС в обоих экспериментах практически идентичны. На это указывает и хорошая сходимости значений сенсорного эффекта, рассчитанных по акустическим измерениям в двух экспериментах, различающихся только способом проведения оптических измерений.

**Результаты синхронных оптических и акустических измерений в атмосфере аммиачно-воздушных смесей в динамическом режиме напуска**

Хорошо известно, что пленки полимеров в атмосфере газов испытывают так называемое "газовое набухание", т. е. изменение геометрических размеров и соответственно изменение физических констант даже при физической сорбции инертных газов [12]. Поэтому было проведено исследование влияния потока чистого лабораторного воздуха на оптические и акустические характеристики пленки ПДМС. В результате было установлено, что в постоянном потоке воздуха со скоростью  $423,7 \text{ см}^3/\text{мин}$  падение напряжения на ФЭУ выходит на стационарное значение через полтора часа, а ПАВ-частоты — через час после начала подачи потока воздуха на образец. Также было установлено, что наблюдаемые в потоке воздуха шумы обеих измеряемых величин несколько возросли по сравнению со статикой.

Методика напуска аммиачно-воздушных смесей состояла в следующем: вначале на образец в течение полутора часов подавался постоянный поток лабораторного чистого воздуха со скоростью  $423,7 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Затем на образец последовательно ступенчато были поданы четыре аммиачно-воздушные смеси, содержащие различные концентрации  $\text{NH}_3$  в воздухе в сторону увеличения концентрации. При этом суммарная скорость газового потока оставалась постоянной ( $423,7 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). После подачи четвертой, самой большой концентрации  $\text{NH}_3$  была проведена продувка измерительной ячейки чистым воздухом с той же постоянной скоростью.

Как видно из рис. 5, продувка чистым воздухом приводит к полному восстановлению начальных параметров. Кроме того, видно, что каждому импульсу концентрации  $\text{NH}_3$  в потоке воздуха на кинетических кривых соответствует импульс физических параметров как в оптических измерениях, так и в акустических, причем все импульсы синхронны. Как видно на рис. 5, а на кинетической зависимости



**Рис. 5. Кинетические зависимости падения напряжения на ФЭУ (а) и изменений ПАВ-частоты (б) при динамическом напуске аммиачно-воздушных смесей на нанопленку функционального ПДМС**

изменений падения напряжения на ФЭУ, появление  $\text{NH}_3$  в потоке воздуха приводит к некоторому обесцвечиванию пленки ПДМС и соответственно к росту интенсивности света, прошедшего через образец. Этот результат качественно ничем не отличается от данных, полученных в статическом режиме напуска  $\text{NH}_3$  (см. рис. 4, а). Сравнение кинетических кривых изменений ПАВ-частоты, полученных в статическом режиме напуска  $\text{NH}_3$  (см. рис. 4, б) и в динамическом режиме напуска (см. рис. 5, б), показывает, что в отличие от статических условий напуска  $\text{NH}_3$ , при которых наблюдалось правильное с точки зрения теории газовой нагрузки снижение ПАВ-частоты, при динамическом режиме напуска аммиачно-воздушных смесей каждому импульсу  $\text{NH}_3$  в воздухе соответствует рост ПАВ-частоты. Этот результат может быть понятен при описании явления сорбции  $\text{NH}_3$  пленкой ПДМС с помощью соотношения, данного в 1984 г. [11] и учитывающего не только изменение массы пленки в результате сорбции, но и изменение вязкоэластических констант пленки в процессе сорбции:

$$\Delta F = kF_0^2 \Delta M + kF_0^2 h \left( \frac{4\mu'(\lambda' + \mu')}{V_R^2(\lambda' + 2\mu')} \right). \quad (4)$$

Здесь  $h$  — толщина чувствительного полимерного покрытия, м;  $V_R^2$  — квадрат скорости распространения ПАВ Рэлея в кристалле кварца,  $(\text{м}/\text{с})^2$ ;  $\lambda'$  и  $\mu'$  — константы Ламэ, которые выражаются через модуль упругости  $E$  и коэффициент Пуассона  $\sigma$ .

По всей видимости, хемосорбция  $\text{NH}_3$  катионами БЗ приводит к радикальному изменению геометрической конфигурации последнего из плоскостного состояния, соответствующего электронной конфигурации  $sp^2$  центрального атома углерода катиона трифенилметанового красителя, в тетраэдрическое, соответствующее электронной конфигурации этого атома —  $sp^3$  [8]. Такая радикальная перестройка геометрии катиона БЗ приводит к структурным перестройкам полимерных молекулярных цепей, которые окружают катионы БЗ. И эти структурные релаксации распространяются в объеме полимера, вызывая изменение всех его физико-химических констант.

#### Расчет и анализ термодинамических и диффузионных характеристик процесса сорбции из данных синхронных оптических и акустических измерений

Методики расчета константы равновесия  $N_{\text{равн}}$  процесса сорбции  $\text{NH}_3$  функциональным полимером ПДМС, функционализированным катионами БЗ, и коэффициента диффузии газа в пленку  $K_D$  на основе оптических [13] и акустических измерений [8] подробно изложены ранее [14, 15]. Укажем только основные приближения, которые приняты в расчет и имеют существенное значение для понимания полученных результатов.

Исходные данные для построения изотерм сорбции были взяты со стационарных участков кинетических кривых изменения падения напряжения на ФЭУ и ПАВ-частоты в аммиачно-воздушном потоке (см. рис. 5).

Сделав приближение, что катионы органического красителя — БЗ равномерно распределены в объеме пленки функционального полимера — ПДМС, закон поглощения света пленочным образцом ПДМС можно записать как закон Бугера—Ламберта—Бера для растворов:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon Cx},$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности света, падающего на образец и выходящего из него;  $C$  — концентрация катионов БЗ в объеме пленки ПДМС, моль/дм<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения, моль<sup>1</sup> · дм<sup>3</sup> · см<sup>-1</sup>;  $x$  — толщина пленки ПДМС, см.

На правомерность такого приближения указывает линейный ход зависимости оптической плотности пленочных образцов ПДМС ( $A$ ) от толщины пленок, найденный с помощью прямых оптических измерений [16]:

$$A = \varepsilon Cx.$$

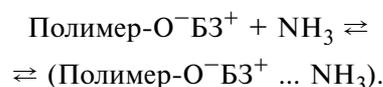
Строгое выполнение последнего соотношения позволяет в выражениях, являющихся пропорциями, в качестве меры концентрации катионов БЗ

в пленке ПДМС использовать оптические плотности, а в качестве меры изменения концентрации катионов в твердом теле — изменения оптической плотности  $\Delta A$ . Отсюда степень заполнения хемосорбционных центров ( $\theta$ ), в качестве которых выступают катионы БЗ, можно выразить как

$$\theta = \Delta A_i / \Delta A_\infty, \quad (5)$$

где  $\Delta A_i$  — изменение (снижение) оптической плотности пленки ПДМС при напуске аммиачно-воздушной смеси с парциальным давлением  $\text{NH}_3$ , равным  $P_i$ ;  $\Delta A_\infty$  — изменение (снижение) оптической плотности пленки ПДМС при напуске аммиачно-воздушной смеси с таким парциальным давлением  $\text{NH}_3$ , которое приводит к полному заполнению сорбционных центров в пленке ПДМС.

В приближении сорбционного комплекса состава 1:1 гетерофазное равновесие хемосорбции  $\text{NH}_3$  пленкой ПДМС можно представить как



При условии, что концентрация хемосорбционного комплекса значительно меньше парциального давления  $\text{NH}_3$  в измерительной ячейке, константа равновесия процесса хемосорбции может быть записана в виде

$$K_{\text{равн}} = \frac{\Delta A_i}{(\Delta A_\infty - \Delta A_i) P_i}. \quad (6)$$

С учетом формулы (5) может быть записано следующее соотношение:

$$(\theta^{-1} - 1) = (K_{\text{равн}})^{-1} P^{-1}. \quad (7)$$

Соотношение (7) использовано для построения экспериментальной изотермы сорбции в координатах  $[(\theta^{-1} - 1); P^{-1}]$ , которая описывается линейной функцией. В теории сорбции газов твердыми телами принято на оси абсцисс вместо давления газа  $P$  использовать экспериментальное давление, приведенное к давлению насыщенного пара  $P_0$  при температуре эксперимента [12], которое для  $\text{NH}_3$  при 293 К составляет  $P_0 = 840\,000$  Па. Изотерма, построенная по данным оптических измерений в приведенных координатах  $[(\theta^{-1} - 1); (P_i/P_0)^{-1}]$ , также описывается линейной функцией:

$$\begin{aligned} (\theta^{-1} - 1) &= (0,00216 \pm 0,00011)(P_i/P_0)^{-1} - \\ &- (0,69 \pm 0,25); R = 0,998. \end{aligned}$$

Из тангенса угла наклона прямой согласно соотношению (7) вычислена величина  $K_{\text{равн}} = (463 \pm 24)$ , откуда определено значение свободной энергии Гиббса процесса хемосорбции  $\text{NH}_3$  пленкой ПДМС:

$$\Delta G_{293}^0 = -(14,95 \pm 0,13) \text{ кДж/моль}.$$

С учетом выражения (3), в котором изменение ПАВ-частоты прямо пропорционально изменению массы чувствительного покрытия, в качестве которого выступает все та же пленка ПДМС, мы получаем выражения для расчета  $K_{\text{равн}}$  из акустических измерений, аналогичные оптическому варианту этих выражений (5)–(7) [15]

$$\theta = \Delta F_i / \Delta F_\infty; \quad (8)$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{\Delta F_i}{(\Delta F_\infty - \Delta F_i) P_i}; \quad (9)$$

$$(\theta^{-1} - 1) = (K_{\text{равн}})^{-1} P^{-1}, \quad (10)$$

где  $\Delta F_i$  — изменение ПАВ-частоты при напуске аммиачно-воздушной смеси с парциальным давлением  $\text{NH}_3$ , равным  $P_i$ ;  $\Delta F_\infty$  — изменение ПАВ-частоты при напуске аммиачно-воздушной смеси с таким парциальным давлением  $\text{NH}_3$ , которое приводит к полному заполнению сорбционных центров в пленке ПДМС.

Изотерма, построенная по данным акустических измерений в приведенных координатах  $[(\theta^{-1} - 1); (P_i/P_0)^{-1}]$ , также описывается линейной функцией с удовлетворительным коэффициентом корреляции:

$$(\theta^{-1} - 1) = (0,00208 \pm 0,00022)(P_i/P_0)^{-1} - (0,51 \pm 0,16); R = 0,992.$$

Из тангенса угла наклона прямой вычислены значения  $K_{\text{равн}} = (481 \pm 52)$  и  $\Delta G_{293}^0 = -(15,04 \pm 0,26)$  кДж/моль.

Как видно из приведенных данных, с учетом приведенных ошибок определения наблюдается исключительная сходимость величин  $K_{\text{равн}}$  и соответственно  $\Delta G_{293}^0$ , рассчитанных по данным оптических и акустических измерений.

Решение уравнения, являющегося выражением первого закона Фика для процесса стационарной диффузии газа в пленку, находящуюся на непроницаемой подложке, в качестве которой в данном случае выступает пластинка монокристаллического кварца, имеет вид

$$\left(\frac{\Delta M_t}{\Delta M_\infty}\right)^2 = \frac{4K_D t}{l^2}, \quad (11)$$

где  $\Delta M_t$  и  $\Delta M_\infty$  — изменение массы пленки к моменту времени  $t$  (с) и при установлении стационарного равновесного значения соответственно;  $l$  — толщина пленки (см) [17].

Фотометрический вариант данного соотношения имеет вид [17, 13]

$$\left(\frac{\Delta A_t}{\Delta A_\infty}\right)^2 = \frac{4K_D t}{\pi l^2}, \quad (12)$$

где  $\Delta A_t$  и  $\Delta A_\infty$  — изменение начальной оптической плотности пленки ( $A_0$ ) к моменту времени  $t$  напуска газа и при установлении равновесного стационарного значения соответственно.

В приближении, что ПАВ-частота в соответствии с соотношением (3) изменяется прямо пропорционально изменению массы пленки, соотношение (11) может быть представлено как [15, 8]

$$\left(\frac{\Delta F_t}{\Delta F_\infty}\right)^2 = \frac{4K_D t}{\pi l^2} \quad (13)$$

где  $\Delta F_t$  и  $\Delta F_\infty$  — изменение начальной ПАВ-частоты  $F_0$  (Гц) к моменту времени  $t$  напуска аммиачно-воздушной смеси и при установлении равновесного стационарного значения соответственно.

Для расчетов  $K_D$  были использованы данные для переднего фронта кинетических кривых изменения фотоотклика и ПАВ-частоты для концентрации  $\text{NH}_3$  6280 мг/м<sup>3</sup> (см. рис. 5). Анализ начальных участков кинетических кривых МНК от 0 до 20-й секунды напуска показал, что они прекрасно описываются линейными зависимостями. Это позволило рассчитать величины  $K_D$  по оптическим и акустическим данным:

$K_D^o = (2,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> (по оптическим данным);

$K_D^a = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> (по акустическим данным).

Сравнение этих величин показывает, что время установления стационарного значения ПАВ-частоты в 2 раза медленнее, чем аналогичная величина, полученная на основании оптических измерений, что согласуется с нашими представлениями о характере физико-химических процессов, происходящих в функциональном ПДМС и сопровождающих хемосорбцию. На первом этапе происходит быстрая физическая сорбция  $\text{NH}_3$  полимером, для которой  $K_D$ , известный для нефункционализированного ПДМС, имеет порядок  $\sim 10^{-6}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> [12]. На втором этапе сорбции происходит более медленная стадия хемосорбции молекул  $\text{NH}_3$  из объема полимера на катионах БЗ, для которой характерен порядок  $K_D \sim 10^{-11}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> [8]. И наконец, самая медленная стадия — стадия структурной релаксации полимерных цепей, которые распространяются от центров хемосорбции — катионов БЗ в объем полимера и имеет  $K_D \sim 10^{-12}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> [8]. Поскольку оба вида измерений проводили на одной и той же пленке в одном процессе сорбции, мы предполагаем, что в соответствии с соотношением (4) более медленное установление стационарного значения ПАВ-частоты связано со структурной релаксацией полимерных цепей, которая является следствием хемосорбции.

Сравнили термодинамические величины, рассчитанные на основании синхронных оптических и

акустических измерений, проведенных в аммиачно-воздушном потоке, с данными, полученными в прямых оптических измерениях в вакууме, проведенных в обычном спектрофотометре в поглощательном режиме однократного прохождения света через пленку  $\{\Delta G_{293}^0 = (16,7 \pm 0,3) \text{ кДж/моль}\}$  [14]. Разница в величине  $\Delta G^0$ , равная  $(1,66 \pm 0,56) \text{ кДж/моль}$ , отнесена нами на счет изменения энергии сольватации катионов БЗ в основном электронном состоянии, вызванного газовым набуханием полимера за счет наполнения пленки ПДМС молекулами воздуха и аммиака, физически сорбированными полимером.

## Заключение

Полученные результаты показали, что значение относительного сенсорного эффекта (в %) в оптических измерениях за счет увеличения числа отражений на границе ПДМС/воздух в несколько раз превосходит полученную ранее при однократном отражении. Различия в значениях коэффициентов диффузии  $\text{NH}_3$  в пленку ПДМС, рассчитанных на основании акустических и оптических измерений, объяснены с точки зрения вклада релаксационных процессов полимерных цепей, сопровождающих явление хемосорбции. Таким образом, разработана конструкция акустооптической ячейки сенсорного типа, обладающая повышенной чувствительностью оптических измерений, позволяющая впервые в мировой практике проводить синхронные акустические и оптические количественные измерения физико-химических процессов, которые сопровождают явление сорбции газа сверхтонкой полимерной пленкой. По всей видимости, разработанная бифункциональная сенсорная ячейка может найти широкое применение не только в исследованиях тонких пленок и наноструктур искусственных полимеров, а также и в медико-биологических исследованиях моно-, мульти- и нанопленок естественных полимеров и, прежде всего, молекул белков.

В последующей публикации будут изложены результаты, полученные на усовершенствованной измерительной ячейке, в конструкцию которой введен нагревательный элемент на основе ЧИП-резисторов, что позволило провести все измерения, описанные выше, в температурном интервале от комнатной до  $+ 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; из этих данных были рассчитаны все термодинамические параметры сорбции, включая энтальпию и энтропию.

## Список литературы

1. ПЛЕНКИ-2005 // Матер. Междунар. научной конф. "Тонкие пленки и наноструктуры", 22–26 ноября 2005 г., г. Москва. М.: МИРЭА, 2005.
2. Hierlemann A., Ricco A. J., Boderhofer K., Gopel W. Effective use of molecular recognition in gas sensing: Results from

acoistic wave and in situ FTIR measurements // Anal. Chem. 1999. V. 71. N 15. P. 3022–3035.

3. Ross S. E., Seliskar C. J., Heineman W. R. Spectroelectrochemical sensing based on multimode selectivity simultaneously achievable in a single device // Anal. Chem. 2000. V. 72. N 22. P. 5549–5555.

4. Hook F., Kasemo B., Nylander T. et al. Variation in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a mep-1 protein film during adsorption and cross-linking: a QCM with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface plasmon resonance study // Anal. Chem. 2001. V. 73. N 24. P. 5796–5804.

5. Соборовер Э. И., Зубков И. Л. Плосковолноводный оптический химический сенсор для мультисенсорной системы атмосферного мониторинга // Микросистемная техника. 2004. № 12. С. 38–41.

6. Соборовер Э. И., Ткаченко С. В. Химический сенсор на поверхностно-акустических волнах для мультисенсорной системы атмосферного мониторинга // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 1. С. 18–22.

7. Соборовер Э. И., Леонтьев С. Е., Лучников А. П. Бифункциональная акустооптическая ячейка сенсорного типа для исследования параметров тонких полимерных пленок // Материалы Междунар. научн. конф. "Тонкие пленки и наноструктуры" 7–10 сент. 2004 г., Москва. Ч. 1. 2004. С. 238–240.

8. Соборовер Э. И. Бифункциональная акустооптическая ячейка сенсорного типа для исследования хемосорбции газов пленками полимеров // Высокомолек. соедин. Сер. В. 2006. Т. 48. № 10. С. 1910–1915.

9. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л.: Химия, 1984. С. 103.

10. Липатов Ю. С., Неотеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 272–279.

11. Snow A., Wohltjen H. Poly(ethylene maleate)-cyclopentadiene: a model reactive polymer — vapor system for evaluation of a SAW microsensor // Anal. Chem. 1984. V. 56. N 8. P. 1411–1416.

12. Рейглингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.

13. Соборовер Э. И. Ячейка сенсорного типа для исследования сорбции газов тонкими пленками в области сверхмалых концентраций // Химическая физика. 2007. Т. 26. N 2. С. 76–79.

14. Соборовер Э. И., Царапкин А. В. Разработка мультисенсорной системы типа "электронный нос" для мобильной станции мониторинга атмосферного воздуха. Ч. 6. Новый подход к расчетам газодсорбционных и газодиффузионных свойств сенсорных материалов, в частности, функциональных полимеров // СЕНСОР. 2005. № 4. С. 33–41.

15. Соборовер Э. И., Тарасов А. В. Разработка мультисенсорной системы типа "электронный нос" для мобильной станции мониторинга атмосферного воздуха. Ч. 5. Разработка методики исследования пленок функциональных полимеров в качестве чувствительных слоев сенсоров на поверхностно-акустических волнах // СЕНСОР. 2005. № 2. С. 39–49.

16. Соборовер Э. И., Тверской В. А., Токарев С. В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры полидиметилсилоксанов с ионносвязанным катионом бриллиантового зеленого // Ж. анал. химии. 2005. Т. 60. № 5. С. 507–513.

17. Ткачев А. В., Киселев Д. Н., Тверской В. А., Соборовер Э. И. Полиметакрилаты с иммобилизованным красителем. Оптические и сорбционные свойства // Высокомолек. соедин. Сер. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1326–1330.

## РОССИЙСКАЯ КОРПОРАЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ (ГК "РОСНАНОТЕХ")

"Российская корпорация нанотехнологий" (сокращенно — ГК "Роснанотех") создана для того, чтобы консолидировать научно-технический потенциал Российской Федерации в области нанотехнологий, выявить и поддержать перспективные проекты, которые имеют хорошие перспективы коммерциализации. О необходимости создания такой корпорации Президент РФ В. В. Путин заявил в своем послании к Федеральному собранию в 2007 году. Органами исполнительной и законодательной власти был разработан Федеральный закон, который Президент РФ подписал 19 июля 2007 г., устанавливающий правовое положение, принципы организации, цели создания и деятельности "Российской корпорации нанотехнологий". Ключевыми направлениями деятельности корпорации являются:

- содействие реализации государственной политики в сфере нанотехнологий;
- развитие инновационной инфраструктуры в сфере нанотехнологий;
- реализация проектов создания перспективных нанотехнологий и nanoиндустрий.

Корпорация для достижения целей своей деятельности реализует следующие основные функции.

### *В области НИР и НИОКР*

- осуществляет организационную и финансовую поддержку научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок в сфере нанотехнологий.

### *В области образования в сфере нанотехнологий*

- осуществляет финансирование проектов по подготовке специалистов в сфере нанотехнологий.

### *В области финансирования инновационных проектов:*

- рассматривает проекты в сфере нанотехнологий в целях последующего предоставления финансовой поддержки за счет средств Корпорации;
- осуществляет финансирование проектов в сфере нанотехнологий, предусматривающих внедрение нанотехнологий или производство продукции в сфере nanoиндустрии;
- осуществляет мониторинг реализации проектов в сфере нанотехнологий, финансируемых за счет средств Корпорации.

Для участия в партнерских программах следует заполнить соответствующую статусу анкету:

- для центра научных исследований и центров коллективного пользования;
- для предприятий, лабораторий и исследовательских групп;
- для эксперта

и отправить по адресу [info@rusnano.com](mailto:info@rusnano.com).

Заполненные анкеты также можно отправить по факсу +7(495)7758743 или почтовому адресу: г. Москва, 117218, а/я 65, ул. Кржижановского, д. 14, стр. 33, этаж 8.

Полученная информация будет использована Корпорацией для создания единой информационной базы, на основе которой планируется принимать многие ключевые управленческие решения.

Реестр предприятий мы намерены использовать для организационной и финансовой поддержки инновационной деятельности в сфере нанотехнологий и базовых направлений инженерных наук, физики, химии и биологии.

Следует отметить, что заявки не будут попадать в базу данных автоматически. Предусмотрена тщательная экспертная проверка всех предложений по международным стандартам для детальной оценки научного, технологического, производственного потенциала предложенных проектов.

ГК "Роснанотех" заинтересована в поиске и привлечении в свои ряды целеустремленных, инициативных, энергичных и творческих людей, умеющих работать в команде, готовых к совершенствованию профессиональных знаний и опыта.

Свое резюме можно отправить по адресу [info@rusnano.com](mailto:info@rusnano.com) с пометкой в теме письма "CV".

### **Наблюдательный совет Корпорации:**

Генеральный директор Корпорации

**Меламед Леонид Борисович**

Председатель наблюдательного совета Корпорации

**Фурсенко Андрей Александрович**, министр образования и Науки Российской Федерации

### **Члены наблюдательного совета:**

**Дмитриев Владимир Александрович**, председатель государственной корпорации "Банк развития и внешнеэкономической деятельности (Внешэкономбанк)"

**Ковальчук Михаил Валентинович**, директор ФГУ Российского научного центра "Курчатовский институт"

**Кокошин Андрей Афанасьевич**, председатель Комитета Государственной Думы четвертого созыва по делам СНГ и связям с соотечественниками

**Мезенцев Дмитрий Федорович**, заместитель Председателя Совета Федерации Федерального собрания Российской Федерации

**Набиуллина Эльвира Сахипзадовна**, министр экономического развития и торговли Российской Федерации

**Назаров Владимир Павлович**, заместитель Секретаря Совета Безопасности Российской Федерации

**Погосян Михаил Асланович**, генеральный директор ОАО "Авиационная холдинговая компания "Сухой"

**Попик Василий Михайлович**, заместитель начальника Экспертного управления Президента Российской Федерации

**Прохоров Михаил Дмитриевич**, президент ООО "Группа ОНЭКСИМ"

**Федоров Евгений Алексеевич**, председатель Комитета Государственной Думы четвертого созыва по экономической политике, предпринимательству и туризму

**Христенко Виктор Борисович**, министр промышленности и энергетики Российской Федерации

**Чубайс Анатолий Борисович**, председатель правления Российского открытого акционерного общества энергетики и электрификации "ЕЭС России"

**Шудегов Виктор Евграфович**, председатель Комитета Совета Федерации по науке, образованию, здравоохранению и экологии

<http://www.rusnanotekh.ru/people.asp>

## РЕШЕНИЕ

### **расширенного заседания Учебно-методического совета по направлению "Нанотехнологии" и представителей вузов, участвующих в приоритетном национальном проекте "Образование" и ФЦП "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008—2010 гг."**

15—16 ноября 2007 г.

Белгородский государственный университет

Участники заседания отмечают своевременность и актуальность проведения заседания Совета с целью координации деятельности вузов в области нанотехнологии, направленной на повышение эффективности внедрения результатов научной и педагогической деятельности отдельных вузов и формирование нанотехнологической культуры в системе высшего образования Российской Федерации.

Все участники расширенного заседания поддерживают идею ежегодного проведения подобных заседаний на базе вузов, имеющих наиболее значимые результаты в научно-образовательной деятельности в области нанотехнологий.

Участниками заседания принято решение:

1. Поддержать разработанные представителями Московского государственного института электронной техники (технический университет), Московского государственного института стали и сплавов (технологический университет), Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета (ЛЭТИ), Московской государственной академии тонкой химической технологии (им. М. В. Ломоносова) и других вузов проекты образовательных стандартов по направлениям "Электроника и микроэлектроника", "Материаловедение и технология материалов". Учитывая актуальность подготовки кадров в области наноматериалов и нанотехнологий, считать целесообразным внести изменение в название одного из направлений, определив его как "Материаловедение, технологии материалов и нанотехнологии".

2. Констатировать несоответствие уровня физико-математической подготовки абитуриентов современным требованиям образовательного процесса в высшей школе по критическим технологиям федерального уровня и, в частности, по направлению "Индустрия наносистем и материалов".

3. Считать целесообразным формирование в рамках создаваемых на базе вузов научно-учебных центров по направлению "Нанотехнология", учебно-научных лабораторий, организуемых на базе малобюджетного унифицированного учебно-лабораторного оборудования, ориентированного, в первую очередь, на подготовку и переподготовку кадров.

4. Определить в качестве основных направлений координации работ научно-учебных центров по направлению "Нанотехнология", создаваемых в вузах, формирование оперативно обновляемых и доступных информационных фондов и баз знаний, ориентированных на образовательную и методическую деятельность, а также подготовку и реализацию плана изданий учебно-научной литературы для обеспечения учебного процесса и популяризации знаний в области нанотехнологии.

Зам. председателя Учебно-методического совета по направлению 210600 "Нанотехнология"

д. т. н., проф. Ю. М. Таиров

Секретарь Учебно-методического совета по направлению 210600 "Нанотехнология"

к. ф.-м. н., доц. А. В. Корляков

# CONTENTS

|  |    |
|--|----|
| <b>Nosov Yu. R., Smetanov A. Yu.</b> <i>On the Way in Nanoelectronics</i> . . . . .  | 2  |
| <b>Galoushkov A. I., Pogalov A. I., Saurov A. N.</b> <i>Simulation of Vibroresonance Nanoelements for Ultrasensitive Devices of the Control of Mass</i> . . . . .  | 8  |
| <b>Vavilov V. D., Glazkov O. N.</b> <i>The Mathematical Error Model and Static Equipment for the MEMS-Accelerometers</i> . . .13   |    |
| <b>Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Dzbanovskiy N. N., Pashchenko P. V., Timofeev M. A.</b> <i>Formation of Nanostructured Films and Layer Structures Iridium and Polycluster Diamond</i> . . . . .  | 16 |
| <b>Bulygina E. V.</b> <i>Electrochemical Filling of Metals into Opal Matrix Pores</i> . . . . .  | 31 |
| <b>Zaitsev N. A., Pastuhova Yu. M.</b> <i>The Behavior Model of Electrons in Ferroelectric Structure</i> . . . . .   | 43 |
| <b>Teplava T. B.</b> <i>Investigation of Possibility of Treatment of an Electronic Engineering Materials in a Quasi Plastic Mode for Perfection of Quality of the Treated Surface</i> . . . . .  | 45 |
| <b>Alexenko A. G., Balan N. N., Volkov Yu. A.</b> <i>About Dynamical Behavior of MEMS Structures in Pull-in Effect Occurrence</i> . . . . .  | 47 |
| <b>Adamov D. Yu., Matveenko O. S.</b> <i>CMOS-Structure Development for Nanometer Technology</i> . . . . .   | 53 |
| <b>Belozubov E. M., Belozubova N. E.</b> <i>Improvement in Vibration Temperature Stability of Thin-Film Sensors with Microelectromechanical Structures</i> . . . . .   | 63 |
| <b>Kozyrev V. V.</b> <i>Development of the Mechatrone Modules with High Resolution for Nanotechnologies</i> . . . . .  | 67 |
| <b>Soborover E. I., Kryazhev S. A.</b> <i>A Design of Bi-Functional Acoustic and Optic Sensor Cell for Nanolayers Physical and Medical Investigations ("Lab-on-Chip" Technology). Part 1. A Cell Construction Combined Surface Acoustic Wave and Light Reflection/Diffusion Measurements</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, Стромьинский 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 *О. А. Шаповалова*

Сдано в набор 21.12.2007. Подписано в печать 25.01.2008. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 11,18. Заказ 83. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15