# TATO- & MIKPOCICIEMHAS

# 

Издается с 1999 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской Академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России и в Российский индекс научного цитирования

СОЛЕРЖАНИЕ

#### **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. Квардаков В. В. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Мокеров В. Г. Нарайкин О. С. Никитов С. А. Сауров А. Н. Сигов А. С. Чаплыгин Ю. А. Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский 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. Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А. Норенков И. П. Панич А. Е. Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н. Серебряников С. В. Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков 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"

| НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ   |    |
|---|----|
| Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко суб-<br>вольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий  | 2  |
| <b>Глухова О. Е., Торгашов Г. В., Буянова З. И.</b> Синтез и исследование свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок   | 12 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ  |    |
| <b>Джашитов В. Э., Панкратов В. М.</b> О возможности применения метода элементарных балансов к расчету нестационарных температурных полей наноструктур                          | 16 |
| Белкин М. Е., Дзичковский Н. А., Индришенок В. И. Моделирование сверхбы-<br>стродействующих pin-фотодиодных гетероструктур  | 23 |
| МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ  |    |
| <b>Канашевич Г. В.</b> Превращения в поверхностном слое оптического силикатного стекла и фотопластин из силикатного стекла от действия низкоэнергетического электронного потока | 28 |
| ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ   |    |
| Воротилов К. А., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы   | 30 |
| Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Тонкопленочные емкостные МЭМС-струк-<br>туры с минимизацией влияния температур для датчиков давления.   | 42 |
| Вопилкин Е. А., Шашкин В. И., Дроздов Ю. Н., Данильцев В. М., Гусев С. А., Шулешова И. Ю. Биморфный пьезоэлектрический двигатель для МЭМС на основе GaAs                        | 47 |
| Образцов Р. М. Малогабаритный вибрационный гироскоп с балочным биморф-<br>ным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики   | 52 |
| Contents  | 55 |
| Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журнал http://www.microsystems.ru. http://eLIBRARY.ru   | a: |

#### ПОДПИСКА:

.

.

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

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2008.

# Фенотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 621.38

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр.,

**А. В. Андреева**, д-р физ.-мат. наук, проф., вед. научн. сотр.,

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ В РОССИИ ГЛУБОКО СУБВОЛЬТОВОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ И СВЯЗАННЫХ С НЕЙ ТЕХНОЛОГИЙ

Рассмотрены тенденции развития наноэлектроники в долговременной перспективе. Сделан вывод, что в период после 2015 г. массовое применение получит "глубоко субвольтовая наноэлектроника" (deep-sub-voltage nanoelectronics, ГСН) — интегральные схемы (ИС) с плотно-стью компонентов ~  $10^{11} - 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, функционирующие вблизи теоретического предела расхода энергии на обработку 1 бит. Опережающее развитие ГСН в России обосновано как перспективная национальная задача, ее решение необходимо для успешного участия страны в глобальной технологической гонке. Рассмотрена проблема создания высокоемких конденсаторов микрометровых размеров для ГСН и связанных с ГСН научно-технических направлений. Показано, что приложения, использующие автономные нано- и микросистемы, нуждаются в накопителях с плотностью емкости  $\delta_C > 50 \, \text{мк} \Phi/\text{см}^2$ , которую не могут обеспечить конденсаторы традиционных конструкций. Представлены теоретические оценки и экспериментальные данные по инновационным импульсным суперконденсаторам микрометровых размеров на основе передовых суперионных проводников (наноионные суперконденсаторы) с  $\delta_C > 100 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ . Показано, что если в ГСН не будет решена проблема теплового перегрева ИС с плотностью компонентов ~  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, то нижний предел времен перезарядки наноионных супер-конденсаторов будет ~10<sup>-7</sup> с. Дана оценка валовой стоимости потенциального мирового рынка высокоемких субвольтовых накопителей.

**Ключевые слова:** глубоко субвольтовая наноэлектроника, наноионные суперконденсаторы.

# Стратегическое значение интегральных нанотехнологий

Микро(нано)электроника, являясь фактором "системно-ресурсной геополитики" [1], во многих странах поддерживается на государственном уровне (Европейский союз: ENIAC, 7-я рамочная программа). В США в рамках национальной нанотехнологической инициативы (NNI) выполняется программа Nanoelectronics Research Initiative (NRI). Эта программа направлена на поиск следующего поколения носителей и способов обработки и передачи информации и преследует геостратегическую цель: "страна, которая первой найдет следующее поколение логических приборов, возглавит, несомненно, наноэлектронную эру — так же, как во второй половине прошлого столетия США возглавляли микроэлектронную эру" [2].

Результат участия страны в научно-технологической гонке может быть оценен по формуле [3]

РЕЗУЛЬТАТ = 
$$\prod_i \phi_i$$
, (1)

где множители  $\phi_i$  — объем финансирования ( $\phi_1$ ), время участия в гонке ( $\phi_2$ ), патенты и лицензии ( $\phi_3$ ), квалификация персонала ( $\phi_4$ ), мотивация, численность персонала, технические средства и др. За 10 лет активной стадии реализации NNI и других связанных с ней программ США израсходовали  $\phi_1 \approx 30$  млрд долл. (госбюджет, частные инвестиции, программы отдельных штатов). С учетом латентного периода развертывания NNI (программа зарождалась в 1987— 1990 гг. [4—8]) у США  $\phi_2 \approx 15$  лет. Формула (1) показывает сильное отставание России в нанотехнологической гонке ( $\phi_1$  и  $\phi_2 \approx 0$ ). Аналогичные выводы сделаны в исследовании, выполненном компанией *Lux Research* по заказу ГК "Роснанотех" [9].

Геостратегия опирается на вооруженные силы, которые США и НАТО строят в соответствии с "концепцией гарантированного превосходства", базирующейся на использовании передовых технологий ("гонку вооружений заменяет гонка технологий" [10]). Геополитика реализуется через деятельность крупнейших электронных корпораций, которые активно сотрудничают в области перспективных разработок и базовых технологий, контролируя информационный и интеллектуальный ресурсы, производство и сбыт стратегически значимой продукции. Примерами тесного сотрудничества корпораций являются SEMATECH, альянс по разработке процессора по 32-нанометровой технологии "кремний на изоляторе" (IBM, Toshiba, AMD, Samsung, Infineon, Sony, Freescale, STMicroelectronics и Chartered) и др. Долговременная программа (Focus Center Research Program [11]) поиска прорывных и революционных решений в области СМОЅ (достижение и преодоление пределов СМОЅ) объединяет электронную индустрию, академическое

сообщество и министерство обороны США (DoD). Образованные корпорациями прогностические структуры — *International Technology Roadmap for Semicon ductors* (ITRS) [12] координируют в глобальном масштабе темпы развития интегральных технологий.

Федеральная целевая программа "Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники" (Постановление Правительства РФ № 809 от 26.11.2007) должна обеспечить переход российских предприятий на 90- и 45-нанометровые технологии в 2011 и 2015 гг. Согласно "Стратегии развития электронной промышленности России на период до 2025 года", главная системная социально-экономическая решаемая проблема — это "увеличение объемов продаж отечественной электронной компонентной базы. преодоление уровня технологического отставания, повышение конкурентоспособности продукции на рынках". В "стратегии" и "программе" отсутствуют задачи "догнать и перегнать", речь идет лишь о "ликвидации критического научно-технического отставания России", которое "не позволяет обеспечить конкурентоспособность всей промышленности страны в целом и становится одним из критических факторов, влияющих на обеспечение обороноспособности и безопасности государства".

В условиях глобальной нанотехнологической гонки и при отсутствии у российской электроники масштабных целей отставание от мирового уровня будет нарастать: лидеры полупроводниковой индустрии уже сегодня имеют опытные образцы процессоров и интегральных схем с технологическими нормами 32 нм и 22 нм. Утверждение аналитиков [13], что у отечественной наноэлектроники нет "великой цели" и отождествление с этой целью "реальных потребностей экономики и ВПК" означают отказ от влияния на мировые процессы развития электроники, что противоречит международному статусу России.

Развитая научно-техническая сфера — неотъемлемый атрибут суверенного государства. Для России производство передовой интегральной электроники стратегически важно, поэтому обоснование необходимости наличия такого сектора в стране должно учитывать не только "реальные потребности экономики и ВПК", но и реалии "системно-ресурсной геополитики", которые можно свести к лозунгу "догнать и перегнать". В наноэлектронике смена поколений технологий происходит каждые 3-4 года, поэтому особую ценность имеют не знания, вложенные в уже функционирующие кремниевые фабрики, а интеллектуальный капитал, который позволит в будущем создавать инновационную продукцию. Правильный выбор перспективных направлений развития наноэлектроники и приоритетных задач обеспечивает высокие результаты в технологической гонке за счет превосходства по факторам  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  и  $\phi_4$  в (1).

В работе выполнен анализ тенденций развития наноэлектроники с горизонтом прогноза далее 2015 г. и на этой основе определена перспективная национальная задача — опережающее развитие в стране глубоко субвольтовой наноэлектроники (ГСН) [3] — интегральных схем с плотностью компонентов  $\sim 10^{11} - 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, функционирующих вблизи теоретического предела расхода энергии на обработку 1 бит. Сформулирована проблема высокоемких конденсаторов микрометровых размеров для ГСН и связанных с ГСН научно-технических направлений.

#### Глубоко субвольтовая наноэлектроника (ГСН)

В микро- и наноэлектронике действует долгосрочная фундаментальная тенденция понижения напряжения электропитания V<sub>dd</sub>. В настоящее время высокопроизводительные процессоры становятся субвольтовыми. На рис. 1 показан прогноз ITRS для  $V_{dd}$  и длины затвора  $L_g$  нанотранзисторов интегральных схем (ИС) массового производства. Корпорации-лидеры готовятся к выпуску 32- и 22-нанометровых ИС [14]. Массовый выпуск ИС с  $V_{dd} = 0,5$  В планируется на 2016 г. [12] (рис. 1), но производство заказных ИС с  $V_{dd} < 0,5$  В начнется раньше указанного срока. Многим научно-техническим направлениям требуются ИС, которые должны отвечать иным, чем процессоры общего назначения, требованиям по производительности, расходу энергии є на обработку 1 бит и вероятности сбоя  $f_{err}$ . Беспроводные сети сенсоров, объекты нано- и микросистемной техники (HMCT) типа "умная пыль" (объем ~1 мм<sup>3</sup>), объекты НМСТ следующего поколения ("nanomor*phic cell*", объем  $\sim 10^{-6}$  мм<sup>3</sup> [15]), микрочипы радиочастотной идентификации (RFID), микросистемы терагерцовой спектроскопии для биоидентификации, военные приложения и т. д. критичны к значению є. Энергия химического источника в автономном объекте НМСТ пропорциональна ЭДС и массе химических реагентов, а рассеяние энергии при переключении транзистора ~ $V_{dd}^2$ . Если ЭДС =  $\theta V_{dd}$ 



Рис. 1. Прогноз изменения напряжения электропитания  $V_{dd}$  и длины затвора CMOS-транзисторов ИС массового производства (по данным ITRS-2006, ITRS-2007[12]):





Рис. 2. Напряжение электропитания  $V_{dd}$  экспериментальных чипов памяти (SRAM), логики, SoC и аналоговых приборов. Данные обзора [17] и работ [18] (1), [19] (2), [20] (3), [21] (4), [22] (5)

 $(\theta > 1)$ , то общее число переключений будет ~  $\theta/V_{dd}$ , что обеспечивает преимущество приборам с предельно малыми  $V_{dd}$ .

На рис. 2 представлены значения  $V_{dd}$  экспериментальных субвольтовых CMOS (рекордно малое значение  $V_{dd} = 85 \text{ мB}$  [16]).

Ток *I* в канале идеальных полевых транзисторов при малых  $V_{dd}$  изменяется в 10 раз при изменении напряжения на затворе  $V_g = k_B T \ln 10/e$  (при 300 K) = 60 мВ (*sub-threshold operation*), поэтому применение таких транзисторов в ГСН ограничивается малостью отношения токов в открытом ( $I_{on}$ ) и закрытом ( $I_{off}$ ) состояниях:  $I_{on}/I_{off}$ .

Термин "глубоко субвольтовая наноэлектроника" (deep-sub-voltage nanoelectronics) предложен в [23-25] для обобщения понятия ИС, функционирующих вблизи теоретического предела (фундаментального, технологического, приборного, дизайн-методологического, алгоритмического) расхода энергии ε на обработку 1 бит. Типичная ИС в ГСН должна иметь плотность компонентов  $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup> и  $V_{dd}$  = 0,25 В. В 2008 г. плотность компонентов приблизится к  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>, а частота переключения нанотранзисторов — к 10<sup>10</sup> Гц. Задачи, решенные на пути к области "10<sup>10</sup>—10<sup>10</sup>", носили в основном технологический характер. Для перехода в область "10<sup>12</sup>—10<sup>12</sup>" необходимо преодолеть ряд фундаментальных проблем. Первоочередной из них является проблема теплового разогрева ИС. Классические ИС рассеивают энергию при выполнении каждой логической операции. Вероятность ошибочного переключения транзистора в детерминированных ИС ничтожно мала:  $p_{err} \sim 10^{-25}$ . При уменьшении латеральных размеров транзисторов с коэффициентом s < 1 рассеиваемая плотность мощности W возрастает [26, 27]:

$$W \sim (V_{dd}/s)^2. \tag{2}$$

В современных процессорах  $W \approx 100 \text{ Bt/cm}^2$ ( $V_{dd} \approx 1 \text{ B}$ ), что близко к предельным значениям для отвода теплоты при воздушном охлаждении. Уменьшение размеров нанотранзисторов в условиях перегрева ( $W = \text{const} = 100 \text{ Bt/cm}^2$ ) требует понижения  $V_{dd}$ . При s-масштабировании условие W = const ограничивает  $V_{dd}$  сверху, а снизу на  $V_{dd}$  накладывает ограничение тепловой шум, который из-за уменьшения в  $s^2$  раз энергии конденсатора на затворе полевых транзисторов вызывает сбои при малых  $V_{dd}$ . У детерминированных ИС области " $10^{10}$ — $10^{10}$ " частота шумовых сбоев  $f_{err} \leq 1$  год, поэтому  $V_{dd}$  должно быть не менее 0,3 В [27]. Технологический предел минимального расхода энергии  $\varepsilon$  для CMOS составляет  $V_{dd} \leq 0,3$  В [28].

Величина ferr в детерминированных ИС становится большой при плотности компонентов  $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. что обусловлено перегревом, флуктуациями параметров наноприборов и влиянием шума. Создание надежных систем на основе наноприборов, подверженных статистическому поведению, неизбежно ведет к отказу от парадигмы детерминированных ИС. Цифровая электроника может надежно функционировать в условиях сильных помех и при V<sub>dd</sub>, близких к уровню шумовых источников. Для условий  $p_{err} \gg 10^{-25}$ предложены вероятностные (probabilistic) архитектуры ИС [29], которые демонстрируют высокую эффективность при обработке изображений, видеопотоков, аудиоинформации и др. В любом познавательном процессе могут быть выделены логические (детерминированные) и вероятностные суждения. Каноническая архитектура вычислительных систем, ориентированных на осуществление когнитивных функций, также включает два блока — экономичный процессор с детерминированной логикой и сопроцессор, использующий транзисторы с  $p_{err} \gg 10^{-25}$  и спешиализированные вероятностные алгоритмы [29]. Сравнение эффективности различных архитектур ИС по величине "расход энергии × время выполнения программы" показывает, что вероятностные двухпроцессорные системы в зависимости от приложений обеспечивают 3-500-кратное преимущество над детерминированными ИС при решении ряда задач (распознавание образов, шифрование и др.). Согласно [30], министерство обороны США занимается проблемой развертывания встраиваемых автономных когнитивных информационных систем, которые на основе вероятностных моделей (Bayesian inference, probabilistic cellular automata, randomized neural networks) будут решать задачи в условиях недостаточности и неточности данных. Вероятностные

ИС ГСН (в том числе встраиваемые системы поля боя) окажутся вне конкуренции в условиях жестких ограничений на энергию, время и информацию.

Другой подход к построению устойчивых к шуму и отказам приборов (*fault tolerant devices*) состоит в обеспечении параллелизма работы избыточных электронных компонентов (*redundancy*) и/или повторном выполнении логических операций. ИС с плотностью транзисторов ~ $10^{12}$  (50-кратная избыточность компонентов,  $p_{err} = 10^{-4}$ ) могут работать с надежностью 90 % в течение 10 лет [31]. Значение  $V_{dd} \approx 0,27$  В обеспечивает  $p_{err} = 10^{-4}$  при T = 300 K, как это следует из формулы Больцмана

$$p_{err} \approx \exp(-CV_{dd}^2/2k_BT),$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, емкость на затворе полевого транзистора  $C = 10^{-18} \Phi$ . Проблема получения надежной информации с помощью вероятностной логики от систем, содержащих ненадежные в работе компоненты, впервые рассмотрена в [32].

В 2005—2007 гг. Л. Киш (Kish L. В.) предложил принципиально новый подход к проблеме теплового шума [33]. Он показал, что тепловой шум может переносить информацию и использоваться для создания полностью закрытых от прослушивания проводных информационных каналов и коммуникационных сетей (передатчик модулирует статистические свойства теплового шума, приемник декодирует информацию из шума). В [33] предложен процессор, в котором тепловой шум исполняет роль тактового генератора ( $p_{err} \approx 0.5$ ,  $\varepsilon \approx 1.1 k_BT$ / бит). Фундаментальный предел для энергии  $\varepsilon$  у необратимых переключателей составляет  $~k_BT \ln 2$ /бит [34]. Важность решения проблемы перегрева ИС для достижения области " $10^{12}$ — $10^{12}$ " видна из следующего примера. При плот-



*а* — данные 1988 года [38]; *b* — данные [33, 34]; *c* — прогноз предела для СМОЅ [34]; *d* — фундаментальный предел фон-Неймана—Ландауэра (*k<sub>B</sub>T*ln2) для необратимой логической операции при 300 К



Рис. 4. Иерархия уровней, определяющих расход энергии  $\varepsilon$  на обработку 1 бит

ности компонентов  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> и  $\varepsilon \sim 2 k_B T \ln 2 = 35$  мэВ (5,6  $\cdot 10^{-21}$  Дж) уже на частотах  $5 \cdot 10^{10}$  Гц должна рассеиваться мощность  $W \sim 250$  Вт/см<sup>2</sup>.

Квантовые ИС общего назначения уступают по є классическим ИС (сопоставимой производительности) в ~ $10^2$  раз [35]. Оценки показывают [35], что для построения ИС на основе одноэлектронных транзисторов с малыми є при T = 300 К необходимо уменьшить размеры квантовых точек до ~1 нм. В перспективе могут получить развитие квазиадиабатические ИС [36], у которых большинство логических операций выполняется обратимо, поэтому значения є сколь угодно малы. В некоторых работах [37] будущее квазиадиабатических ИС оценивается пессимистично. На рис. 3 показана долговременная тенденция уменьшения є в электронике.

Иерархия уровней, определяющих пределы расхода энергии ε на обработку 1 бит, показана на рис. 4. Каждый уровень задает пределы є, а переход на уровень вверх многократно увеличивает число возможных технических решений. Для CMOS-технологий предел є достигается при  $V_{dd} \ge \beta k_B T/q \approx 0.1$  В  $(T = 300 \text{ K}, \beta = 2...4)$  [36]. В ГСН на уровне типов и классов приборов перспективны графеновая наноэлектроника [39-41], логические цепи на основе 1D-нанопроволок [42], транзисторы с каналом толщиной 2 нм и отношением  $I_{on}/I_{off} \sim 10^{11}$  [43], шаблоны квантовых точек [44], транзисторы на основе межзонных туннельных переходов (low-sub-threshold swing tunnel transistors) с  $V_{dd} \approx 0,2$  В [45, 46], молекулярные транзисторы с эффектом квантовой интерференции [47], интегрированные эмиттеры и сенсоры терагерцового излучения [48—50], в том числе на основе нанотрубок [51], атомные переключатели с квантованной проводимостью на основе твердотельных ионных проводников [52], мемристоры [53] и др. Возможность формирования методом наноэпитаксии полупроводников с высоким качеством кристаллической структуры позволяет объединять в одной системе разнородные высокофункциональные материалы и блоки [54].

На уровне методологии дизайна ИС определенные преимущества имеют клеточные автоматы [55], адаптивные и устойчивые к дефектам нейронные сети [56], перекрещивающиеся (crossbar), 3D- и гибридные структуры [57, 58], а на уровне систем встраиваемые приборы, например, для связки человек — машина (brain-machine interfaces) и др. В [59] анализируется возможность создания интегрированных на атомном уровне автономных систем ("паnomorphic cell") с характерным размером 10 мкм. Такие системы. снабженные источником энергии (см., например, [60]), должны взаимодействовать с живыми клетками, анализировать данные (компьютинг) и обмениваться информацией. В [61] сделан важный шаг на пути интеграции ГСН и глубоко субвольтовых электронно-оптических гетероструктур. Для архитектур ИС области "10<sup>12</sup>—10<sup>12</sup>" серьезной представляется проблема описания множества работающих в баллистическом или туннельном режимах близко связанных наноприборов, которым нельзя сопоставить определенные значения емкости, индуктивности и сопротивления.

В программе NRI [2] основное внимание сосредоточено на поисках новых носителей информации [62] и способах обработки и передачи данных. В ряде работ критически проверяют основы функционирования наноприборов и информационных каналов [63, 64], определяют пути достижения токовой характеристики транзистора ниже значения  $V_g = k_B T \ln 10/e = 60$  мВ/декада I при T = 300 К [65, 66], обсуждают возможность использования спиновых волн для осуществления логических операций [54], выполняют оценки квантовых пределов рассеяния энергии в спинтронике. Вычисление — это физический процесс, протекающий в материальной подсистеме (нанотранзистор), находящейся в термостате (полупроводниковый кристалл) [26]. В [67] показано, что при размерах приборов и временах их переключения порядка характерных значений тепловых процессов термодинамическое равновесие между прибором и термостатом не достигается, и в этих условиях рассеиваемая мощность может быть меньше, чем в случае равновесного распределения Больцмана.

В [62] выполнена оценка оптимальной эффективной массы носителя заряда по Q-фактору в нанотранзисторах бинарной логики с предельно коротким каналом. Q-фактор — отношение времени нахождения прибора в состоянии 1 или 0 ( $\tau_{store}$ ) ко времени переходных процессов 1  $\leftrightarrow$  0 ( $t_{sw}$ ), связан с отношением  $(I_{on}/I_{off})$  и определяет вероятность корректного выполнения логической операции:

$$Q = \frac{\tau_{store}}{t_{sw}} = \frac{h}{L_g \sqrt{2m^* E_b}} \left[ \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2\sqrt{2E_b}}{h}L_g \sqrt{m^*}\right) - \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{2\sqrt{2E_b}}{h}L_g \sqrt{m^*}\right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $L_g$  — длина затвора;  $m^*$  — эффективная масса;  $E_b$  — высота потенциального барьера; T — температура;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $h = 2\pi h$  — постоянная Планка ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж с<sup>-1</sup>). Согласно [62], кремниевые полевые транзисторы с  $E_b = 0,75$  эВ (производительные ИС) неприменимы при  $L_g \le 5$  нм (меленький Q-фактор из-за малости  $m^*$ ). Однако в ГСН, где  $E_b \le 0,25$  эВ, кремний по  $m^*$  и Q отвечает требованиям изготовления нанотранзисторов с  $L_g \le 5$  нм (рис. 5).

В ГСН доля выпуска заказных ИС должна быть большой, что обусловлено следующими причинами:

а) наличие множества подходов к достижению
 предельных значений ε (см. рис. 4);

б) существование широкого спектра научно-технических направлений (микро- и наносистемная техника, беспроводные сети микросенсоров и микророботов, радиочастотная идентификация (RFID), биомедицинские приложения и др.), которым необходимы автономные и экономичные ИС типа "система на чипе";

в) чип площадью <1 мм<sup>2</sup> при плотности компонентов  $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup> будет обладать высокой



Рис. 5. Зависимость Q-фактора от эффективной массы  $m^*$  носителей заряда в коротко канальных полевых нанотранзисторах. Расчет по формуле (3):

 $I - E_b = 0,75$  9B,  $L_g = 10$  HM;  $2 - E_b = 0,15$  9B,  $L_g = 5$  HM;  $3 - E_b = 0,25$  9B,  $L_g = 10$  HM;  $4 - E_b = 0,25$  9B,  $L_g = 5$  HM

функциональностью. В силу условий (*a*) и (*б*) число чипов в заказной партии относительно невелико, ~ $10^4-10^5$ , а в силу (*в*) для изготовления этих чипов достаточно 2—10 пластин диаметром 100—200 мм. Поэтому следует ожидать, что мини-фабрики с быстрой переналадкой технологических процессов получат распространение в ГСН. В этой связи особое внимание нужно обратить на развитие технологий создания высокоплотных (до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> двухэлектродных элементов) перекрещивающихся (*crossbar*) структур [14], которые не требуют совмещения электродных слоев с высокой точностью и обеспечивают ряд важных преимуществ в гибридных конфигурациях со СМОS [57].

Развитие ГСН будет способствовать становлению "национальной инновационной системы" [68] и позволит лучше сбалансировать ресурсы [1], определяюшие развитие страны и ее национальную безопасность. В рамках инновационной системы целесообразно создать "национальное бюро интеллектуальной собственности в области наноэлектроники" конкурентно-способное на мировом уровне государственно-частное предприятие с функциями селекции инновационных решений, международного патентования, судебной защиты и управления интеллектуальной собственностью. При поддержке этого бюро небольшие высокотехнологичные российские компании, обладатели важных и ключевых патентов, смогут на выгодных и лидерских условиях встраиваться в процесс инновационного развития ГСН (например, с помощью механизма перекрестного лицензирования).

# Наноионные суперконденсаторы (НСК) в глубоко субвольтовой наноэлектронике

В 1965 г. в [69] проблема конденсаторов названа фундаментальной в микроэлектронике. За прошедшие годы огромные вложения в исследования и разработки не обеспечили требуемые плотность емкости, радиационную и температурную стойкость конденсаторов традиционных конструкций. В портативных приборах ультраплотного поверхностного монтажа с дискретными электронными компонентами в корпусе 01005 (400 мкм × 200 мкм × 200 мкм) конденсаторы емкостью C > 0.01 мк $\Phi$  имеют большие габаритные размеры. Высокоемкие конденсаторы и накопители микрометровых размеров с высокими плотностями энергии Е, мощности W и емкости С необходимы для развития многих научно-технических направлений и для производства портативных приборов массового спроса.

В период 1970—2007 гг. в микро- и наноэлектронике с уменьшением производственных технологических норм напряжение электропитания ИС  $V_{dd}$ уменьшено примерно с 10 В до 1 В и менее. В конденсаторах напряженность электрического поля пробоя  $F_{max}$ , диэлектрическая проницаемость k и  $V_{dd}$  связаны с плотностями емкости<sup>1)</sup>  $\rho_C$  и  $\delta_C$  соотношением

$$V_{dd} = F_{\max}(k\varepsilon_0/\rho_C)^{1/2} = F_{\max}k\varepsilon_0/\delta_C,$$
 (4)

где  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi$ /м. Анализ показывает [70, 71], что в субвольтовой области тонкопленочные конденсаторы традиционных конструкций не могут быть  $V_{dd} - \rho_C (\delta_C)$ -масштабированы из-за экспоненциального роста туннельного тока утечки через слой диэлектрика толщиной  $d = V_{dd}/F_{\text{max}} \sim 1-1,5$  нм. Диэлектрики с большими значениями k (сегнетоэлектрические керамики, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и др.) также не обеспечивают  $\delta_C > 15 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ , поскольку с уменьшением d величины k, F<sub>max</sub> термическая и полевая стойкости к пробою понижаются [72]. Для портативных приборов с  $V_{dd} = 1,5 \div 1$  В лидер электронной индустрии "Murata" выпускает многослойные сегнетоэлектрические конденсаторы в корпусе 01005 емкостью  $C_{\text{max}} = 0,01 \text{ мк} \Phi$  с  $V_{dd} = 6,3 \text{ B} (\rho_C \approx 0,6 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^3,$ эффективная  $\delta_C \approx 12 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ ) [73]. Несоответствие величин V<sub>dd</sub> приборов и конденсаторов указывает на трудности  $V_{dd} - \rho_C (\delta_C)$ -масштабирования (проблема vменьшения d).

Субвольтовые конденсаторы микрометровых размеров традиционных конструкций не обеспечивают минимальные, необходимые многим приложениям, значения  $\rho_C > 1$  мк $\Phi/$ мм<sup>3</sup> и  $\delta_C > 50$  мк $\Phi/$ см<sup>2</sup>. Такие емкости необходимы для фильтрации помех и низкочастотного 1/f шума, сглаживания пульсаций, питания импульсных нагрузок при малых допустимых перепадах напряжения (≈0,1 В), работы в условиях повышенных температур и проникающих ионизирующих излучений, накопления энергии от фотоэлементов. В-генераторов и других слаботочных источников в автономных приборах и т. д. [70, 71]. Использование тренчевых структур с большими аспектными отношениями полностью не решает проблему увеличения  $\rho_C(\delta_C)$  и вносит дополнительные технологические трудности (3D-микроструктуры вместо 2D-наноструктур). При переходе от субвольтовой наноэлектроники к ГСН необходимо дополнительно увеличить р<sub>С</sub> и б<sub>С</sub> еще в 10-20 раз [25].

В работах [70, 71] предложена концепция широкого использования в наноэлектронике, беспроводных технологиях, микросистемной и космической технике, RFID, высокотемпературной электронике, биомедицине и других технологиях высокоемких наноионных суперконденсаторов (HCK) — импульсных накопителей микрометровых размеров с быстрым ионным транспортом на функциональных гетеропереходах передовой суперионный проводник

Объемные и поверхностные плотности емкости даются символами ρ и δ соответственно.

(ПСИП)/электронный проводник (ЭП). В пленочных НСК, которые можно формировать с помощью вакуумных микроэлектронных технологий, величины  $\delta_C \mu \rho_C B \sim 10 - 100$  раз выше, чем у конденсаторов традиционных конструкций.

Проблема гетеропереходов ПСИП/ЭП - низкая частота их функционирования, что связано с нарушением условий для быстрого ионного транспорта (БИТ) (нарушение структуры) в молекулярно тонком слое ПСИП, прилегающем к ЭП. В [74, 75] для решения этой проблемы предложено формировать когерентные гетеропереходы ПСИП/ЭП с высокими частотно-емкостными характеристиками. Некоторые условия создания когерентных гетеропереходов ПСИП/ЭП на основе наноионики ПСИП представлены в работах [76, 77]. ПСИП имеют кристаллическую структуру, близкую к оптимальной для БИТ. В ПСИП ионы одного знака (например, анионы иод I в α-AgI) образуют жесткую подрешетку, в пустотах которой перемещаются ионы подвижного сорта (катионы Ag<sup>+</sup> в α-AgI). При подаче потенциала на структурно упорядоченный гетеропереход ПСИП/ЭП на нем индуцируются заряды противоположного знака. Индуцированному диполю может быть сопоставлена емкость  $e/V \approx 0.3 \cdot 10^{-18} \Phi$ , где  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл и  $V \approx 0,5$  В. На атомарно гладких гетеропереходах ПСИП/ЭП при плотности диполей  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  суммарная плотность емкости составит  $\delta_C \sim 100 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ . При кристаллографическом фасетировании границы емкость может быть повышена до значений ~ $10^3$  мк $\Phi/cm^2$ , что отвечает потребностям ГСН и связанных с ней технологий.

Экспериментально зарегистрированные в [70, 71] высокие значения  $\delta_C > 100 \text{ мк}\Phi/\text{см}^2$  на гетеропереходах ПСИП/ЭП могут быть обусловлены:

1) образованием когерентной атомарно плотной гетерограницы ПСИП/ЭП;

2) проникновением волновых функций ЭП в ПСИП и формированием на гетерогранице распределения зарядов, эквивалентного по емкости атомарно тонкому двойному электрическому слою;

 большими значениями поляризации смещения у подвижных ионов в прилегающем к гетерогранице слое ПСИП.

Рассмотрим модель 1)—3) подробнее. В [71] показано, что в емкостных накопителях максимальная плотность энергии  $\rho_E$  определяется критерием

$$kF_{\rm max} < 2 \cdot 10^9 \text{ B/cm},\tag{5}$$

который следует из максимально допустимой плотности заряда  $\delta_{Q_{\text{max}}} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Kл/cm}^2$  на кристаллографических плоскостях ионных кристаллов с малыми индексами. Величина  $\delta_{Q_{\text{max}}}$  не может быть превышена, поскольку соответствующее  $\delta_{Q_{\text{max}}}$  электрическое поле  $F_{\text{max}} \approx 2 \cdot 10^9 \text{ B/cm}^1$  (k = 1) несет энергию  $\rho_E = \varepsilon_0 F_{\text{max}}^2 / 2 \approx 170 \text{ кДж/см}^3$ , в несколько раз большую, чем стандартная энтальпия образования химических соединений (например,  $\Delta H_{\text{NaCl}} \approx 411 \text{ кДж/моль}$ ). Из (5) следует, что при k > 200 значения  $F_{\text{max}}$  на гетеропереходе не могут быть выше  $\approx 10^7 \text{ B/cm}$ .

Пусть в качестве ПСИП используется соединение  $RbAg_4I_5$ . Электронная зонная структура  $RbAg_4I_5$ предложена в [78]. Вершина валентной зоны — состояния I(5p), гибридизированные 4d-орбиталями Ag. Дно зоны проводимости RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> — преимущественно Ag(5s). Ширина запрещенной зоны RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>  $E_g \approx 3,3$  эВ. Электронная зонная структура массивного образца с гетеропереходом RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/углерод рассмотрена в [79], где в рамках феноменологической модели даны оценки контактного потенциала и изгиба зон на гетерогранице. В [77] показано, что в наносистемах с гетеропереходами ПСИП/ЭП выравнивание уровней Ферми происходит без образования контактного потенциала V<sub>c</sub> и изгиба энергетических зон ПСИП ( $V_c \ll k_B T/e$ ). Известно [80, 81], что на атомарно упорядоченной гетерогранице металл (Си, Аg)/щелочно-галоидный кристалл (ЩГК) существуют индуцированные металлом состояния в запрещенной зоне (metal-induced gap states), причиной которых является квантово-механический эффект близости ПСИП и ЭП. Характерная глубина проникновения этих состояний в ЩГК (lp) определяется галоидом. Значения l<sub>p</sub> увеличиваются при уменьшении ширины запрещенной зоны и составляют 0,3-0,4 нм. Образование индуцированных металлом состояний на гетеропереходах металл/полупроводник (изолятор) — общее явление [82]. Согласно [83], следует различать:

- индуцированные металлом состояния с характером зоны проводимости (перенос электронной плотности из металла в изолятор);
- состояния с характером валентной зоны (перенос электронной плотности из изолятора в металл).

Принцип неопределенности Гейзенберга позволяет оценить  $l_p$  для атомарно упорядоченной гетерограницы RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/ЭП ( $E_g \approx 3,3$  эВ):

$$l_p > \frac{h}{\sqrt{2m_e E_g}} \approx 0.1 \text{ нм.}$$
(6)

Проникновение электронной плотности в ПСИП создает в области гетерограницы (в слое толщиной  $\sim l_p$ ) разделение зарядов и электрическое поле (+ на ЭП), которое поляризует ПСИП. Поляризация в кристаллах с ионным характером химической связи определяется смещением равновесных положений ионов во внешнем электрическом поле. Смещения ионов зависят от величины внешнего поля и от крутизны потенциальной ямы, в которой колеблется

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 -

ион. В ЩГК потенциальные ямы глубоки (≈3 эВ), что ограничивает *k* значениями ≈5. В ПСИП потенциальный рельеф для подвижных ионов иной (глубина потенциальных ям ~0,1 эВ), поэтому значения k в ПСИП должны быть значительно больше, чем в ЩГК. Это дает для ПСИП: к ~ 50, что совпадает с данными [84]. Заметим, что сегнетоэлектрическая поляризация в ВаТіО<sub>3</sub> ( $\delta_Q \sim 2,5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $k \sim$ ~ 5000, параметр элементарной ячейки ≈0,4 нм) возникает при смещении ионов на ~0,02 нм [85]. Формула плоского конденсатора с межэлектродным зазором  $l_p \sim 0,2-0,3$  нм дает  $\delta_C \sim \epsilon_0 k/l_p > 100$  мк $\Phi/cm^2$ для k ~ 50. В [86] указано, что если проблема теплового перегрева не будет решена, то операционная частота ИС с плотностью компонентов  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> и  $V_{dd} \sim 0,5$  В будет ~10<sup>7</sup> Гц. В этом случае у импульсных накопителей минимальные значения длительности цикла заряд—разряд должны быть ~10<sup>-7</sup> с.

Химический состав и структура в области функциональных гетеропереходов ПСИП/ЭП могут рассматриваться как дополнительные "поля", определяющие значения k и ион-транспортные характеристики. Использование методов инженерии гетерограниц и принципов самоорганизации в наносистемах ПСИП [76, 77] позволит создавать накопители с заданными электрическими и механическими свойствами. В ИПТМ РАН в рамках работ по наноионике [87] и новому направлению наноионики ПСИП [77] созданы лабораторные образцы импульсных накопителей (прототипы ИСК) с рекордно высокими характеристиками: на частотах до 1 МГц и температурах 85—180 °С  $\delta_C \approx 100 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$  $(\rho_C > 10 \text{ мк} \Phi/\text{мм}^3)$ , что значительно больше, чем у приборов-конкурентов — многослойных сегнетоэлектрических конденсаторов ультраплотного поверхностного монтажа (Samsung, TDK, Murata и др.) [70, 71]. Разработанные импульсные накопители уже сегодня могут использоваться:

- on-board на современных процессорах, где температура достигает 85—100 °С;
- в электронике для глубокого бурения (температура 150 °С и выше);
- в приборных отсеках космических аппаратов, где остро стоит проблема перегрева электроники (при 150 °С ресурс работы сегнетоэлектрических конденсаторов — несколько часов).

Оценка порядковой стоимости рынка высокоемких конденсаторов микрометровых размеров выполнена в [70, 71]:

$$B_{\rm HCK} = \sum_{j} N_{\rm HC}^{j} A_{\rm HC}^{j} S, \qquad (7)$$

где  $B_{\rm HCK}$  — валовая стоимость HCK; j — индекс сектора рынка;  $N_{\rm HC}^{j}$  — число произведенных ИС;  $A_{\rm HC}^{j}$  — средняя стоимость одной ИС; S — средняя

доля площади ИС, занимаемая НСК. Например, в секторе приборов радиочастотной идентификации (RFID) у дешевых чипов конденсаторы энергетического блока занимают ≈1/4 площади, т. е. можно принять  $S \approx 0.25$ . Прогнозируется, что в период 2006-2016 гг. рынок RFID вырастет в 10 раз и достигнет  $N_{\rm HC}^l A_{\rm HC}^l$  ~ 26 млрд долл. Таким образом, стоимость НСК в ГСН может составить ~10 % валовой стоимости рынка чипов. Это вводит НСК в поле стратегических интересов сотен фирм и корпораций, нацеленных на завоевание рынков передовой наноэлектроники и связанных с ней технологий. Разработки и международное патентование (множитель ф<sub>3</sub>) высокоемких импульсных накопителей микрометровых размеров — наноионных суперконденсаторов, помогут отечественной полупроводниковой индустрии на выгодных условиях участвовать в процессе инновационного развития глубоко субвольтовой наноэлектроники и занимать передовые позиции в стратегически значимой сфере.

#### Заключение

Опережающее развитие в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней научно-технических направлений является перспективной национальной задачей, ее решение необходимо для успешного участия страны в глобальной технологической гонке. Национальный проект по глубоко субвольтовой наноэлектронике должен быть обеспечен достаточными "ресурсами" и преследовать стратегическую цель "догнать и перегнать".

Авторы выражают благодарность сотрудникам Semiconductor Research Corporation (США) В. В. Жирнову и Р. К. Кэвину (R. K. Cavin) за предоставление препринтов по "nanomorphic cell".

#### Список литературы

1. **Модестов С. А.** Системно-ресурсный подход к геополитике XXI века // Национальные интересы 2002. № 4.

2. Welser J. J., Bourianoff G. I., Zhirnov V. V., Cavin R. K. The quest for next information processing technology // J. Nanoparticle Research 2008. V.10. P. 1-10.

3. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий // Интеграл. 2008. № 1. С. 6—7; № 2. С. 16—19.

4. **Bate R. T., Reed M. A., Frensley W. R.** Nanoelectronics // Final Technical Report, 15 Jun. 1984 — 14 Jun. 1987. Texas Instruments, Inc., Dallas (Publication Date: 08/1987).

5. Bate R., Frazier G., Frensley W., Reed M. An overview of nanoelectronics // Texas Instruments Technical Journal. July-August 1989. P. 13-20.

6. **Bate R. T.** Nanoelectronics // Nanotechnology. 1990. V. 1. P. 1–7.

7. **Frazier G.** An ideology for nanoelectronics // Concurrent Computations: Algorithms, Architecture, and Technology. Plenum Press. N.-Y. 1988.

8. Randall J. N., Reed M. A., Frazier G. A. Nanoelectronics: Fanciful physics or real devices? // J. Vac. Sci. Technol. B. 1989. V. 7 (8). P. 1398–1404.

9. Аналитический доклад "Нанотехнологии выходят на большую дорогу" // Нанотехнологии в Мире 2008. Выпуск 00. С. 9.

10. Сметанов А. Ю. Состояние и тенденции развития предприятий ВПК в современных экономических условиях // Интеграл. 2007. № 5. С. 29—31.

11. (http://fcrp.org/member/about/mission\_statement.asp)

12. http://www.itrs.net/home/html

13. **Носов Ю. Р., Сметанов А. Ю.** На пути в наноэлектронику. Исторические параллели и сопоставления // Электроника. 2007. № 5. С. 11—16.

14. **Green J. E.** и др. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimetre // Nature. 2007. V. 445. P. 414—417.

15. Cavin R. K., Zhirnov V. V. Morphic architectures: Atomic-level limits // Mater. Res. Symp. Proc. 2008. V. 1067E.

16. Hwang M.-E., Raychowdhury A., Kim K., Roy K. A 85 mV 40 nW process-tolerant subthreshold  $8 \times 8$  FIR filter in 130 nm technology // Proc. IEEE Symp. VLSI Circuits. Jun. 2007. P. 154–155.

17. Verma N., Kwong J., Chandrakasan A. P. Nanometer MOSFET variationin minimum energy subthreshold circuits // IEEE Trans. on Electron Devices. 2008. V. 55. P. 163–174.

18. **Kim T.-H., Liu J., Keane J., Kim C. H.** A 0.2 V, 480 kb subthreshold SRAM with 1 k cell per bitline for ultra-low-voltage computing // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2008. V. 43. P. 518—529.

19. Kaul H., Anders M., Mathew S., Hsu S., Agarwal A., Krishnamurthy R., Borkar S. A 320 mV  $56\mu$ W 41GOPS/Watt ultra-low-voltage motion-estimation accelerator in 65nm CMOS // Int. Solid State Circuits Conf. 2008. Feb. 3–8. San Francisco. USA.

20. Kwong J., Ramadass K., Verma N., Koesler M., Huber K., Moormann, Chandrakasan A. A 65 nm sub-Vt microcontroller with integrated SRAM and switched-capacitor DC-DC converter // Int. Solid State Circuits Conf. 2008. Feb. 3–8. San Francisco. USA.

21. Stanic N., Bulankutty A., Kinget P., Tsividis Y. A 2,4 GHz ISM-band sliding-IF receiver with a 0,5 V supply // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2008. V. 43. P. 1138—1145.

22. Shen J., Kinget P. A 0.5 V 8-bit 10-Ms/s pipelined ADC in 90 nm CMOS // IEEE Journal of Solid-State Circuits. 2008. V. 43. P. 787–795.

23. http://en.wikipedia.org/wiki/Deep-sub-voltage\_nanoelec-tronics

24. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Applied nanoionics of advanced superionic conductors // 3-rd Int. Conf. on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology & MEMs (Micro&Nano 2007) Athens, Greece 18–21 November 2007. Abstracts. P. 64.

25. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Аристов В. В. Наноионные суперконденсаторы микронных размеров: перспективы разработки и применения // Нанотехнологии производству 2007. 28—30 ноября 2007. Фрязино. Тезисы. С. 93—95.

26. Cerofolini G. F. Realistic limits to computation. I. Physical limits // Appl. Phys. A 2007. V. 86. P. 23–29.

27. **Kish L. B.** End of Moore's law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics // Phys. Lett. A. 2002. V. 305. P. 144–149.

28. **Zhai B., Blaauw D., Sylvester D., Flautner K.** Theoretical and practical limits of dynamic voltage scaling // Design Automation Conference. 2004. P. 868–873.

29. Chakrapani L. N. B., George Z. J., Man B., Akgul B. E. S., Palem K. V. Probabilistic design: a survey of probabilistic CMOS technology and future directions for terascale IC, in book "VLSI-SoC: research trends in VLSI and systemson chip" (book series IFIP International Federation for Information Processing). Springer. Boston. 2008. P. 101–118.

30. **Akgul B. E. S., Chakrapani L. N., Palem K. V.** Probabilistic CMOS technology for cognitive information processing // High Performance Embedded Computing Workshop. Massachusetts Institute of Technology. 19–21 September 2006.

31. Sadek A. S., Nikolie K., Forshaw M. Parallel information and computation with restitution for noise-tolerant nanoscale logic networks // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 192–210.

32. J. von Neumann. Probabilistic logics and the synthesis of reliable organisms from unreliable componens // In Automata Studies (C. E. Shannon and J. McCarthy, eds.) Princeton Univ. Press. N. J. 1954. P. 43–98.

33. Kish L. B. Termal noise driven computing // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 144104.

34. Cavin R. K., Zhirnov V. V., Herr P. J. C., Avila Alba, Hutchby J. Research directions and challenges in nanoelectronics // J. Nanoparticle Research. 2006. V. 8. P. 841–858.

35. **Kish L. B.** Moore's law and the energy requirement of computing versus performance // IEE Proc.-Circuits Devices Syst. 2004. V. 151. P. 190–194.

36. **Meindl J.** Low power microelectronics: retrospect and prospect // Proc. IEEE. 1995. V. 83. N 4. P. 619–635.

37. Cavin R. K., Zhirnov V. V. Generic device abstractions for information processing technologies // Solid-State electronics. 2006. V. 50. P. 520–526.

38. **Keyes R. W.** Miniaturization of electronics and its limits // IBM J. Res. Develop. 2000. V. 44. #1/2. P. 84–88.

39. Xuan Y., Wu Y. Q., Shen T., Qi M., Caparo M. A., Cooper J. A., Ye P. P. Atomic-layer-deposited nanostructures for graphene-based nanoelectronics // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 013101.

40. Areshkin P. A., White C. T. Building Blocks for Integrated Graphene Circuits // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3253–3259.

41. Lin Y.-M., Avouris P. Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices // Nano Lett. 2008.

42. Ma R.-M., Dai L., Huo H.-B., Xu w.-J., Qin G. G. High-performance logic circuits constructed on single CdS nanowires // Nano Letters. 2007. V. 7. P. 3300–3304.

43. Guo X., Silva S. R. P. High-performance transistors by design // Science. 2008. V. 320. P. 618–619.

44. Степанов М. В. Технологии наноэлементов на базе шаблонов квантовых точек для интегральных наносхем. Элементарные блоки для строительства безтранзисторных вентилей в библиотечных элементах нанокомпилятора (САПР НЭ) // Нанотехника. 2007. № 4 (12). С. 88–98.

45. **Zhang Q., Zhao W., Sebaugh A.** Low-subthreshold-swing tunnel transistors // IEEE Electron Device Letters. 2006. V. 27. P. 297–300.

46. Hu C., Chou D., Patel P., Bowonder A. Green transistor — a  $V_{dd}$  scaling path for future low power ICs // Int. Symp. on VLSI Technology, Systems and Applications. 2008. April 21–23. Taiwan.

47. **Stafford C. A., Cardamone D. M., Mazumdar S.** The quantum interference effect transistor // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 424014.

48. **Tonouchi M.** Cutting-edge terahertz technology // Nature photonics. 2007. V. 1. P. 97–105.

49. Tauk R., Teppe F., Boubanga S., Coquillat P., Knap W., Meziani Y. M., Boeuf F., Skotnicki T., Fenouillet-Beranger C., Maude P. K., Rumyantsev S., Shur M. S. Plasma wave detection of terahertz radiation by silicon field effects transistors: Responsibility and noise equivalent power // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 253511.

50. Teppe F., Fatimy A. El., Boubanga S., Seliuta P., Valusis G., Chenaud B., Knap W. Terahartz resonant detection by plama waves in nanometric transistors // Acta Physica Polonica A. 2008. V. 113. P. 815–820.

51. Kibis O. V., Rosenau-da Costa M., Portnoi M. E. Generation of terahertz radiation by hot electrons in carbon nano-tubes // Nano Lett. 2007. V. 7 (11). P. 3414–3417.

52. Waser R., Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 833–840.

53. Strukov P. B., Snider G. S., Stewart P. R., Williams R. S. The missing memristor found // Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.

54. Wang K. L., Galatsis K., Ostroumov R., Knitun A., Zhao Z., Han S. Nanoarchitectonics for heterogeneous integrated nanosystem // Proc. IEEE. 2008. V. 96. P. 212–229.

55. Zhirnov V., Cavin R., Leeming G., Galatsis K. An assessment of integrated digital cellular automata architectures // Computer (IEEE Computer society). 2008. V. 41. P. 38–44.

56. **Snider G. S.** Self-organized computation with unreliable, memristive nanodevices // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 365202.

57. Likharev K. K. Hibrid semiconductor/nanoelectronics circuits: freeing advanced lithography from the alignment accuracy burden // J. Vacuum Sci. & Tech. B. 2007. V. 25. P. 2531–2536.

58. Dong C., Chen D., Tanachutiwat S., Wang W. Performance and power evaluation of a 3D CMOS/nanomaterial reconfigurable architecture // IEEE / ACM Int. Conf. on Computer-Aided Design. November 2007. P. 758–764.

59. Zhirnov V. V., Cavin R. K. Nanomorphic systems: A study of fundamental limits in semiconductor bio-electronics // Internal SRC working paper. 2008.

60.Qin Y., Wang X., Wang Z. L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging // Nature. 2008. V. 451. P. 809-813.

61. Shin J., Chang Y.-C., Dagli N. 0,3 V drive GaAs/AlGaAs substrate removed Mach-Zehnder intensity modulator // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 201103.

62. **Zhirnov V. V., Cavin R. K.** Emerging research nanoelectronic devices: the choice of information carrier // ECS Transactions. 2007. V. 11. P. 17–28.

63. Зайко Ю. Н. Оценка вычислительных возможностей классических компьютеров // Письма ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 66—71.

64. Зайко Ю. Н. О пропускной способности нелинейного классического канала // Письма ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 32—36.

65. Salahuddin S., Datta S. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 405–410.

66. Toh E.-H., Wang G. H., Weeks P., Zhu M., Bauer M., Spear J., Chan L., Thomas S. G., Samudra G., Yeo Y.-C. P-Channel I-MOS transistor featuring silicon nano-wire with multiplegates, Sil-yCy I-region, in situ doped Sil-yCy source, and sub-5 mV/decade subthreshold swing // Int. Symp. on VLSI Technology, Systems and Applications. 2008. April 21–23. Taiwan. 67. Nikonces P. E., Bourianoff G. I., Gargini P. A. Power dissipation in spintronic devices away from thermodynamic equilibrium // J. Superconduc. Novel Magn. 2006. V. 19. P. 497–513.

68. **Гольдштейн Г. Я.** Стратегический инновационный менеджмент. Таганрог: ТРТУ. 2004.

69. Moore G. E. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics. 1965. V. 38. P. 114–117.

70. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Высокоемкие конденсаторы для 0,5-вольтовой наноэлектроники будущего // Современная электроника. 2007. № 7. С. 24—29.

71. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Аристов В. В. Высокоемкие конденсаторы для наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 11 (88). С. 38—46.

72. Karan N. K., Saavedra-Arias J. J., Perez M., Thomas R., Katiyar R. S. High energy density metal-insulator capacitors with  $Ba[(Ni_{1/2}, W_{1/2})_{0,1}Ti_{0,9}]O_3$  thin films // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 012903.

73. Nakagawa K. Needs for 01005-style parts drive mounting, packaging gains // AEI Dempa Pablication, Inc. 2007. P. 37.

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

75. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники (Часть 1) // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2—10.

76. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics/ 2005. V. 11. № 1&2. P. 152–160.

77. **Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B.** Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 306–314.

78. Bauer R. S., Huberman B. A. Electronic states of superionic conductors // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3344–3349.

79. Bredikhin S., Hattory T., Ishigame M. Schottky barriers and their properties in superionic crystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2444–2449.

80. Kiguchi M., Yoshikawa G., Ikeda S., Saiki K. Electronic properties of metal-induced gap states formed at alkali-hali-de/metal interfaces // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 153401.

81. Arita R., Tanida Y., Kuroki K., Aoki H. Electronic properties of metal-induced gap states at insulator/metal interfaces: Dependence on the alkali halide and the possibility of excitonic mechanism of superconductivity // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 115424.

82. **Tersoff J.** Schottky barrier height and the continuum of gap states // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 465–468.

83. Noguera C., Bordier G. Theoretical approach to interfacial metal-oxide bonding // J. Phys. III. 1994. V. 4. P. 1851—1864.

84. **Rakitin A., Kobayashi M.** Effect of lattice potential on the dynamics of liquid like ionic transport in solid electrolytes // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 11789–11793.

85. Frenkel A. I., Feldman Y., Lyahovitskaya V., Wechtel E., Lubomirsky I. Microscopic origin of polarity in quasiamorphous BatiO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024116.

86. Forshaw M., Stadler R., Crawley D., Nikolic K. A short review of nanoelectronics architectures // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. S220–S223.

87. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275–278. О. Е. Глухова, канд. физ.-мат. наук, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, glukhovaoe@info.sgu.ru, Г. В. Торгашов, канд. физ.-мат. наук, З. И. Буянова,

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БАМБУКОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Разработана технология синтеза пленок с бамбукоподобными углеродными нанотрубками травлением образцов с нанотрубками несложных форм высокочастотной кислородной плазмой в течение 30 и 60 с. Экспериментальное изучение полученных пленок обнаружило улучшение эмиссионных свойств. Теоретические исследования квантовохимическим методом показали: существует оптимальный иаг перемычки, при котором потенциал ионизации заметно снижается и эмиссионные свойства улучшаются; бамбукоподобные трубки обладают собственным дипольным моментом в отличие от полых бездефектных трубок.

**Ключевые слова:** бамбукоподобные нанотрубки, выращивание бамбукоподобных нанотрубок, электростатические свойства, электронная эмиссия бамбукоподобных нанотрубок.

#### Введение

Морфология форм углеродных тубулярных наноструктур отличается большим разнообразием. Графеновые слои в нанотрубках могут быть расположены под углом к оси трубки ("елочная структура", "рыбья кость"), перпендикулярно к оси (нановолокно типа "столбик монет", "ламповые абажуры" вставленные друг в друга усеченные конусы), могут образовывать сфероподобные и полиэдрические перемычки, а также бамбукообразную структуру [1]. Многослойные нанотрубки могут иметь непостоянную, периодически меняющуюся, толщину стенок вдоль оси; существуют разветвленные одно- и многослойные углеродные нановолокна. Внешняя графеновая поверхность может быть усеяна графитовыми чешуйками или слоем аморфного углерода. Каждый из перечисленных видов углеродных тубулярных наноструктур характеризуется индивидуальным отличительным свойством. Например, аморфные углеродные нанотрубки проявляют повышенную адсорбционную способность, легко диспергируются в полимерах [1]. Разветвленные тубулярные наноструктуры У-типа отличаются хорошей упругостью: деформация сжатия V-образной фигуры из нановеточек характеризуется модулем Юнга 0,3...1,1 ГПа [2]. При нагревании свыше 400 °С нановеточки "сшиваются" [1].

Объектом исследования в работе являются пленки с углеродными бамбукоподобными нанотрубками (УБНТ) и индивидуальные однослойные бамбукоподобные углеродные нанотрубки (ОБУТ). Эти структуры относятся к сложным формам углеродных нанотрубок. Интерес к изучению УБНТ и пленок с ними вызван расширением знаний об их свойствах и открывающимися перспективами их применения. Они могут быть использованы как проводники электрического тока, молекулярные квантовые провода, материалы для хранения водорода, гибкие зонды в микроскопии [1].

Среди топологических моделей бамбукоподобных нанотрубок следует выделить два типа: УБНТ первого типа — многослойные структуры, являющиеся по сути вложенными друг в друга конусами; УБНТ второго типа — полые одно- или многослойные нанотрубки с внутренними перегородками [1].

Целью работы является синтез и экспериментальное изучение эмиссионных свойств пленок с УБНТ обоих типов и теоретическое исследование электростатических свойств УБНТ второго типа.

#### Синтез и экспериментальные исследования УБНТ

Нанотрубки с бамбукоподобной структурой впервые были синтезированы Ү. Saito [3]. Первые образцы УБНТ имели диаметр 30 нм и длину несколько микрометров [3]. Каждая стенка трубки была составлена из нескольких десятков слоев графита. Исследование микроструктуры УБНТ с применением электронной микроскопии высокого разрешения обнаружили, что подобные трубки имеют открытые края, полые ячейки и большое содержание наночастиц железа в стенках [4]. К настоящему времени бамбукоподобные нанотрубки синтезируются плазмохимическим методом [5, 6].

Авторами данной работы усовершенствована технология синтеза УБНТ.



Рис. 1. Внешний вид пленки с углеродными тубулярными наноструктурами:

верхняя часть снимка (до светлой полосы) — пленка до обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде, нижняя часть снимка — после обработки в течение 30 с

Таблица 1



**Рис. 2. Углеродные нанотрубки:** *а* — до обработки; *б* — после обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде

Исходным материалом для синтеза УБНТ являлись углеродные нанотрубки (УНТ) несложных форм, которые были получены из гептана CVD-методом на кремниевых подложках с подслоем хрома (в качестве катализатора применялось железо). Затем исходные образцы подвергались обработке высокочастотной плазмой в кислородной среде (давление кислорода — 0,8 мм. рт. ст.).

Фотографии пленки до и после травления представлены на рис. 1. Без изучения морфологической структуры пленки можно заметить изменение ее внешнего вида. Одна часть (верхняя часть на снимке до границы в виде светлой полосы) поверхности пленки экранировалась, а другая травилась плазмой (нижняя часть на снимке). Видно, что верхний слой пленки стравился в результате обработки высокочастотной плазмой в кислородной среде.

Детальное изучение с помощью просвечивающего электронного микроскопа топологии наноструктур, составляющих пленку, показало, что архитекту-

| Эмиссионный ток с углеродных нанотрубных пленок        |
|--|
| (полученных при различных толщинах слоя катализатора), |
| обработанных и необработанных высокочастотной плазмой  |
| в кислородной среде                                    |

|  | Толщина  | До травления   |   | Время  | После травления   |   |  |
|--|--|--|---|--|---|---|--|
| N  | катализа-<br>тора, нм                              | <i>F</i> ,<br>В/мкм  | <i>J</i> ,<br>мкА/см <sup>2</sup>                                     | травле-<br>ния, с                                  | <i>F</i> ,<br>В/мкм   | <i>J</i> ,<br>мкА/см <sup>2</sup>   |  |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7<br>8<br>9    | 7<br>7<br>7<br>7<br>14<br>14<br>14<br>14           | 6,0<br>6,0<br>9,3<br>5,3<br>6,6<br>12,0<br>6,6<br>5,3<br>7,3 | 127,0<br>6,3<br>3,8<br>127,0<br>70,5<br>6,3<br>101,0<br>127,0<br>38,5 | 40<br>40<br>80<br>80<br>40<br>40<br>40<br>80       | 5,3<br>4,0<br>3,0<br>8,0<br>13,0<br>8,3<br>4,6<br>4,6<br>12,3 | $\begin{array}{c} 254,0\\ 50,9\\ 101,0\\ 89,0\\ 51,0\\ 56,0\\ 127,0\\ 63,0\\ 7,8 \end{array}$ |  |
| 10<br>11<br>12<br>13<br>14<br>15<br>16<br>17 | 14<br>14<br>21<br>21<br>21<br>21<br>21<br>21<br>21 | 7,3<br>6,0<br>4,3<br>9,3<br>2,0<br>8,3<br>6,6<br>6,6         | 12,7<br>127,0<br>127,0<br>3,2<br>127<br>25,5<br>178<br>31,8           | 80<br>80<br>40<br>40<br>80<br>80<br>80<br>80<br>80 | 4,0<br>6,0<br>3,3<br>4,3<br>6,0<br>5,3<br>6,6<br>7,3          | 70,6<br>63,0<br>38,2<br>266,0<br>19,0<br>115,0<br>89,0<br>25,4                                |  |

ра трубок претерпела кардинальные изменения. Фотографии нанотрубок до и после кислородной обработки приведены на рис. 2. Можно заключить, что произошла инверсия морфологической формы УНТ: исходные нанотрубки с регулярной структурой трансформировались в трубки сложных форм бамбукоподобные трубки первого и второго типов.

Изменение эмиссионных свойств исследовалось по вольт-амперным характеристикам пленок, снятым до и после обработки плазмой в кислородной среде. В табл. 1 приведены значения плотности эмиссионного тока J (фиксируемого при малых напряжениях ~ 200...300 В) и соответствующие значения напряженности F электрического поля на поверхности пленки до и после ее травления. Данные представлены для различных образцов, отличающихся толщиной применяемого железного катализатора. Как видно из приведенных результатов, у большинства образцов с УБНТ наблюдается улучшение эмиссионных свойств: большая плотность эмиссионного тока достигается при меньшем значении напряженности электрического поля.

#### Теоретические исследования УБНТ второго типа

Бамбукоподобные структуры второго типа моделируются "введением" в нанотрубку перемычек, присоединяемых к внутренней поверхности нанотрубки химическими связями (рис. 3, *a*). В качестве перемычек берутся фрагменты фуллеренов. Например, фрагмент фуллерена  $C_{36}$  служит перемычкой для модели трубки (5, 5), а фуллерена  $C_{240}$  — для модели трубки (10, 10). Свойства УБНТ изучаются на квантовой модели методом сильной связи [7].



**Рис. 3. Бамбукоподобные наноструктуры и их свойства:** *a* — трубки диаметром 0,7 и 1,3 нм с перемычками с указанием вектора дипольного момента; *б* — график изменения потенциала ионизации с увеличением числа перегородок в трубке, где квадратиками отмечены данные для УБНТ на основе трубки (10, 10), а кружками — для УБНТ на основе трубки (5, 5)

В табл. 2 приведены рассчитанные геометрические и некоторые энергетические параметры УБНТ второго типа: радиус *R*, длина *L*, энергетическая щель электронного спектра (интервал между последним заполненным и первым незаполненным уровнем)

 $E_g$ , энергия связи  $E_b$ , энтальпия структуры  $\Delta H_f^0$ . Энергия связи рассчитывается по формуле

$$E_b = E(C_1) - E(C_n)/n, \qquad (1)$$

где n — число атомов в системе;  $E(C_1)$  — энергия атома углерода в свободном состоянии;  $E(C_n)$  энергия атомной конфигурации с числом атомов n.

На рис. 3,  $\delta$  показано изменение потенциала ионизации УБНТ с увеличением числа перемычек в каркасе трубки при фиксированной длине L (длина трубки с появлением перемычек несколько уменьшается, как видно из данных табл. 2).

Таблица 2 Геометрические и энергетические параметры УБНТ

| Число<br>пере-<br>мычек     | <i>R</i> , нм | <i>L</i> , нм | <i>Е</i> <sub>g</sub> , эВ | <i>Е<sub>b</sub></i> , эВ | $\Delta H_f^0$ ,<br><u>ккал</u><br>моль • атом |  |  |  |
|-----------------------------|---------------|---------------|----------------------------|---------------------------|--|--|--|--|
| УБНТ на основе трубки (5,5) |               |               |                            |                           |  |  |  |  |
| 0                           | 0,337         | 3,785         | 0,26                       | 7,03                      | 9,11   |  |  |  |
| 1                           | 0,337         | 3,730         | 0,2                        | 6,77                      | 15,16  |  |  |  |
| 2                           | 0,337         | 3,462         | 0,38                       | 6,27                      | 21,67  |  |  |  |
| 3                           | 0,337         | 3,586         | 0,33                       | 6,49                      | 26,66  |  |  |  |
|                             | УБ            | НТ на осн     | ове трубки                 | и (10,10)                 |  |  |  |  |
| 0                           | 0,674         | 4,05          | 0,1                        | 7,13                      | 6,83   |  |  |  |
| 1                           | 0,681         | 3,773         | 0,25                       | 6,99                      | 9,95   |  |  |  |
| 2                           | 0,679         | 3,749         | 0,02                       | 6,94                      | 11,34  |  |  |  |
| 3                           | 0,690         | 3,728         | 0,12                       | 6,84                      | 13,42  |  |  |  |
| 4                           | 0,678         | 3,705         | 0,63                       | 6,64                      | 18,23  |  |  |  |

По результатам изучения атомного строения и электронной структуры можно заключить, что стабильные УБНТ второго типа могут синтезироваться на основе нанотрубок диаметра ~1 нм и более. Среди тонких трубок с перемычками "энергетически выгодными" будут, по всей видимости, те структуры, у которых эн-

тальпия  $\Delta H_f^0$  составляет 10...15 ккал/моль · атом, а энергия связи  $E_b \approx 7$  эВ. Для сравнения приведем аналогичные характеристики одного из наиболее стабильных нанокластеров — фуллерена C<sub>60</sub>:

$$\Delta H_f^0 = 10$$
 ккал/моль · атом,  $E_b = 1$  эВ.

Из четырех УБНТ (10, 10) выделяется трубка с двумя перемычками (см. рис. 3, *a*, шаг перемычки в этом случае ~1,1 нм). Она должна быть стабильной ( $E_b = 6,94$  эВ) и отличается узкой энергетической щелью (что указывает на металлический характер проводимости электрического тока), а также пониженным значением потенциала ионизации (~6,1 эВ). Последний факт свидетельствует о высоких эмисси-онных свойствах УБНТ по сравнению с бездефектной трубкой (10, 10).

Изучены некоторые электростатические свойства УБНТ. Рассчитаны дипольный момент и атомная поляризуемость.

Исследование электростатических параметров осуществлялось по следующей схеме:

1. Оптимизация атомной структуры путем минимизации полной энергии трубки по координатам атомов в целях определения равновесной конфигурации каркаса, соответствующей основному состоянию. Энергия вычисляется методом сильной связи [7, 8].

2. Вычисление дипольного момента µ:

$$\boldsymbol{\mu} = e \sum_{I} Z_{I} \boldsymbol{R}_{I} - e \sum_{i} \boldsymbol{r}_{i}. \tag{2}$$

где  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{R}_I$  — радиус-векторы электрона и ядра атома;  $Z_I$  — эффективный заряд ядра атома, соответствую-

Таблица 3 Дипольный момент бамбукоподобных нанотрубок второго типа

| Число<br>перемычек | μ·10 <sup>30</sup> ,<br>Кл·м  | μ <sub>x</sub> · 10 <sup>30</sup> ,<br>Кл · м | µ <sub>y</sub> • 10 <sup>30</sup> ,<br>Кл • м | μ <sub>z</sub> • 10 <sup>30</sup> ,<br>Кл • м |  |  |  |  |  |
|--------------------|-------------------------------|---|---|---|--|--|--|--|--|
|                    | УБНТ на основе трубки (5,5)   |   |   |   |  |  |  |  |  |
| 0                  | 0                             | 0   | 0   | 0   |  |  |  |  |  |
| 1                  | 36,62                         | -0,67   | -0,32   | 36,61   |  |  |  |  |  |
| 2                  | 47,15                         | 1,07  | 0,03  | 47,14   |  |  |  |  |  |
| 3                  | 44,32                         | 3,32  | -2,81   | 44,10   |  |  |  |  |  |
|                    | УБНТ на основе трубки (10,10) |   |   |   |  |  |  |  |  |
| 0                  | 0                             | 0   | 0   | 0   |  |  |  |  |  |
| 1                  | 96,97                         | -0,33   | 0,22  | 96,94   |  |  |  |  |  |
| 2                  | 489,51                        | 0,24  | -0,24   | 489,21  |  |  |  |  |  |
| 3                  | 80,70                         | -2,61   | 0,78  | 80,67   |  |  |  |  |  |
| 4                  | 87,20                         | -1,70   | 1,20  | 87,18   |  |  |  |  |  |
| 1                  |                               |   |   |   |  |  |  |  |  |

Таблица 4

Дипольный момент и атомная поляризуемость УБНТ на основе (5,5) при наложении внешнего электростатического поля F<sub>-</sub> = 3 B/нм

|  |  | Ζ - /  |  |   |
|--|--|--|--|---|
| Параметры  | Без пе-<br>ремычек   | 1 пере-<br>мычка   | 2 пере-<br>мычки   | 3 пере-<br>мычки  |
| $\begin{array}{l} \mu \cdot 10^{30}, \ \text{Kn} \cdot \text{M} \\ \mu_{x} \cdot 10^{30}, \ \text{Kn} \cdot \text{M} \\ \mu_{y} \cdot 10^{30}, \ \text{Kn} \cdot \text{M} \\ \mu_{z} \cdot 10^{30}, \ \text{Kn} \cdot \text{M} \\ \alpha_{\chi z}, \ \text{Hm}^{3} \\ \alpha_{y z}, \ \text{Hm}^{3} \\ \alpha_{\chi z}, \ \text{Hm}^{3} \end{array}$ | 291,2<br>41,25<br>41,20<br>285,35<br>1,55<br>1,54<br>10,73 | 95,40<br>23,80<br>24,11<br>89,02<br>0,87<br>0,90<br>3,35 | 56,24<br>13,37<br>10,82<br>53,55<br>0,50<br>0,41<br>2,02 | $\begin{array}{r} 47,88\\-6,46\\-15,08\\44,98\\-0,24\\-0,57\\1,69\end{array}$ |
|  |  |  |  |   |

щий по абсолютной величине суммарному заряду валентных электронов.

3. Расчет атомной поляризуемости по известным значениям дипольного момента и напряженности *F* внешнего электрического поля проводится по формуле

$$\boldsymbol{\mu} = \varepsilon_0 \alpha F, \tag{3}$$

где  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\alpha$  — тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

Рассчитанные дипольные моменты нанокластеров и их компоненты x, y, z представлены в табл. 3. Обнаружено, что появление перемычек (даже одной) в трубках индуцирует дипольный момент, вектор которого ориентирован, можно сказать, строго вдоль оси симметрии тубуса. Направление вектора, как видно из рис. 3, a, совпадает с направление изгиба перемычки.

Попадая во внешнее электростатическое поле и обладая определенной свободой (например, в жидкой среде), УБНТ очевидно будут стремиться приобрести ориентацию вдоль силовых линий, что позволит создавать на их основе композитные материалы с определенной внутренней структурой и четко выраженными направлениями. Явление самоориентации УБНТ во внешней жидкообразной среде, которая после застывания приобретет новые свойства, подобно самосборке, успешно применяемой в ходе синтеза молекулярных кристаллов и мономолекулярных слоев [1]. Отметим также, что во внешнем электростатическом поле дипольный момент УБНТ увеличивается, а у трубки без перемычек — индуцируется. При этом поляризуемость полых бездефектных трубок выше, чем УБНТ, вследствие наличия у последних перемычек. Электростатические параметры УБНТ приведены в табл. 4.

#### Выводы

1. Плазмохимическое травление пленок с углеродными тубулярными наноструктурами позволяет регулировать высоту нанотрубок, проводить чистку межтрубного пространства от графитовых чешуек, карбида железа и железа, использовавшегося в качестве катализатора.

2. Обработка пленок с углеродными тубулярными наноструктурами высокочастотной плазмой в кислородной среде приводит к инверсии морфологической формы УНТ с последующим образованием нанотрубок сложных форм — бамбукоподобных трубок первого и второго типов. Помимо этого наблюдается стабилизация эмиссионного тока с пленки, заметно снижается напряженность поля при силе токе 50 мкА и повышается плотность тока эмиссии.

3. Существует оптимальный шаг перемычки для трубки данного диаметра, при котором эмиссионные свойства трубки улучшаются, что сопровождается заметным снижением потенциала ионизации и, как следствие, работы выхода.

4. Бамбукоподобные трубки имеют собственный дипольный момент, что позволяет рекомендовать их в качестве наполнителей композитных материалов, способных ориентироваться в одном направлении, определяемом силовыми линиями внешнего электростатического поля.

5. Бамбукоподобные трубки могут применяться в качестве отдельных наноавтоэмиттеров с высокими автоэмиссионными свойствами, а пленки с подобными структурами — в качестве катодов, обеспечивающих стабильный ток при малых напряжениях, в приборах нано- и микроэлектроники.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН П-03 "Квантовая Макрофизика" (Подпрограмма № 2 "Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред") и при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-02-00852а).

#### Список литературы

1. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.

2. Belova E., Chernozatonskii L. A. Mechanical properties of carbon nanotube bough junctions: A theoretical study // Phys. Rev. B. 2007. V. 75.  $\mathbb{N}$  7. P. 073412 (4).

3. **Saito Y., Yoshikawa T.** Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel // J. Cryst Growth. 1993. V. 134. 2. P. 154–160.

4. Kiselev N. A., Sloan J., Zakharov D. N., Kukovitskii E. F., Hutchison J. L., Hammer J., Kotosonov A. S. Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM // Carbon. 1998. V. 36. 7. P. 1149–1206.

5. **Chen J., Li Y., Ma Y., Oin Y., Chang L.** Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine // Carbon. 2001. V. 39. P. 1467–1475.

6. Xianbao W., Wenping H., Yunqi L., Chenfeng L., Yu X., Shuqin Z., Daoben Z., Liming D. Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions // Carbon. 2001. V. 39. P. 1533–1536. 7. Глухова О. Е. Функциональные наноустройства на основе наночастицы С<sub>60</sub>@С<sub>450</sub> // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 3. С. 52—57.

8. Глухова О. Е., Терентьев О. А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. N 7. С. 1329—1335.

9. Глухова О. Е., Салий И. Н., Терентьев О. А. Нерегулярные нанотрубные углеродные структуры как наностержни прямолинейной ориентации // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 3. С. 2—5.

10. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W., Yianilos P. N., Treacy M. M. G. Young's modulus of single-walled nanotubes // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 20. P. 14013—14019.

# Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 629.7.054

В. Э. Джашитов, д-р техн. наук, проф., зав. лабораторией,
В. М. Панкратов, д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке,
Институт проблем точной механики и управления, г. Саратов

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ БАЛАНСОВ К РАСЧЕТУ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ НАНОСТРУКТУР

Рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты применения метода элементарных балансов к расчету нестационарных температурных полей наноструктур. Показана принципиальная возможность применения этого метода к построению математических моделей тепловых процессов в наноструктурах. Выявлены особенности, возникающие при построении таких моделей. Главные из этих особенностей заключаются в необходимости достаточно точного учета структуры расположения наночастиц, переходе к наноразмерностям в теплофизических параметрах и мощностях тепловыделения, уменьшении характерного времени протекания тепловых процессов до наноуровня и существенном уменьшении, по сравнению с макроуровнем, коэффициентов термопроводимости в окружающую среду по отношению к внутренним коэффициентам термопроводимости между наночастицами. Разработаны алгоритмы и поддерживающее программное обеспечение, позволяющие автоматизированно решать задачи расчета и анализа нестационарных температурных полей наноструктур. Проведены компьютерные эксперименты, подтверждающие полученные теоретические результаты и работоспособность математического, алгоритмического и программного обеспечения.

**Ключевые слова:** наноструктуры, температурные поля, метод элементарных балансов, математические модели, тепловые процессы.

#### Введение и постановка задачи

В связи с неуклонным развитием нанотехнологий и созданием многообразных наноматериалов и наноструктур [1] возникает насущная необходимость разработки методов расчета и анализа их температурных полей как важного фактора, непосредственно влияющего на свойства наноструктур и на их эффективное и надежное функционирование, например, в составе датчиков, приборов и систем.

На макро- и микроуровнях действуют хорошо разработанные континуальные теории сплошных сред и инженерные методы расчета и конструирования технических устройств с учетом разнообразных возмущающих факторов (см., например [2]).

При этом возникает важный с фундаментальной и прикладной точек зрения вопрос о возможности и способах реализации и адаптации такого рода методов и, в частности, методов расчета температурных полей, применительно к наноуровню.

В этой связи *главные цели* данной работы можно сформулировать следующим образом:

- рассмотрение принципиальной возможности применения модифицированного метода элементарных балансов [2, 3] к расчету нестационарных температурных полей наноструктур с характерными размерами в единицы и десятки нанометров;
- если такое применение метода элементарных балансов принципиально возможно, то предложить и обосновать практические аспекты и способы его осуществления с учетом особенностей, воз-

никающих при построении математических моделей тепловых процессов на наноуровне.

Для расчета и анализа неоднородных нестационарных температурных полей макро- и микроструктур (например, микромеханических гироскопов и акселерометров, датчиков давления, перемещений, температур и других приборов и систем) среди прочих методов нашел широкое применение [2, 3] численный метод элементарных балансов (МЭБ).

В основе МЭБ заложены следующие основные законы теплообмена:

• закон сохранения энергии

$$\int_{F} Q_{\Pi}^{*} dF = \frac{\partial E^{*}}{\partial t} = \int_{\Omega} c \frac{\partial T}{\partial t} d\Omega;$$

• закон Фурье теплообмена теплопроводностью

$$Q_{\Pi}^* = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n};$$

• закон Ньютона конвективного теплообмена

$$Q^* = \alpha (T - T_{\rm c});$$

 закон лучистого теплообмена Стефана—Больцмана

$$E = \varepsilon \sigma_0 T^4$$

где  $Q_{\Pi}^*$  — составляющая теплового потока, нормальная к элементу поверхности dF; F — поверхность, ограничивающая некоторый объем  $\Omega$ ;  $E^*$  — внутренняя энергия сплошной среды, заключенной в объеме, ограниченном поверхностью F;  $Q^*$  — удельный тепловой поток; T — температура объема;  $T_c$  — температура окружающей среды; c — теплоемкость;  $\lambda$  — теплопроводность;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи единицы поверхности; E — плотность интегрального излучения;  $\varepsilon$  — степень черноты поверхности;  $\sigma_0$  — постоянная Стефана—Больцмана.

Сущность МЭБ для твердотельных структур: макро- или микроструктура (датчик, прибор, плата или другое устройство) разбивается на ряд конечных элементарных объемов (элементов). Эти объемы тела с температурой  $T_i(t), i = 1, 2, ..., N$ .

В объемах могут находиться источники или стоки теплоты мощностью  $Q_i$ .

Схемы разбиения могут быть различными:

- в зависимости от конструкции устройства и необходимой точности решения задач, например, "жесткие", когда прибор или его элементы вписываются в заданную схему разбиения;
- в зависимости от "элементов", когда отдельные элементы принимаются за элементарные объемы;
- "смешанные", когда используется разбиение первых двух типов. Из вышеприведенных законов теплообмена путем составления уравнений теп-

ловых балансов выводится основной алгоритм [2, 3] расчета температурного поля:

$$T_{i}(t + \Delta t) = \left[1 - \frac{\Delta t}{c_{i}} \left(\sum_{j=1}^{N} q_{ij} + q_{ic}\right)\right] T_{i} + \frac{\Delta t}{c_{i}} \left(\sum_{j=1}^{N} q_{ij} T_{j} + q_{ic} T_{ci} + Q_{i}\right),$$
(1)

где  $T_i(t)$ ,  $T_i(t + \Delta t)$ ,  $c_i$  (i = 1, ..., M) — температуры *i*-го элемента в настоящий и последующий момент времени и его теплоемкость;  $q_{ij}$  — термопроводимости между элементами *i*, *j* (j = 1, ..., N);  $q_{ic}$  — термопроводимость между *i*-м элементом и окружающей средой;  $T_{ci}$  — температура среды;  $Q_i$  — мощность источника теплоты; M — число элементов; N — число элементов, имеющих тепловой контакт с *i*-м элементом;  $\Delta t$  — шаг расчета.

Реализованный в виде программного комплекса на компьютере основной алгоритм (1) составляет основу математической модели тепловых процессов в макроструктурах и позволяет определять их температурное поле в каждой расчетной точке с течением времени.

В некоторых случаях возможен и целесообразен альтернативный подход к составлению уравнений тепловых балансов не в виде разностных соотношений, а в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений для твердотельных элементарных объемов, на которые разбивается макро- или микроструктура:

$$c_{i}\frac{dT_{i}}{dt} + \sum_{j=1}^{M} q_{ij}(T_{i} - T_{j}) + q_{ic}(T_{i} - T_{c}) =$$
  
=  $Q_{i}, i = 1, ..., N.$  (2)

Эти уравнения полностью аналогичны разностному алгоритму (1) и их удобно использовать для численных расчетов при сравнительно малом числе элементарных объемов (порядка нескольких единиц и десятков), а также для проведения аналитических оценок теплового состояния рассматриваемых структур.

В соответствии с поставленными целями возникает следующая задача:

Возможно ли применение алгоритмов и уравнений вида (1), (2) метода элементарных балансов к расчету нестационарных температурных полей наноструктур, когда элементарные объемы, на которые разбивается исследуемая структура, *очень малы* (единицы и десятки нанометров).

# Математические модели тепловых процессов в наноструктурах

Для решения поставленной задачи введем некоторые предположения, следующие из атомно-молекулярного учения и теории теплопроводности [4].

1. Рассматриваются "обычные" диапазоны температур в единицы и десятки °С.

2. Внутри рассматриваемых твердотельных наноструктур учитывается теплообмен только в результате теплопроводности (кондукции). Лучистая составляющая теплообмена существенна только при достаточно высоких температурах (сотни и более °С).

3. Наноструктуры состоят из наночастиц (молекул, ионов, атомов).

4. Наночастицы находятся в непрерывном движении и между ними существуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Эти силы вызывают колебания наночастиц около их средних положений, причем амплитуда колебаний растет при повышении температуры.

5. Теплопроводность твердотельных наноструктур обусловлена движением электронов проводимости (электронная теплопроводность) и тепловыми колебаниями атомов решетки (фононная теплопроводность).

При этих предположениях процесс распространения теплоты в наноструктурах можно в первом приближении имитировать как передачу энергии колебаний между п осцилляторами, соединенными в определенные одномерные, плоскостные или пространственные структуры.

Рассмотрим одну из простейших — одномерную наноструктуру последовательно соединенных осцилляторов (наночастиц) с упругими и диссипативными связями (рис. 1, см. третью сторону обложки). На крайний осциллятор действует вынуждающая сила  $F_{\rm B} = F \cos \omega t$  с заданной амплитудой F и частотой ω.

Вместе с тем, такую структуру можно рассматривать как последовательную цепочку нанообъемов, между которыми происходит теплообмен и в крайнем из которых расположен источник теплоты мощности Q.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений движения *п* последовательно соединенных осцилляторов из наночастиц (рис.1), полученная на основе уравнений Лагранжа 2-го рода, имеет вид

$$m\ddot{x}_{1} + \mu_{c}\dot{x}_{1} + \mu\dot{x}_{1} + 2kx_{1} - kx_{2} - \mu\dot{x}_{2} = F \sin\omega t;$$
  

$$m\ddot{x}_{2} + \mu_{c}\dot{x}_{2} + 2\mu\dot{x}_{2} + 2kx_{2} - -k(x_{1} + x_{3}) - \mu(\dot{x}_{1} + \dot{x}_{3}) = 0;$$
(3)

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_{n-1} + \mu_{c}\dot{x}_{n-1} + 2\mu\dot{x}_{n-1} + 2kx_{n-1} - \\ -k(x_{n-2} + x_{n}) - \mu(\dot{x}_{n-2} + \dot{x}_{n}) &= 0; \\ m\ddot{x}_{n} + \mu_{c}\dot{x}_{n} + \mu\dot{x}_{n} + 2k\dot{x}_{n} - kx_{n-1} - \\ -\mu\dot{x}_{n-1} &= 0, \end{aligned}$$

где  $x_i$  (i = 1, 2, ..., n) — обобщенные координаты наночастиц; *m* — массы наночастиц; µ<sub>с</sub>, µ — коэффициенты демпфирования с окружающей средой и между наночастицами; k — коэффициент упругой связи между наночастицами.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений тепловых балансов для цепочки из п последовательно соединенных нанообъемов (рис. 1), полученная на основе системы (2) и соответствующая системе (3) осцилляторов из наночастиц, имеет вид

$$c \dot{T}_{1} + q(T_{1} - T_{2}) + q_{c}(T_{1} - T_{c}) = Q;$$

$$c \dot{T}_{2} + q(T_{2} - T_{1}) + q(T_{2} - T_{3}) + q_{c}(T_{2} - T_{c}) = 0;$$

$$\dots \qquad (4)$$

$$c \dot{T}_{n-1} + q(T_{n-1} - T_{n-2}) + q(T_{n-1} - T_{n}) + q_{c}(T_{n-1} - T_{n}) + q_{c}(T_{n-1} - T_{c}) = 0;$$

$$c \dot{T}_n + q(T_n - T_{n-1}) + q_c(T_n - T_c) = 0,$$

 $c T_n + q(T_n - T_{n-1}) + q_c(T_n - T_c) = 0,$ где  $T_i (i = 1, 2, ..., n)$  — температуры наночастиц; c теплоемкости наночастиц; q<sub>c</sub>, q — коэффициенты термопроводимости от наночастиц в окружающую среду и между наночастицами.

Таким образом, теплообмен между наночастицами в первом приближении соответствует передаче энергии между взаимосвязанными колеблющимися наночастицами (от частиц, на которые действует вынуждающая сила, к остальным частицам). Большей амплитуде этих колебаний соответствует большее значение температуры.

Полагая, что обмен тепловой энергией между наночастицами имитируется как передача механической энергии колебаний между осцилляторами, и, устремляя число наночастиц  $n \to \infty$  (переходя к макроструктуре), в пределе получим уменьшение перепадов амплитуды колебаний между первым и последним осцилляторами и соответствующее уменьшение температурных перепадов между первым и последним объемами.

Если такие эффекты будут наблюдаться при интегрировании систем уравнений механического движения наночастиц (3) и теплообмена (4), то можно в первом приближении полагать, что использование алгоритмов и уравнений вида (1), (2) метода элементарных балансов принципиально возможно и на наноуровне.

По результатам численного интегрирования систем (3), (4) на рис. 2 построены графики зависимостей относительных амплитуд  $A_n/A_1$  механических колебаний п-го и первого осциллятора и соответствующих им относительных установившихся значений  $T_n/T_1$  температур *n*-го и первого объема от размерности *п* уравнений механического движения (3) и уравнений тепловых балансов (4).

Как видим, эти кривые имеют качественно одинаковый характер. Это позволяет в первом приближении полагать, что использование алгоритмов и уравнений (1), (2) метода элементарных балансов принципиально возможно и на наноуровне.

Этот вывод может быть подтвержден еще и тем, что МЭБ — это численный метод, алгоритмы которого основаны на фундаментальных энергетических



Рис. 2. Зависимости относительных амплитуд механических колебаний осцилляторов и соответствующих им относительных установившихся значений температур объемов от размерности *n* уравнений механического движения и уравнений тепловых балансов: I — отношение амплитуд  $A_n/A_1$  механических колебаний *n*-го и первого осцилляторов; 2 — отношение установившихся значений температур  $T_n/T_1$  *n*-го и первого объемов

соотношениях, определяемых законами сохранения энергии и теплообмена Фурье, Ньютона, Стефана— Больцмана и др.

#### Практические аспекты применения метода элементарных балансов к построению и исследованию математических моделей тепловых процессов в наноструктурах

Пусть имеется некоторая твердотельная плоская однородная *макро-микроструктура* или *наноструктура* с источником теплоты и с определенными условиями теплообмена с окружающей средой, температурное поле которой необходимо рассчитать методом элементарных балансов.



Рис. 3. Регулярное разбиение на элементарные объемы однородной структуры и выделенные фрагменты

Для решения этой задачи такая структура разбивается на элементарные объемы (например, параллелепипеды), число которых может увеличиваться (а размеры каждого объема соответственно уменьшаться) для повышения точности расчетов.

При этом, пока размеры остаются на "обычных" макро- или микроуровнях (метры, сантиметры, микрометры), разбиение структуры, отражающее реальное расположение в ней наночастиц, не учитывается (в силу "больших" размеров всей структуры), и оно остается регулярным и однородным, например, как показано на рис. 3.

Если и дальше продолжать разбиение на все более малые объемы до размеров, соизмеримых с размерами наночастиц, то становится необходимым учитывать структуры расположения наночастиц в том или ином материале.

Эти структуры могут иметь самый разнообразный характер. Например, на рис. 4 представлены различные наноструктуры [1] на основе кремния и углерода, используемые в современных нанотехнологиях.



Рис. 4. Фрагменты эпитаксиальных гетероструктур: на основе кремния (a), фуллерены — сферические молекулы углерода  $(\delta)$ , углеродные закрытые и открытые нанотрубки (s)



Рис. 5. Наноструктуры с различной конфигурацией расположения наночастиц и выделенные фрагменты

Исследуем, какие особенности имеют место при расчете методом элементарных балансов температурных полей *наноструктур*, когда учитывается реально имеющая место конфигурация расположения наночастиц в этих структурах, соответствующая, например, реальным конфигурациям, приведенным на рис. 4. Пусть имеем твердотельные плоские однородные структуры, в которых известна конфигурация расположения наночастиц.

На рис. 5 представлены две такие конфигурации — шестиугольная и более сложная — крестообразная конфигурация расположения наночастиц.

Выделим одинаковые по размерам и массе фрагменты этих структур и рассчитаем их температурные поля с учетом имеющей место конфигурации расположения наночастиц в разбиении фрагментов на элементарные объемы.

То же самое проделаем для структуры, показанной на рис. 3, когда имеющая место конфигурация наночастиц не учитывается и разбиение на элементарные объемы регулярное.

На рис. 6 показаны выбранные фрагменты наноструктур: первый — когда разбиение на элементарные объемы не учитывает реальную конфигурацию (как для макро- и микроструктур); второй и третий фрагменты, когда учитывается реальная конфигурация расположения наночастиц.

Ставится задача расчета и сопоставления нестационарных температурных полей этих фрагментов на-



Рис. 6. Фрагменты наноструктур:

a — регулярное разбиение на элементарные объемы не учитывает реальную конфигурацию расположения наночастиц;  $\delta$  — шестиугольная конфигурация расположения наночастиц; e — крестообразная конфигурация

ноструктур с одинаковыми геометрическими, массовыми и теплофизическими параметрами и характеристиками в целях выяснения влияния на температурные поля конфигурации поля расположения наночастиц.

При расчетах приняты следующие основные исходные данные.

Габаритные размеры всех фрагментов наноструктур, приведенных на рис. 6, одинаковы и составляют 27 × 15 × 3 нм. Источник те-

плоты мощности Q = 40 нВт расположен на левом краю фрагментов наноструктур (затененные объемы), как показано на рис. 6.

Плотность материала  $\rho = 2 \ r/cm^3 = 2 \cdot 10^{-12} \ нг/нм^3$ . Удельная теплоемкость материала  $c_{\rm VA} = 0.5 \ Дж/(r \cdot °C) =$ 

=  $0.5 \cdot 10^9$  нВт · нс/(нг · °С). Теплопроводность материала  $\lambda = 0.06$  Вт/(см · °С) = 6 нВт/(нм · °С). Теплоотдача в окружающую среду отсутствует.

Теплоемкости элементарных объемов и коэффициенты термопроводимости между объемами для случая кондуктивного теплообмена рассчитываются по формулам, приведенным в [2, 3]. Например, коэффициент термопроводимости между элементарными объемами рассчитывается по приближенной формуле  $q = \lambda S/l$ , где S — осредненная площадь теплообмена между объемами; l — осредненная длина пути теплового потока между объемами.

Для реализации алгоритмов численного определения температурного поля рассматриваемых наноструктур, обработки числовых данных, включая их визуализацию, разработан программный комплекс "TPNANO".

Нестационарные тепловые процессы моделировались в следующем режиме. В начальный момент рассматриваемая наноструктура (рис. 6) имеет температуру  $T_0 = 0$  °C. Включается источник теплоты заданной постоянной мощности Q в одном из нанообъемов, и происходит математическое моделирова-

ние нагрева структуры до заданного конечно-¬ го момента времени.

Температурное поле рассчитывается в каждом элементарном объеме (расчетной точке) с течением времени.

Нестационарные значения температур в расчетных точках вдоль продольной оси *х* наноструктур и максимальных температурных перепадов для рассматриваемых фрагментов наноструктур (рис. 6) показаны на рис. 7.

Топограммы температурных полей по всем расчетным точкам этих наноструктур в конечный момент времени приведены на рис. 8.

Как видно на рис. 7 и 8, температурные поля рассмотренных фрагментов наноструктур *существенно отличаются* друг от друга как по абсолютным значениям температур, так и по конфигурации и температурным градиентам. Например, при использовании разбиения на объемы без учета реальной конфигурации распо-



Рис. 7. Текущие температуры фрагментов наноструктур:

*а* — регулярное разбиение на объемы без учета реальной конфигурации расположения наночастиц (кривые *1*—9 соответствуют температурам  $T_{19}$ , ...,  $T_{27}$ , кривая *10* — температурному перепаду  $\Delta T = T_{19} - T_{27}$ );  $\delta$  — шестиугольная конфигурация расположения наночастиц (кривые *1*—9 соответствуют температурам  $T_{14}$ , ...,  $T_{22}$ , кривая *10* — температурному перепаду  $\Delta T = T_{14} - T_{22}$ );  $\epsilon$  — крестообразная конфигурация (кривые *1*—4 соответствуют температурам  $T_{15}$ , ...,  $T_{18}$ , кривая *10* — температурному перепаду  $\Delta T = T_{15} - T_{18}$ )

ложения наночастиц температурное поле *симметрично* относительно продольной оси x структуры (рис. 8, a).

А при использовании крестообразного разбиения на объемы с учетом реальной конфигурации расположения наночастиц температурное поле становится *несимметричным* относительно продольной оси xструктуры (рис. 8,  $\theta$ ). Кроме того, максимальные температурные градиенты вдоль продольной оси xрезко (более чем в 3 раза) возрастают.

Это говорит о том, что эквивалентные коэффициенты термопроводимости даже в однородных наноструктурах могут существенно отличаться (за счет их внутреннего строения) от эквивалентных коэффициентов термопроводимости однородных макрои микроструктур.

В целом, полученные результаты говорят о *необходимости учета* реального расположения наночастиц в наноструктурах при расчете их температурных полей.

Следующая особенность, имеющая место при применении метода элементарных балансов для расчета нестационарных температурных полей наноструктур, заключается в необходимости перехода к наноразмерностям в теплофизических параметрах и мощностях тепловыделения и уменьшения характерного времени протекания тепловых процессов до наноуровня.

Эту особенность можно учитывать, переходя к безразмерным уравнениям тепловых балансов, вводя характерное безразмерное время или проводя расчеты по времени в наносекундах, наноминутах и т. д.

И еще одна важная особенность применения метода элементарных балансов для расчета нестационарных температурных полей наноструктур заключается в *существенном уменьшении*, по сравнению с макроуровнем, коэффициентов термопроводимости в окружающую среду (за счет конвекции и излучения) по отношению к внутренним коэффициентам термопроводимости между наночастицами.

Поясним эту особенность на следующем примере. Как известно [3, 4], осредненные значения коэффициентов теплоотдачи путем свободной конвекции и излучения в окружающую среду составляют в "обычном" диапазоне температур в единицы и десятки °C для макротел величины порядка  $\alpha_{\rm KH} = (10^{-3} \div 10^{-4})$  Вт/(см<sup>2</sup> · °C).

Пусть имеем макроструктуру со следующими теплофизическими и макрогеометрическими характеристиками:

- теплопроводность  $\lambda = 0.06$  BT/(cM · °C) =  $= 0.06 \cdot 10^{-7}$  BT/(HM · °C);
- коэффициент теплоотдачи от элементарных объемов в окружающую среду

$$\alpha_{\rm KH} = 0,001 \ {\rm Bt/(cm^2 \cdot ^{\circ}C)} = 0,001 \cdot 10^{-14} \ {\rm Bt/(m^2 \cdot ^{\circ}C)};$$

 площадь теплообмена и длина пути теплового потока между макрообъемами S = 1 см<sup>2</sup>, l = 1 см.

Тогда коэффициенты термопроводимости между объемами и между объемами и окружающей средой и их отношение составят:

$$q^{\text{MAKPO}} = \lambda S/l = 0,06 \text{ BT/°C}, \ q_c^{\text{MAKPO}} = \alpha_{\text{KH}}S =$$
  
= 0,001 BT/°C,  $\frac{q_c^{\text{MAKPO}}}{q^{\text{MAKPO}}} = \frac{1}{60}.$ 

Пусть теперь имеем наноструктуру с такими же теплофизическими и следующими наногеометрическими характеристиками:  $S = 1 \text{ нм}^2$ , l = 1 нм.

Тогда коэффициенты термопроводимости между объемами и между объемами и окружающей средой и их отношение составят:

$$q^{\text{Haho}} = 0,06 \cdot 10^{-7} \text{ Br/°C}$$

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 -



Рис. 8. Топограммы температурных полей фрагментов наноструктур:

a — регулярное разбиение на объемы без учета реальной конфигурации расположения наночастиц;  $\delta$  — шестиугольная конфигурация расположения наночастиц; e — крестообразная конфигурация

$$q_{\rm c}^{\rm Haho} = 0,001 \cdot 10^{-14} \text{ Br/°C},$$
  
 $\frac{q_{\rm c}^{\rm Haho}}{a^{\rm Haho}} = \frac{1}{60} \cdot 10^{-7}.$ 

Как видно, на наноуровне за счет значительного уменьшения геометрических параметров отношение коэффициентов термопроводимости в окружающую среду существенно меньше коэффициентов термопроводимости между элементарными объемами. Эта особенность позволяет при расчете температурных полей наноструктур в определенных случаях не учитывать теплообмен с окружающей средой.

И, наконец, рассмотренный подход позволяет рассчитывать температурные поля не только наноструктур из однородных материалов, но структур с разнородными включениями наночастиц, что очень важно при синтезе наноструктур с заданными свойствами.

#### Заключение

- Показана принципиальная возможность применения метода элементарных балансов к построению математических моделей тепловых процессов и расчету нестационарных температурных полей в наноструктурах.
- Выявлены следующие особенности, возникающие при построении таких моделей: необходимость достаточно точного учета структуры расположения наночастиц; переход к наноразмерностям в теплофизических параметрах и мощностях тепловыделения; уменьшение характерного времени протекания тепловых процессов до наноуровня и существенное уменьшение по сравнению с макроуровнем коэффициентов термопроводимости в окружающую среду по отношению к внутренним коэффициентам термопроводимости между наночастицами.
- На основе разработанных алгоритмов и поддерживающего программного обеспечения, позволяющих автоматизированно решать задачи расчета и анализа нестационарных температурных полей наноструктур, проведено математическое моделирование и компьютерные эксперименты.
   Эти эксперименты подтверждают полученные теоретические результаты и работоспособность созданного математического, алгоритмического и программного обеспечения.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проектам 08-08-00084a и 06-08-01357a.

#### Список литературы

1. **Нано-** и микросистемная техника. От исследований к разработкам // Сб. статей / Под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. 592 с.

2. Джашитов В. Э., Панкратов В. М. Датчики, приборы и системы авиакосмического и морского приборостроения в условиях тепловых воздействий / Под общей ред. В. Г. Пешехонова. С.-Петербург: ГНЦ РФ ЦНИИ "Электроприбор", 2005. 404 с.

3. Дульнев Г. Н., Парфенов В. Г., Сигалов А. В. Методы расчета теплового режима приборов. М.: Радио и связь, 1990. 312 с.

4. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 600 с.

М. Е. Белкин, д-р техн. наук, доц., Н. А. Дзичковский, студент, В. И. Индришенок, канд. физ.-мат. наук, доц., Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет) (МИРЭА)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХБЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ PIN-ФОТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Описываются методика и результаты моделирования в приборно-технологической системе автоматизированного проектирования (САПР) SYNOPSYS Sentaurus TCAD распределения оптического поля, вольт-амперной характеристики и малосигнальных амплитудно-частотных характеристик сверхбыстродействующих фотодиодных гетероструктур ріп-типа на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> в спектральной полосе 1,3...1,6 мкм, предназначенных для создания оптоэлектронной компонентной базы современных и перспективных волоконнооптических систем телекоммуникационного и радиолокационного применений.

**Ключевые слова:** многокомпонентные полупроводниковые соединения, сверхбыстродействующий фотодиод pin-типа, приборно-технологическое моделирование.

#### Введение

Важное отличие гетероструктурных фотодиодов на основе твердых полупроводниковых растворов заключается в том, что выбором подходящего полупроводникового соединения фоточувствительного слоя удается обеспечить полное поглощение излучения при толщине этого слоя около 1 мкм. Отсюда сочетание высоких быстродействия и фоточувствительности при малых питающих напряжениях, что, например, для кремниевых pin-структур принципиально недостижимо. Важнейшим достоинством гетерофотодиодов является их физическая и технологическая совместимость с устройствами интегральной оптики. Гетерофотодиоды значительно сложнее в изготовлении, чем кремниевые или германиевые, однако имеющиеся технологические трудности постепенно преодолеваются. Основные материалы гетерофотодиодов: GaInAsP, GaInAs на подложке InP для спектральной полосы 1,3...1,6 мкм. К настоящему времени в ряде ставших классическими работ (например, [1, 2]) убедительно показано, что гетерофотодиоды pin-типа на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений имеют ряд неоспоримых преимуществ:

- высокую спектральную чувствительность (до 1,0 А/Вт);
- низкие темновые токи (до 0,005 нА);

- высокое быстродействие (полоса до 100 ГГц и выше);
- возможность создания монолитных оптоэлектронных приемопередающих интегральных схем на единой подложке из InP.

Однако для достижения таких параметров фотодиод должен быть изготовлен из гетероструктур высокого структурного совершенства, что является довольно сложной технологической задачей.

Особенностью многокомпонентных систем, образованных элементами 3-й и 5-й групп Периодической системы, является наличие двух независимых переменных, определяющих состав твердого раствора типа  $A_x A_1 - {}_x B_y B_1 - {}_y$  (здесь x и y — доли мест соответствующих атомов элементов 3-й и 5-й групп на подрешетках сфалерита). Поскольку любое свойство зависит от состава, то в подобных твердых растворах можно независимо изменять два каких-нибудь свойства [1]. Как известно, среди пятнадцати четырехкомпонентных твердых растворов, которые могут быть образованы тремя элементами 3-й группы (Al, Ga и In) и тремя элементами 5-й группы (P, As и Sb) Периодической системы, возможно существование девяти твердых растворов, у которых на каждой из подрешеток сфалерита распределены атомы двух сортов типа  $A_x$ ,  $A_{1-x}$ ,  $B_v$ ,  $B_{1-v}$ . В частности, для создания фотодетекторов в спектральной полосе 1,3...1,6 мкм на бинарной подложке InP существуют два изопериодных твердых раствора: GaInAs и GaInAsP.

В настоящее время общепринято [3], что наиболее эффективным путем сокращения финансовых и временных затрат при продвижении инновационной продукции на рынок является проведение тщательного моделирования ее работы и характеристик с использованием современных систем автоматизированного проектирования (САПР). Особую важность это имеет для электронной компонентной базы с рабочими частотами в СВЧ диапазоне, где стоимость специализированного измерительного оборудования и экспериментальных работ гораздо выше, чем в более низкочастотных диапазонах.

Руководствуясь указанными тенденциями, нами предпринята попытка численного моделирования сверхбыстродействующих *pin*-фотодиодных гетероструктур с помощью универсального приборно-технологического пакета Sentaurus TCAD фирмы SYNOPSYS (США). Программная среда Sentaurus представляет собой известную в мире САПР приборно-технологического класса (TCAD). Данный пакет позволяет использовать компьютерное моделирование в качестве средства для оптимизации технологических процессов полупроводникового производства и работы полупроводниковых приборов. Физические основы работы полупроводников, как известно, весьма сложны и в зависимости от применения определяются, в основном, дифференциальными уравнениями в частных производных разного уровня сложности. Коэффициенты и граничные условия



Рис. 1. Общий вид поперечной гетероструктуры pin-фотодиода:

*1* — контактный слой (*p*<sup>+</sup>-типа); *2* — слой усиления (*p*-типа); *3* — поглощающий слой (*i*-типа); *4* — буферный слой (*n*-типа); *5* — контактный слой (*n*-типа)

(такие, как подвижность носителей, скорость их диффузии, генерации-рекомбинации, пролет, параметры, зависящие от материала, свойств полупроводниковых переходов, резкость гетерограниц и т. д.) могут зависеть от внутренних физических эффектов, геометрии структуры, концентрации носителей, приложенного смещения и других факторов. Пакет Sentaurus позволяет осуществлять различные комбинации транспортных уравнений и разнообразных физических моделей, с помощью которых возможно корректное моделирование широкого спектра электронных полупроводниковых приборов с микро- и наногетероструктурами. В пакете также заложены возможности моделирования работы различных оптоэлектронных приборов.

Известно большое число статей и докладов по моделированию в данной среде электронных компонентов радиочастотного диапазона, однако примеры расчета оптоэлектронных компонентов пока крайне редки. Так, наш поиск по материалам специализированной конференции международного научного общества IEEE, посвященной численному моделированию оптоэлектронных приборов (NUSOD), показал, что предпринятая в данной работе попытка моделирования в приборно-технологической САПР Sentaurus параметров *pin*-фотодиода на основе полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  вообще и сверхбыстродействующих *pin*-фотодиодных гетероструктур в частности является оригинальной.

В данной статье изложены наиболее важные результаты наших исследований в этом направлении.

#### Методика и исходные данные моделирования

Целевые показатели для моделирования:

- спектральная полоса 1,3...1,6 мкм;
- полоса пропускания не менее 30 ГГц;
- чувствительность по постоянному току и в области низких частот не менее 0,9 А/Вт;
- темновой ток не более 10 нА.

Задание геометрии двумерной модели, концентраций легирующих примесей и подготовка сетки для численных расчетов выполнялись в редакторе структуры Sensed. Расчеты характеристик и визуализация результатов осуществлялись в программах Sdevice, Tecplot, Inspect. Использовали диффузионно-дрейфовую модель переноса носителей заряда, концентрационную зависимость подвижности, рекомбинацию через примеси Шокли-Рида, Оже-рекомбинацию, термоэмиссионный перенос и захват зарядов на ловушках в объеме полупроводника и на гетерограницах, методы численного расчета. Оптическую генерацию рассчитывали методом лучевых траекторий. Значения параметров физических процессов принимали такими, как во встроенной базе данных материалов и параметров MaterialDB. В процедуру моделирования включали модули расчета частотных зависимостей малосигнальных комплексной проводимости и квантового выхода фототока.

Для определения поперечной конструкции гетероструктур и способа их засветки были изучены и проанализированы существующие принципы и методы создания сверхбыстродействующих фотодиодов. В результате для последующего моделирования была выбрана наиболее распространенная мезаструктура с заращиванием полуизолятором и вертикальный способ засветки со стороны мезы. Основными достоинствами такого способа засветки для данного проекта являются: низкие поляризационные потери, независимость от длины волны, низкие потери на ввод из одномодового световода, возможность использования стандартных корпусов. Общий вид фотодиодной структуры для проведения моделирования представлен на рис. 1.

Как следует из рис. 1, 5-слойная меза выращивается на подложке *n*-типа из фосфида индия. Выбранные для моделирования начальные концентрации носителей в слоях соответствуют: слой  $1 - 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, слой  $2 - 3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, слой  $3 - 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, слои 4 и  $5 - 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, подложка  $- 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Толщины эпитаксиальных слоев мезы: слой 1 - 0,5 мкм, слой 2 - 2 мкм, слой 3 - 1 мкм, слой 4 - 3 мкм, слой 5 - 2 мкм. Толщина подложки - 300 мкм. Диаметр

верхушки мезы — 50 мкм. Поперечные размеры кристалла — 300 × 300 мкм. В поглощающем слое применены многокомпонентные материалы состава:  $Ga_{0,47}In_{0,53}As$  либо  $Ga_{0,27}In_{0,73}As_{0,63}P_{0,37}$ . В слое 2 использован широкозонный материал InP ( $E_g = 1,424$  эВ).

Процедура моделирования основывалась на следующей методике. Прежде всего проводится оценка эффективности поглощения оптического поля в выбранной гетероструктуре. В случае корректности моделируемой гетероструктуры рассчитывается ее вольтамперная характеристика, с помощью которой определяется темновой ток фотодиода и напряжение обратного смещения, при котором еще отсутствует лавинный режим. При соответствии темнового тока целевому показателю и выбранном напряжении смещения рассчитываются семейства амплитудно-частотных характеристик (ЛЧХ — зависимость токовой чувствительности фотодиода от частоты модуляции оптического сигнала) для различных значений концентрации носителей в поглощающем слое, толщины поглощающего слоя и ширины (для двумерной модели) фоточувствительного окна. По результатам расчета определяются оптимальные структурные параметры и технологические допуски, соответствующие указанным выше целевым показателям.

#### Моделирование на постоянном токе

Согласно приведенной методике, прежде всего нужно было удостовериться в эффективности поглощения оптического поля в выбранной структуре (см. рис. 1). Результаты расчета распределения интенсивности оптического поля представлены на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

Как следует из результатов моделирования, практически все оптическое поле поглощается в слое *3*, что свидетельствует о правильности выбора фотодиодной структуры.

Следующим шагом было моделирование темнового тока фотодиода с обратно-смещенным *p*—*n*-пере-



Рис. 3. Темновой ток в фотодиодной структуре рис. 1 на подложке из InP



Рис. 4. Вольт-амперные характеристики фотодиодной структуры рис. 1 при различных уровнях засветки:

I — мощность засветки 2 мкВт; 2 — мощность засветки 8 мкВт; 3 — мощность засветки 16 мкВт

ходом. Результаты расчета для оптических волн длиной 1,3 мкм (верхний график) и 1,55 мкм (нижний график) при напряжениях смещения 0...–10 В представлены на рис. 3. Как следует из рисунка, темновой ток в обеих спектральных полосах современных волоконно-оптических систем связи получился порядка 1 нА в диапазоне напряжений смещения от 0 до –10 В, что соответствует целевым показателям проекта.

Далее рассчитывались обратные вольт-амперные характеристики при различных уровнях постоянной (немодулированной) засветки. Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка можно сделать следующие выводы: уровень фототока увеличивается с ростом интенсивности приложенного оптического поля, несмотря на наличие слоя 2 фотодиод не переходит в лавинный режим, и даже при сравнительно больших интенсивностях его дифференциальное сопротивление превышает 100 МОм при обратном напряжении 10 В. Поэтому дальнейшие расчеты проводились при постоянном обратном напряжении 10 В.

# Моделирование амплитудно-частотных характеристик в СВЧ диапазоне

Как известно [2, 4], быстродействие *pin*-фотодиода ограничивается следующими основными факторами:

- временем пролета фотоносителей в обедненной (поглощающей) области;
- временем заряда/разряда собственной емкости диода;
- временем диффузии медленных носителей (дырок), генерированных вне обедненной области;
- временем заряда ловушек на гетерограницах.

Все вышеуказанные четыре фактора учитываются в разработанной программе. Среди них определяющими являются первые два фактора, которые в основном зависят от концентрации примесей *N* и толщины *s* обедненного слоя, а также от диаметра



одной структуры: 1 - s = 0,3 мкм; 2 - s = 0,55 мкм; 3 - s = 0,8 мкм; 4 - s = 1 мкм; 5 - s = 1,3 мкм

(в данной двумерной модели ширины *w*) фоточувствительного окна.

Все три переменные независимы, поэтому сначала определялась оптимальная концентрация примесей. Результаты расчета малосигнальной частотной характеристики фотодиодной структуры в зависимости от концентрации примесей в поглощающем слое при s = 1 мкм и w = 25 мкм представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что токовая чувствительность фотодиода увеличивается, а полоса пропускания (определяется по уровню уменьшения чувствительности в 2 раза [4]) расширяется по мере уменьшения *N*, что соответствует известным данным [см. например, 4]. Кроме того, из рисунка можно сделать оригинальный вывод, что концентрации примесей  $N \le 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> не приводят к существенному расширению полосы, что важно с технологической точки зрения. Конкретно, полоса, равная 30 ГГц, что соответствует целевому показателю проекта, достигается при концентрации примесей в слое поглощения  $N = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Данное значение, как известно, может быть реально достигнуто даже при жидкофазной эпитаксии, поэтому оно будет использоваться в дальнейших расчетах.

Результаты расчета малосигнальной частотной характеристики фотодиодной структуры в зависимости от толщины поглощающего слоя при  $N = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и w = 25 мкм представлены на рис. 6. Из данного рисунка можно сделать вывод, что в сверхбыстродействующих pin-фотодиодах для расширения полосы пропускания необходимо не уменьшать согласно известным результатам [4, 5], а увеличивать толщину слоя поглощения (і-слоя), что объясняется необходимостью учета не только времени пролета носителей через обедненную область, но и времени заряда/разряда собственной емкости диода. Другой важный вывод состоит в том, что для достижения полосы 30 ГГц, соответствующей целевому показателю проекта, толщина *s* должна быть порядка 1 мкм. Дальнейшее увеличение толщины слоя 3 (см. рис. 1) не приводит к существенному расширению полосы пропускания.

Из простых физических соображений следует, что значительное влияние на расширение полосы пропускания фотодиода должно оказывать уменьшение ширины фоточувствительного окна. Для оценки его был проведен расчет малосигнальной частотной характеристики фотодиодной структуры в зависимости от *w* при  $N = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и s = 1 мкм. Результаты расчета представлены на рис. 7. Из рисунка следует, что полоса пропускания расширяется





- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 -

по мере уменьшения *w*, что соответствует известным данным (см. например, [4]). В частности, для обеспечения целевой полосы 30 ГГц в структуре, показанной на рис. 1, ширина фоточувствительного окна должна быть не более 21 мкм.

Последняя операция, проведенная на этапе моделирования, связана с оценкой ухудшения быстродействия фотодиода вследствие введения в эпитаксиальную структуру дополнительного слоя (слой 2 на рис. 1). Данный слой, по нашим сведениям, обычно не используется в структурах сверхбыстродействующих фотодиодов. Более того, считается [4], что его введение должно привести к существенному ухудшению быстродействия ввиду появления ловушек заряда на гетерогранице с поглощающим слоем. Однако его введение характеризуется целым рядом физико-технологических преимуществ:

- возможность точного легирования слоев "усиления" и "поглощения";
- снижение ростовых дефектов (ям роста, дефектов упаковки, эрозии поверхности поглощающего слоя);
- исключение испарения легколетучих компонентов, таких как As и P, а также легирующих примесей Zn;
- возможность использования эффекта "тянущего поля" при работе фотодиода;
- возможность использования эффекта "широкозонного окна" InP, что позволяет собирать фотоны на слое поглощения без их поверхностной рекомбинации на границе раздела "воздух — поглощающий слой";
- возможность создания фотодиодных мезаструктур заданной формы, используя селективность травления фосфида индия и твердого раствора, а также селективность создания фотодиодов малой площади;
- все перечисленные преимущества позволяют минимизировать темновые токи фотодиодов при обеспечении максимальной токовой чувствительности.

В связи с изложенным был проведен расчет АЧХ фотодиода в зависимости от ширины фоточувствительного окна для структуры рис. 1 с одинарным гетеропереходом (закороченным слоем 2). Результаты его представлены на рис. 8. Из рисунка можно сделать вывод о небольшом увеличении ( $w \le 24$  мкм) ширины окна, требуемой для достижения целевой полосы пропускания 30 ГГц, что не должно серьезно упростить технологические процессы травления мезы и увеличить эффективность ввода излучения из волокна.

Эксперименты по верификации полученных результатов моделирования в полосе до 30 ГГц будут проведены в ходе следующего этапа проекта. В связи с этим в данной статье теоретические расчеты подтверждаются данными других исследователей и разработчиков. А именно, фирмой *New Focus,* Inc., США,



нс. 6. Блияние ширины фоточувствительного окна на A 1X известной фотодиодной структуры с одинарным гетеропереходом: 1 - w = 18 мкм; 2 - w = 20 мкм; 3 - w = 22 мкм; 4 - w = 24 мкм; 5 - w = 26 мкм; 6 - w = 28 мкм; 7 - w = 30 мкм

выпускается измерительный *pin*-фотодиод модели 1414 со следующими параметрами [6]: полоса пропускания 25 ГГц при диаметре фоточувствительной площадки 25 мкм. Этот результат несколько хуже наших данных (см. рис. 8), что можно объяснить влиянием паразитных элементов (емкости корпуса, индуктивности выводов и т. д.) в реальном фотодиоде. Корректный учет их влияния в СВЧ диапазоне является темой наших дальнейших модельных экспериментов.

Авторы выражают благодарность д-ру техн. наук, профессору Васильеву М. Г. (Институт общей и неограниченной химии им. Н. С. Курнакова РАН) за внимание к работе, помощь в постановке задачи и интерпретации результатов анализа.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-07-12087-офи.

#### Список литературы

1. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Долгинов Л. М., Елисеев П. Г., Мильвидский М. Г. Многокомпонентные твердые растворы и их применение в оптоэлектронике // Вестник АН СССР. 1973. № 4. С. 31—36.

2. Техника оптической связи. Фотоприемники. / Под ред. У. Тсанга: Пер. с англ. под ред. М. А. Тришенкова. М.: Мир, 1988. 526 с.

3. **Minixhofer R.** TCAD as an integral part of the semiconductor manufacturing environment. // 2006 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, SISPAD. 2006. Sept. P. 9–16.

4. Bowers J. E., Burrus C. A. Ultrawide-Band Long-Wavelength p-i-n Photodetectors // Journal of Lightwave Technology. 1987. LT-5. N 10. P. 1339–1350.

5. Agethen M. e. a. InGaAs pin Detectors for Frequencies above 100 GHz // IEEE Indium Phosphide and Relative Materials Conference, IPRM'2002. 2002. A8-2. P. 673–676.

6. Fiber-coupled, ultrahigh-speed photodetector modules. User's Manual. // New Focus, Inc., N. Y., 2008. 18 p.

# Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 666.1/.2-033.6:621.38

**Г. В. Канашевич**, канд. техн. наук, доц., Черкасский государственный технологический университет, Украина

## ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОПТИЧЕСКОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И ФОТОПЛАСТИН ИЗ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ОТ ДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПОТОКА

Рассмотрены структурные особенности поверхностного слоя силикатного оптического стекла и фотопластинок из силикатного стекла после их обработки низкоэнергетическим ленточным электронным потоком.

**Ключевые слова:** силикатное оптическое стекло, поверхностный слой, низкоэнергетический электронный поток, фотопластинка, микрорельеф.

#### Введение

В широком спектре новейших микротехнологий электронная обработка оптических материалов позволяет получить бездефектные поверхности для элементной базы интегральной оптики, микрооптики и инфракрасной техники [1—6].

В ранее опубликованных работах [1-4] показано, что ленточный низкоэнергетический (*E* < 10 кэВ) подвижный электронный поток фиксированной мощности, действуя в вакууме на оптическое стекло, обеспечивает не только уменьшение внешнего микрорельефа его поверхности после механического и химико-механического полирования, но и устраняет дефектный и трещиноватый слой в материале проплавлением поверхности на глубину до 10 мкм. При этом от термического действия электронного потока на материале образуется новая поверхность и новый поверхностный слой (ПС), в которых отсутствуют микродефекты и которые отличаются от исходных поверхностей лучшей прозрачностью. В работе [4] показано, что при отдельных условиях низкоэнергетические электронные потоки избирательно действуют на элементный состав ПС материала, например, в силикатном стекле интенсифицируют выход в

вакуум ионов щелочных металлов  $Na^+$ ,  $K^+$ . Очевидно, что такое совокупное тепловое и электрическое воздействие электронного потока может привести к перестройке исходного ПС материала не только на микроуровне, но и на наноуровне.

Целью работы является выявление структурных особенностей ПС силикатного оптического стекла и фотопластинок из силикатного стекла после их обработки низкоэнергетическим ленточным электронным потоком.

#### Постановка эксперимента

Для электронной обработки использовались плоскопараллельные круглые пластины из силикатного оптического стекла (69...72 % SiO<sub>2</sub>), диаметром 20 мм и толщиной 6 мм, поверхность которых формировалась методом глубокого шлифования и полирования (ГШП) и прямоугольные плоскопараллельные фотопластинки размером 40 × 40 × 2 мм. Электронно-лучевая установка построена на базе вакуумной установки УВН-74. В качестве инструмента для электронной обработки поверхностей пластин использовалась электронно-лучевая пушка Пирса с ленточной формой электронного потока. Параметры электронной обработки: удельная мощность  $P = 0.5 \cdot 10^3 \dots 5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>; скорость обработки  $v = 0.5 \dots 10,0$  см/с; температура предварительного нагрева стекла T = 250...450 °C. Схема обработки представлена на рис. 1.

Для сравнения, поверхности силикатного стекла и фотопластинок при электронной обработке мас-





F(x, y, t) — тепловой поток от воздействия электронной ленты; l — длина зоны термического воздействия потока; b — ширина зоны термического воздействия потока; v — направление и скорость движения электронной ленты по поверхности материала; s — путь, который прошел электронный поток по оптическому материалу

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 -

кировались пластинами из молибдена, а для выявления структурных особенностей ПС стекла после электронного воздействия применялось выборочное травление поверхности стекла в растворе HF + глицерин в соотношении 1:9 [1, 2]. Микро- и нанорельеф оптических поверхностей до и после электронной обработки определялся с помощью оптического микроскопа "MMP-2P". растрового электронного микроскопа ("SELMI", г.Сумы), и "РЭМ-100У" 206V" ("Микротестмашины", г. Гомель).



"РЭМ-100У" ("SELMI", Г.Сумы), И Рис. 3. Микроструктура ПС пластины из силикатного стекла (*a*, *в*) и фотопластинки атомно-силового микроскопа "NT- из силикатного стекла (б) после обработки поверхности электронным потоком и по-206V" ("Микростестмациины" г Го- следующим травлением в растворе HF+глицерин в соотношении 1:9:

*а* — картина, полученная с помощью атомно-силового микроскопа "NT-206V"; *б* — с помощью "МБС-9" (ув. × 50); *в* — ламелярная структура проплавленного слоя ("РЭМ-100У", ув. × 240)

# Обсуждение результатов эксперимента

Процесс низкоэнергетической электронной обработки оптических материалов относится к высокотемпературным (температура в зоне действия потока T = 1150...1300 °C) и предусматривает сильное локальное термическое влияние электронной ленты на поверхность заготовки (градиент температур в ПС достигает значений  $10^2...10^3$  °C/мм). Как для силикатного стекла, так и для фотопластинок, управляя мощностью и временем воздействия на материал, электронный поток может воздействовать на ПС материала на глубину до 120 мкм (рис. 2).

Вместе с тем, на материал будет действовать и электрическая составляющая электронного потока. При этом электрическое поле существенно влияет на кремний-кислородную сетку силикатного стекла, которое находится в расплавленном состоянии. Установлено, что кремний-кислородная сетка вытягивается и ориентируется вдоль силовых линий поля, образуя ламелярную структуру (рис. 3, *в*). Из полученных данных (рис. 3) видны различия и в микро-



Рис. 2. Экспериментальные зависимости глубины проплавления  $h_{\rm up}$  в силикатном стекле от удельной мощности  $P_{\rm yd}$  и времени воздействия  $t_{\rm ofp}$  электронного потока

рельефе ПС силикатного стекла и фотопластинок после избирательного травления.

Для силикатного стекла характерным является наличие округлых выступов и впадин (рис. 3, a), в то время, как микрорельеф фотопластинок имеет направленную полосковую структуру (рис. 3,  $\delta$ ). Это различие в структуре ПС можно объяснить только использованием различных технологий на стадии изготовления фотопластинок и пластин из силикатного оптического стекла.

Отдельные характеристики ПС оптического силикатного стекла и фотопластинок из силикатного стекла после электронной обработки приведены в таблице.

Характеристики ПС оптического силикатного стекла (1) и фотопластинок из силикатного стекла (2) после электронной обработки

| №<br>п/п | Микро-<br>твер-<br>дость,<br>МПа | Пока-<br>затель<br>пре-<br>ломле-<br>ния | Максималь-<br>ные остаточ-<br>ные термо-<br>напряже-<br>ния, МПа | Усадка<br>поверх-<br>ности,<br>мкм | Микро-<br>рельеф,<br>нм |
|----------|----------------------------------|--|--|------------------------------------|-------------------------|
| 1        | 350                              | 1,498                                    | 6,6  | 1,5                                | 4,24,6                  |
| 2        | 320                              | 1,470                                    | 6,0  | 1,3                                | 4,44,9                  |

#### Выводы

1. Низкоэнергетический электронный поток, действуя на стекло в вакууме, изменяет исходную микроструктуру его поверхностного слоя и формирует новый поверхностный слой как термической, так и электронной составляющей электронного потока.

2. Избирательное травление поверхности силикатного стекла в растворе NF + глицерин в соотношении 1:9 может использоваться для определения структуры поверхностного слоя на микро- и наноуровне после электронной обработки.

3. Экологическая чистота, обеспечение высококачественного формообразования оптических микроэлементов с применением технологий микроэлектроники, а также получение поверхностного слоя с улучшенными оптическими и механическими свойствами является преимуществами метода электронной обработки с применением ленточного электронного потока.

#### Список литературы

1. Бочок М. П., Бутко М. П., Ващенко В. А., Канашевич Г. В., Котельников Д. І. Спеціальні методи обробки оптичного скла (технологія, техніка, економіка): Навчальний посібник / Під ред. Академіка ІАУ, проф. Д. І. Котельникова. — Чернігів: ЧДТУ, 2002. 152 с.

2. Канашевич Г. В. Термічна електронно-променева обробка скляних плат оптичних інтегральних схем: Монографія. Черкаси: НИИТЭХІМ, 2002. 168 с.

3. Канашевич Г. В. Технологічні можливості електронно-променевої обробки оптичного скла // Вісник Черкась-



УДК 621.38.049.77:627.793.3

К. А. Воротилов\*, д-р техн. наук, проф., зам. декана по научной работе, А. С. Сигов, чл.-корр. РАН, ректор, Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), \* e-mail: vorotilov@mirea.ru.

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Рассмотрены перспективные технологии формирования конденсаторных элементов сегнетоэлектрических запоминающих устройств (СЗУ): методы химического осаждения из растворов, метод физического распыления, метод химического осаждения из газовой фазы, метод осаждения атомарных слоев. Определены потенциальные технологические решения и материалы для технологии СЗУ.

Ключевые слова: активные диэлектрики, сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрические запоминающие устройства, цирконат-титаната свинца, метод химического осаждения из растворов, метод химического осаждения из аэрозольных источников, метод физического распыления в вакууме, метод химического осаждения из газовой фазы, метод осаждения атомарных слоев, наноструктуры.

Уникальные физические свойства активных диэлектрических материалов привели в последнее десятилетие к созданию нового направления в микрои наноэлектронике так называемых интегрированных сегнетоэлектрических устройств. В настоящее время созданы и активно развиваются различные виды кого інженерно-технологічного інституту: Черкаси, ЧІТІ, 1998, № 3. С. 48—55.

4. Канашевич Г. В. Мікрообробка поверхонь пластин з оптичного скла низькоенергетичним стрічковим електронним потоком // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: Материалы Четвертой ежегодной промышленной конференции с международным участием и выставки, 2—7 февраля 2004 г., п. Славское, Карпаты. Киев: УИЦ " НАУКА, ТЕХНИКА, ТЕХНОЛОГИЯ", 2004. С. 232—233.

5. Канашевич Г. В., Котельников Д. І. Передумови використання електронно-променевого методу у формуванні функціональних шарів на оптичному склі і оптичній кераміці // Збірник наукових праць Кіровогр. держ. технічного ун-та. — Кіровоград, 2003. Вип. 12. С. 107—113.

6. Котельников Д. И., Канашевич Г. В. Электронная обработка оптических материалов // Электронная обработка материалов. Институт прикладной физики АНР Молдовы. Кишинев. 2002. № 2 (214). С. 12—17.

микроэлектронных устройств, использующих нелинейные свойства сегнетоэлектрических материалов. Так, переключение вектора спонтанной поляризации внешним электрическим полем используется для создания энергонезависимых высокоскоростных сегнетоэлектрических запоминающих устройств (СЗУ). Высокая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков позволяет рассматривать их в качестве основного кандидата для решения проблемы диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k dielectrics), прежде всего при создании конденсаторных элементов ЗУПВ (запоминающих устройств с произвольной выборкой) и СВЧ ИС с высокой удельной емкостью при минимальных топологических размерах, а также подзатворных диэлектриков транзисторных элементов ИС. Пиро- и пьезоэлектрическая активность сегнетоэлектриков используется в конструкциях микроэлектромеханических систем (МЭМС), в том числе неохлаждаемых матричных приемников ИК излучения. Возможность изменения емкости внешним полем и малые потери на СВЧ используются при конструировании различных СВЧ устройств, прежде всего фазовращательных элементов антенн с электронным сканированием. Нелинейные оптические свойства сегнетоэлектриков вызывают интерес разработчиков электрооптических устройств обработки и записи информации.

В настоящей статье рассмотрены перспективы развития одного из важнейших направлений применения сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике — энергонезависимые перепрограммируемые СЗУ. Принцип действия таких устройств основан на возможности поляризации сегнетоэлектрика внешним полем в двух противоположных направлениях, что обеспечивает состояния логического "0" и "1".

#### Требования к сегнетоэлектрическим материалам для применения в СЗУ

СЗУ в Roadmap редакции 2001 г. впервые получили официальное название FeRAM — *Ferroelectric Random Access Memory*. Несмотря на то, что сегнетоэлектрическая память была предложена раньше (в начале 60-х), чем полупроводниковая, объем памяти СЗУ на настоящий момент составляет около 1/500 от объема ЗУПВ, что связано с трудностями интеграции сегнетоэлектрических конденсаторных элементов.

Основным конкурентом СЗУ на рынке перспективных энергонезависимых устройств является магниторезистивная память — МЗУ (MRAM).

В табл. 1 даны сравнительные характеристики состояния работ в области СЗУ и МЗУ [1—5].

В ближайшей перспективе емкость устройств памяти будет увеличиваться в 4 раза каждые три года параллельно с уменьшением технологических норм в 0,7 раза [6]. В настоящее время технология СЗУ значительно отстает от лидирующих производителей памяти. В связи с этим предполагается, что скейлинг параметров СЗУ в ближайшие годы будет идти ускоренными темпами с четырехкратным увеличением объема и соответственным уменьшением размеров в 0,7 раза. Такие ускоренные темпы уже в 2004 г.

Таблица 1

Сравнительные характеристики состояния работ в области СЗУ и МЗУ [1-5]

| Компания     | Емкость   | Технология           | Время выборки |  |
|--------------|-----------|----------------------|---------------|--|
| M3Y-MRAM     |           |                      |               |  |
| NEC\Toshiba  | 1 Мбайт   |                      |               |  |
| IBM          | 16 Мбайт  |                      |               |  |
| Matsushita   | 4 Мбайт   |                      |               |  |
| SONY         | 8 кбайт   | 0,18 мкм             |               |  |
| Cypress      | 256 кбайт |                      | 70 нс         |  |
| Motorola     | 4 Мбайт   |                      |               |  |
| Разработки   | 16 Мбайт  | $0,09$ мкм — $8 F^2$ | 25 нс         |  |
| C3У-FeRAM    |           |                      |               |  |
| Fujitsu      | 32 кбайт  |                      | 100 нс        |  |
| Samsung      | 32 Мбайт  | 0,18 мкм (PZT)       | 60 нс         |  |
| Matsushita   | 4 Мбайт   | 0,18 мкм (SBT)       | 60 нс         |  |
| Texas In-    | 64 Мбайт  | 0,13 мкм (PZT)       |               |  |
| str.\Ramtron |           |                      |               |  |
| Hynix        | 4 Мбайт   | 0,18 мкм (BLT)       |               |  |
| Лабораторно  |           |                      | 0,8 нс        |  |

привели к достижению емкости 64 Мбайт с встроенной памятью (контроллером) 16 Мбайт, изготовленной по 130-нанометровой технологии (*Texas Instruments*). Емкость встроенной памяти зависит от применений и номинально принят 1/4 от емкости стандартной памяти.

Этот ускоренный период развития прервался в 2005 г. с сохранением технологии 130—180 нм, что связано с внедрением в технологический процесс новых материалов. После этого скейлинг вновь усилился, достигнув емкости памяти 256 Мбайт при технологии 130 нм и будет сохраняться в последующем (четырехкратное увеличение емкости при уменьшении размеров в 0,7 раз каждые три года), как это показано в табл. 2.

Скейлинг технологических параметров связан с решением ряда серьезнейших проблем в технологии C3V (табл. 3). Прежде всего, это очень высокий заряд поляризации — 40 мкКл/см<sup>2</sup> (теоретически можно достичь в цирконате-титаната свинца (ЦТС, PZT)), который, однако, должен оставаться неизменным при большом числе циклов переключений (более  $10^{16}$ ). Последнее требование пока трудно реализуемо для PZT. Таких параметров теоретически возможно достичь при использовании слоистых перовскитов, которые, как правило, обладают невысокими значениями спонтанной поляризации.

В настоящее время есть два основных кандидата для применения в C3У: цирконат-титанат свинца (ЦТС, PZT — Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>) и танталат висмута стронция (TBC, SBT — SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>). SBT обладает рядом преимуществ в связи с отсутствием эффекта усталости, меньшим коэрцитивным полем. Однако SBT требует более высоких температур кристаллизации (примерно на 200 °C) и имеет меньший переключаемый заряд.

С 2005 г. при переходе на технологию с меньшим размером элемента актуальным становится поиск материалов с большим переключаемым зарядом в связи с уменьшением размеров ячейки. Таким кандидатом может быть, например, титанат лантанависмута (BLT) — (Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

В качестве материала электродов до сих пор в основном применяется Pt с адгезионными подслоями Ti, TiO<sub>2</sub>, а также в комбинации с Ir.

Таблица 2

|   | Год производства   |                    |                     |                    |                     |                      |  |
|---|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|--|
| Параметр  | 2001               | 2004               | 2007                | 2010               | 2013                | 2016                 |  |
| ЗУПВ 1/2 шаг, нм<br>Размер элемента СЗУ, нм<br>Емкость СЗУ: | 130<br>500         | 90<br>180          | 65<br>130           | 45<br>100          | 32<br>70            | 22<br>50             |  |
| стандартная память<br>встроенная память                     | 1 Мбит<br>32 кбайт | 64 Мбит<br>2 Мбайт | 256 Мбит<br>8 Мбайт | 1 Гбит<br>32 Мбайт | 4 Гбит<br>128 Мбайт | 16 Гбит<br>512 Мбайт |  |
| Время выборки, нс<br>Время хранения при 85 °C, лет          | 80<br>10           | 40<br>10           | 20<br>10            | 10<br>10           | 8<br>10             | 6<br>10              |  |

Прогноз изменения емкости СЗУ

#### Прогноз требований к технологии СЗУ

| Параматр  | Год производства |           |      |      |      |      |  |
|---|------------------|-----------|------|------|------|------|--|
| Параметр  | 2001             | 2004      | 2007 | 2010 | 2013 | 2016 |  |
| Размер элемента СЗУ, нм   | 500              | 180       | 130  | 100  | 70   | 50   |  |
| Конденсаторная структура  | Планарная        | Пьедестал | 3D   | 3D   | 3D   | 3D   |  |
| Напряжение, В   | 3,0              | 1,8       | 1,2  | 1,0  | 0,7  | 0,7  |  |
| Минимальный заряд пере-<br>ключения, мкКл/см <sup>2</sup>   | 4,4              | 17,2      | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |  |
| Число циклов переключений $10^{12}$ $10^{15}$ (не решено) Более $10^{16}$ Более $10^{16}$ Более $10^{16}$ Более $10^{16}$ Более $10^{16}$                               |                  |           |      |      |      |      |  |
| Примечание: серым цветом отмечены позиции, где решение известно, но требует проведения исследований; более темным цветом отмечены позиции, где решение пока неизвестно. |                  |           |      |      |      |      |  |

Использование Pt в технологии ИС имеет ряд недостатков: плохая адгезия, диффузия титана и кислорода по границам зерен, сложность травления. На смену Pt должны придти проводящие оксиды, обладающие сходными параметрами кристаллической решетки и лучшими параметрами травления, такие как IrO<sub>2</sub>, SrRuO<sub>3</sub>. Однако внедрение таких материалов в технологию ИС пока сдерживается проблемами их осаждения и интеграции.

#### Метод химического осаждения из растворов

Характерной особенностью микроэлектронных применений пленок, полученных методом химического осаждения из растворов, являются чрезвычайно высокие требования к качеству формируемых покрытий (включая электрические, механические свойства, однородность, дефектность, микропримеси, воспроизводимость и т. п.). Поэтому широкое практическое применение процессов формирования пленок из растворов в микроэлектронной технологии требует детальной информации о физико-химических процессах формирования слоев.

Нанесение исходного раствора на подложку обычно осуществляется методами поверхностного смачивания (центрифугирование, вытягивание из растворов, метод движущегося мениска) или методами мелкодисперсного распыления (пульверизация, осаждение из аэрозольных источников).

Ниже рассмотрены основные методы формирования пленок из растворов.

#### Метод центрифугирования

В методе центрифугирования выделяют следующие основные стадии процесса формирования пленок: нанесение, разгонка, сброс и испарение [7]. На первых двух стадиях избыток жидкости подается на пластину и полностью смачивает ее за счет вращения, как правило, с небольшой начальной частотой вращения (сотни об/мин). На стадии сброса частота вращения  $\omega$  увеличивается (до тысяч об/мин) и поток жидкости движется радиально под действием центростремительной силы. С течением времени скорость уменьшения толщины пленки, обусловленная конвективным потоком, движущимся под действием центростремительных сил, снижается, так как конвективный поток для ньютоновской жидкости пропорционален кубу толщины пленки [8], и в результате становится сравнимой со скоростью уменьшения толщины, обусловленной испарением растворителя. Вязкость резко возрастает и конвективный поток жидкости прекращается. На последней стадии изменение толщины пленки происходит только за счет испарения растворителя.

Математическое описание процесса центрифугирования является довольно сложной задачей. Рассмотрение процесса центрифугирования включает в себя вопросы динамики центростремительных сил, реологии вязких полимеров, а также динамики испарения растворителя. Изменение коэффициента диффузии, вязкости и реологических свойств в процессе формирования пленки существенно усложняет это рассмотрение. С конца 1950-х годов опубликован ряд математических моделей, описывающих процесс центрифугирования на плоской подложке (см., например, [7-19]), а в последнее время — и на подложке с топографическим рельефом (см., например, [20-22]). Целью этих моделей является определение толщины формируемой пленки в зависимости от физических параметров наносимой жидкости (таких как вязкость, концентрация) и условий центрифугирования (прежде всего скорости центрифугирования), а также определение возможного изменения толщины пленки на поверхности пластин. Физические процессы при нанесении пленок методом центрифугирования описываются уравнением Навье—Стокса и уравнением непрерывности [7, 8], решение которых проводится, как правило, численными методами.

Упрощенная модель процесса центрифугирования, позволяющая получить наглядное выражение, связывающее толщину с рядом физических параметров, была предложена Meyerhofer [10] и уточнена Bornside и др. [18]. Модель основана на предположении, что стадии сброса и испарения не перекрываются и следуют друг за другом. Толщина высушенной пленки  $h_s$  определяется выражением

$$h_{\rm s} = (1 - x_0) \left[ \left[ \frac{3\eta_l^0}{2\rho_l^2 \omega^2} \right] \frac{p^* M_l}{R_g T} k_m x_0 \right]^{1/3}, \qquad (1)$$

где  $x_0$  — исходная концентрация растворителя;  $\eta_l^0$ ,  $\rho_l$  — вязкость и плотность жидкости;  $p^*$  и  $M_l$  — давление паров и молекулярная масса растворителя;  $R_g$  — универсальная газовая постоянная; T — температура;  $k_m$  — коэффициент массопереноса, определяемый выражением

$$k_m = c_s D_l (\omega / v_g)^{1/2},$$
 (2)

где  $c_s$  — постоянная, зависящая от числа Шмидта (по оценкам Bornside и др. [19]  $k_m = 1,74$  см/с при  $\omega = 2000$  об/мин);  $D_l$  — коэффициент диффузии растворителя в воздухе;  $v_g$  — кинематическая вязкость окружающей газовой среды.

Из формулы (1) следует, что  $h_s \propto \omega^{-1/2}$ . Эксперименты по нанесению пленок фоторезистов, полиимидов и др. показывают зависимость  $h_s \propto \omega^{-\lambda}$ , где  $\lambda$  изменяется от 0,45 до 1,4 (последнее значение имеет место для некоторых полиимидов), однако наиболее часто сообщаются результаты с  $\lambda = 0,5$ . Теоретическое моделирование показывает, что отклонение от степенного показателя  $\lambda = 0,5$  может быть связано с особенностями динамики испарения наносимых материалов [17] или же с неньютоновской реологией наносимой жидкости (зависимостью вязкости от сдвиговых напряжений) (см. например, [11, 16, 17]).

Emslie, Bonner и Peck [8] показали, что процесс центрифугирования ньютоновской жидкости при отсутствии испарения приводит к однородной пленке при любом ее начальном неоднородном распределении. Однако учет неньютоновской реологии показывает, что в определенных условиях могут формироваться неоднородные по толщине пленки (наибольшая толщина наблюдается в центре и уменьшается к краю пластины). Помимо этого важную роль в процессе центрифугирования играет динамика газовых потоков. Образование турбулентных потоков на периферии вращающегося диска может приводить к увеличению коэффициента массопереноса и вызывать утолщение пленки на краю пластины.

Важной особенностью покрытий, получаемых методом центрифугирования, является сглаживание или планаризация рельефа подложки. Работы по моделированию процессов формирования пленок на подложках с топографическим рельефом позволяют определить лишь основные тенденции влияния различных факторов на профиль формируемой пленки, так как в этих моделях не учтены особенности физико-химических процессов формирования пленок тем или иным методом [20—28]. Так, в работах Stillwagon [20—22] и Hwang [23] моделирование проведено без учета испарения растворителя и усадки пленок в процессе сушки. Leon [24] для моделирования так называемого SOG (spin-on-glass)-процесса планаризации учел усадку пленок в процессе сушки, но в предположении отсутствия ее рельефа до момента сушки. Более строгая модель была предложена Sukanek [25], но в предположении, что свойства пленки остаются однородными по толщине. Попытка учесть неравномерное распределение концентрации растворителя на пластинах с рельефом была предпринята Bornside [26]. Было показано, что нелетучие полимеры дифундируют вдоль боковых градиентов концентрации в области с большей концентрацией растворителя. Это перераспределение твердой фазы является одним из механизмов локальной планаризации. Показано. что степень локальной планаризации возрастает с уменьшением скорости сушки и размеров зазоров топографического рельефа, а также с возрастанием аспектного соотношения (отношения высоты рельефа к его ширине). Степень локальной планаризации больше для группы близко расположенных элементов, чем для изолированной канавки.

Одним из эффективных способов изменения толщины и свойств формируемой пленки в процессе центрифугирования является предложенное нами в работах [29-30] изменение температуры подложки и (или) раствора. Показано, что увеличение температуры подложки ведет к увеличению толщины формируемой пленки вследствие увеличения скорости испарения растворителя. При этом, в отличие от других методов увеличения толщины пленок, увеличение температуры подложки не приводит к увеличению пористости пленок. Процесс сушки в этом случае протекает в направлении от нижних слоев пленки к верхним, что предотвращает формирование поверхностного скин-слоя, затрудняющего удаление растворителя из нижних слоев пленки и соответственное агрегирование полимерных частиц, ведущее к их более плотной упаковке.

Плохо исследованным до настоящего времени остается вопрос о роли влажности в процессе нанесения пленок. В экспериментах по влиянию влажности на процессы формирования силикатных пленок, проводимых К. А. Воротиловым и др., было показано [30], что атмосферная влага не принимает непосредственного участия в реакциях гидролиза и поликонденсации, а влияет на скорость испарения воды, содержащейся в золе, изменяя динамику испарения отдельных компонентов пленкообразующего раствора, что оказывает существенное влияние лишь при высоком содержании воды в золе. Однако Schneller и Waser [31] продемонстрировали сильный эффект влияния влажности при формировании пленок РДТ. Увеличение влажности с 45 до 67 % приводило к увеличению ориентации зерен в направлении (100) и снижению остаточной поляризации на 50 %. Авторы связывают данный факт с увеличением парциального давления кислорода на границе раздела с подложкой и, как следствие, затруднением формирования фазы Pt<sub>x</sub>Pb, определяющей формирование текстуры (111).

#### Метод вытягивания из раствора

Метод вытягивания из раствора нашел широкое применение для получения оптических покрытий и особенно эффективен при нанесении пленок на поверхности большой площади [32—34].

В процессе формирования пленок методом вытягивания из раствора полимерные частицы исходного раствора концентрируются на поверхности подложки в результате сложного процесса, включающего стекание жидкости под действием гравитационных сил с одновременным протеканием процесса сушки и реакций поликонденсации [33]. Движущаяся подложка увлекает за собой жидкость в граничном слое, который расщепляется на два слоя над поверхностью резервуара, при этом верхний слой возвращается обратно в резервуар. Толщина формируемой пленки связана с положением линии потока, разделяющей слои, движущиеся вверх и вниз. Положение этой линии и толщина пленки определяются соотношением, по крайней мере, шести сил, действующих в области формирования пленки [35].

В случае, когда вязкость жидкости  $\eta_l$  и скорость вытягивания  $U_0$  достаточны для уменьшения кривизны мениска, толщина пленки  $h_l$  будет определяться балансом сил вязкости и гравитации [33, 35]:

$$h_l = c_l \left(\frac{\eta_l U_0}{\rho_l g}\right)^{1/2},\tag{3}$$

где  $c_l \approx 0.8$  для ньютоновских жидкостей; g — ускорение свободного падения.

В случае низких скоростей вытягивания необходим учет поверхностного натяжения жидкость—газ  $\gamma_{LV}$ , и толщина пленки определяется уравнением Ландау, модифицированным для полимерных покрытий [33, 34]:

$$h_l = 0.94(\eta_l U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho_l g)^{1/2}.$$
 (4)

Структура формируемых пленок зависит от структуры исходного полимера, соотношения скоростей конденсации и испарения, капиллярного давления и скорости вытягивания подложки. Вгіпкег и др. [33] показали, что микроструктура силикатных пленок может в значительной степени изменяться в зависимости от условий нанесения: объемной доли пористости (0—56 %), радиуса пор (0—3,1 нм), поверхностной площади (1,2—263 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>), показателя преломления (1,18—1,45).

Необходимо отметить, что при нанесении пленки данным методом на нижней части подложки наблюдается утолщение пленки в связи со скоплением на ней избыточного количества жидкости. Длина этого участка составляет, как правило, от 2 до 8 мм [32].

#### Метод движущегося мениска

Метод движущегося мениска для нанесения пленок впервые был предложен фирмой *Specialty Coating Systems, Inc.* [36]. В данном методе раствор подается через мелкопористый валик, служащий одновременно фильтром. Подложка (обычно стекло четырехугольной формы) движется над валиком на расстоянии, обеспечивающем смачивание подложки и образование мениска. В отличие от метода вытягивания из раствора загрязнения раствора в результате контакта с подложкой не происходит, что позволяет значительно снизить дефектность получаемых пленок.

Пленкообразующий материал поступает под давлением и проходит через пористый материал валика, образуя на подложке мениск. Излишки раствора стекают в резервуар, проходят систему фильтрации и вновь поступают в систему нанесения.

Толщина покрытия может быть изменена путем изменения скорости подачи подложки. Математическая модель процесса аналогична модели для метода вытягивания из раствора [36]. Толщина пленки примерно линейно зависит от скорости движения подложки.

Метод движущегося мениска особенно подходит для нанесения слоев на подложки прямоугольной формы (например, в технологии дисплейных панелей) достаточно большого размера ( $40 \times 40$  см) с толщиной покрытий от 50 нм до 10 мкм и однородностью по толщине не более  $\pm 5$  %. Система предварительной очистки подложки, использующая промывку растворителем с воздействием ультразвука, а также рециркуляция жидкости с системой фильтрации обеспечивают относительно низкую дефектность пленок. Экономичность данной системы нанесения позволяет эффективно использовать дорогостоящие жидкие композиции, такие как фоточувствительные полиимиды, фоторезисты, золь-гель растворы и т. п.

#### Метод мелкодисперсного распыления (Liquid Source Chemical Misted Deposition — LS CMD)

Метод распыления растворов через форсунки часто использовался на начальных этапах развития золь-гель-метода для получения покрытий на образцах с большой площадью поверхности [37]. Однако даже с использованием ультразвуковых форсунок метод не позволяет обеспечить высокую однородность и низкую дефектность покрытий.

Для преодоления этого недостатка был разработан метод химического осаждения из аэрозольных источников (LS CMD — *Liquid Source Chemical Misted Deposition* или MSCSD — *Misted Source Chemical Solution Deposition*). Впервые метод был предложен Spitz и Viguie в 1972 г. [38], а в 1990-х годах развит Langlet для получения пленок SiO<sub>2</sub> [39—41] и фирмой *Symetrix* (США) для получения тонких сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике [42—44]. В этом



Рис. 1. Система для осаждения слоев методом химического осаждения из аэрозольных источников

случае используется практически тот же исходный раствор, что и в методе центрифугирования. Раствор переводится в аэрозольное состояние с размером частиц около 200 нм и ионизируется коронным разрядом. Заряженные частицы аэрозоля под воздействием поля осаждаются на подложке (рис. 1).

Скорость осаждения пленок примерно линейно зависит от напряжения смещения на образце и скорости потока жидкости, поступающей в диспергатор. При потоке подаваемой жидкости  $0,2 \text{ м}^3/\text{с}$  и ее концентрации 0,2 M скорость осаждения составляет около 30 нм/мин. Неоднородность по толщине на пластинах диаметром 200 мм составляет  $\pm 3 \%$ , воспроизводимость от партии к партии  $\pm 4 \%$  [44].

В настоящее время данным методом получены одни из лучших пленок титаната бария—стронция и танталата висмута—стронция с толщиной 70—90 нм и продемонстрировано конформное осаждение на субмикрометровых рельефах с высоким аспектным соотношением.

# Сравнение методов химического осаждения из растворов

Основным методом формирования пленок из жидких исходных компонентов в микроэлектронике остается метод центрифугирования. Для получения пленок фоторезистов, полиимидов и SOG (*spin-on-glass*)-слоев разработано уникальное оборудование, включающее блоки предварительной обработки

пластин, нанесения, сушки и позволяющее получить слои с минимальной дефектностью. Другие методы формирования пленок в микроэлектронике пока практически не используются.

Так, часто используемый для получения зольгель-пленок метод вытягивания из раствора имеет ряд недостатков: нанесение с двух сторон пластины, неравномерная кромка на краю пластины, трудность обеспечения малого уровня дефектности (загрязнение раствора частицами с пластины и со стенок сосуда с последующим их переносом с поверхности раствора в формируемую пленку, невозможность финишной фильтрации раствора, подаваемого на пластину) и некоторые другие.

Метод движущегося мениска во многом свободен от этих недостатков, но, по-видимому, пока не позволяет обеспечить необходимый уровень дефектности и однородности. Тем не менее, этот метод представляется весьма перспективным, так как обеспечивает малый расход наносимой жидкости, что является особенно актуальным в связи с увеличением размеров кремниевых пластин до 300 мм и более.

Метод распыления не позволяет обеспечить необходимую однородность и низкий уровень дефектности получаемых пленок. Чрезвычайно перспективным представляется новый метод осаждения из аэрозольных источников, сочетающий в себе преимущества золь-гель-метода (контроль стехиометрии многокомпонентных соединений) и метода химического осаждения из газовой фазы (конформное осаждение сверхтонких слоев), однако будущее этого метода зависит от прогресса в конструировании и внедрении в микроэлектронную технологию весьма сложного и дорогостоящего технологического оборудования.

Таким образом, практическое использование метода химического осаждения из растворов предполагает получение пленок методом центрифугирования. Увеличение емкости ЗУ и переход к 3D-конструкциям конденсаторных элементов приведет к необходимости перехода на метод аэрозольного распыления.

# Характеристики пленок, сформированных методом химического осаждения из растворов

Одним из наиболее важных и исследованных сегнетоэлектрических материалов СЗУ, формируемых золь-гель-методом, является ЦТС. Материал имеет кристаллическую решетку типа перовскита, в зависимости от соотношения Zr/Ti может находиться при комнатной температуре в тетрагональной или ромбоэдрической фазе с температурой фазового перехода в диапазоне 300—490 °C [45]. Для большинства применений, в частности СЗУ, соотношение Zr/Ti выбирают вблизи морфотропной границы, где проявляются наиболее сильные сегнетоэлектрические свойства, однако ряд исследователей предпочитает составы, обогащенные Ti — PZT 40/60, 30/70 [46, 31]. ЦТС обладает высокими значениями остаточной поляризации (10—40 мкКл/см<sup>2</sup>) и относительно низкой температурой формирования перовскитной фазы 550-700 °C [47]. Основными проблемами являются достаточно высокая летучесть свинца в процессе формирования и связанный с этим так называемый эффект "усталости", т. е. уменьшение переключаемой части поляризации, который наблюдается обычно после  $10^6-10^9$  циклов переключений [48—50].

Общепринятой методикой приготовления пленкообразующих растворов является смешение двух растворов в метилцеллозольве, впервые предложенное Budd, Dey и Payne [51]. Один из растворов содержит растворенные алкоголяты титана и циркония (как правило, Ti(OPr-i)<sub>4</sub> или Ti(OBu)<sub>4</sub> и Zr(OPr)<sub>4</sub> или  $Zr(OBu)_{4}$ ), а второй представляет собой раствор ацетата свинца. Почти во всех работах для получения последнего используют тригидрат ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ , который предварительно дегидратируют. Обычно Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O растворяют в метилцеллозольве и затем трижды отгоняют растворитель (каждый раз добавляя свежую порцию абсолютного метилцеллозольва) [51]. Кlee [47] помимо того, дегидратировала  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ при нагревании (150 °C) в вакууме. Полученный твердый продукт затем растворяли при 90 °С в метилцеллозольве. Сравнение различных методов дегидратации Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O впервые было проведено нами в работах [52, 53]. Нами было предложено также использовать вместо алкоголятов титана и циркония растворы их метилцеллозольватов, полученные в процессе прямого анодного растворения металлов в метилцеллозольве [54, 55]. Растворы, полученные электрохимическим методом, значительно отличаются от растворов соответствующих алкоголятов: они обладают большим временем хранения и устойчивостью к гидролизу. Электрохимия в целом стимулирует формирование оксоалкоголятов; кроме того, метилиеллозольв и метилиеллозольваты имеют тенденцию к разложению с образованием оксоалкоголятов, при этом поляризация под действием электрического поля в значительной степени усиливает этот процесс [55]. Таким образом, анодное растворение металлов в метилцеллозольве приводит к формированию растворов оксометилцеллозольватов, являющихся идеальным "предшественником" для последующей трансформации в полимерную структуру в золь-гель-процессе.

В зависимости от условий получения и отжига в процессе кристаллизации пленок ЦТС могут образоваться две фазы, имеющие различную морфологию и симметрию кристаллической решетки (кубический пирохлор и тетрагональный перовскит) [56—60]. При использовании золь-гель-метода получения пленок на начальных стадиях кристаллизации пирохлор выделяется в виде мелких кристаллов, которые при увеличении температуры отжига могут трансформи-



Рис. 2. Поперечное сечение пленки ЦТС, демонстрирующее столбчатую кристаллическую структуру [58]

роваться в сегнетоэлектрическую фазу со структурой перовскита. При этом перовскит выделяется в виде крупных зерен, проросших на всю толщину пленки (так называемая столбчатая структура, рис. 2). В перовскитных зернах могут оставаться включения пирохлора, а также поры, возникающие в пленке вследствие разницы удельных объемов исходной аморфной фазы, пирохлора и перовскита [56], значительно влияющие на физические свойства пленок, как показано в работах [53, 61, 62]. Без добавления избытка свинца в исходный раствор до температур отжига 600 °С в основном кристаллизуется фаза пирохлора. При добавлении 10-15 мол. % избыточного содержания свинца и отжиге 600-650 °С пленки кристаллизируются в фазу перовскита [53, 63]. В работе [64] сообщается о возможности снижения температуры кристаллизации до 450 °С путем использования СВЧ отжига.

Важным моментом формирования пленок является контроль их текстуры в силу анизотропии свойств ЦТС. В целом наилучшими электрофизическими свойствами обладают пленки, преимущественно ориентированные в направлении (111). В модели, предложенной Schwartz [65], формирование кристаллической структуры пленок рассматривается с точки зрения двух конкурирующих процессов зародышеобразования: на границе раздела с подложкой и в объеме пленки. Первый из механизмов определяет преимущественную ориентацию пленок. Ряд исследователей предполагает, что формирование зародышей ЦТС идет через кристаллизацию на границе раздела промежуточных фаз, близких к ЦТС (111) по параметрам решетки: Pt<sub>x</sub>Pb ([31, 66]), флюорит Pb<sub>2</sub>(Zr, Ti)<sub>2</sub>O<sub>7 - x</sub> ([67]), Pt<sub>3</sub>Ti сплав, образуемый в результате диффузии Ті по границам зерен Рt [68]. Другая часть исследователей рассматривает процесс зародышеобразования ЦТС непосредственно на границе с Рt (см., например, [69, 70]).

Образование текстуры {100} стимулируется наличием на границе раздела фазы PbO, обеспечивающей хорошее соответствие параметров кристаллических решеток (см., например, [18]). Так, увеличение избытка свинца в исходном пленкообразующем растворе при формировании слоя ЦТС [71] или тонкого подслоя на границе раздела с платиной [18] сопровождается переориентацией текстуры пленок в направлении {100}. Изменение текстуры приводит к некоторому уменьшению остаточной поляризации и увеличению коэрцитивного напряжения [18, 71].

Пленки TBC (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) рассматриваются в качестве альтернативного материала для использования в C3У. TBC относится к классу слоистых перовскитов: два перовскитоподобных слоя  $SrTa_2O_6$  разделены слоем Bi<sub>2</sub>O. Такая особенность структуры, а также отсутствие в составе этого материала свинца определяют основное преимущество TBC по отношению к ЦTC — данный материал не подвержен эффекту усталости. Однако основной проблемой формирования пленок TBC является высокая температура кристаллизации перовскитной фазы (800—850 °C).

В работах [72—75] мы предложили методику формирования пленок ТВС, позволяющую снизить температуру синтеза кристаллической фазы на 50— 100 °С. Пленки ТВС, полученные при температуре 700—750 °С, обладают остаточной поляризацией 6,0-8,0 мкКл/см<sup>2</sup> и коэрцитивным напряжением 1,5-2 В [73—74]. Методика основана на приготовлении вязких паст, обладающих длительным временем хранения, неограниченной растворимостью в большинстве органических растворителей и являющихся удобным исходным компонентом для синтеза пленкообразующих растворов.

#### Метод физического распыления

Методы физического распыления в вакууме (PVD — *Physical Vapour Deposition*), включая методы распыления в плазме (PSD — *Plasma Sputtering Deposition*) и ионном пучке (IBSD — *Ion Beam Sputtering Deposition*) используются для формирования сегнетоэлектрических материалов сравнительно давно [76]. Этот метод широко применяется для проведения исследований в лабораториях, а также в производственных целях. В процессах распыления используются как многокомпонентные керамические мишени, так и составные мишени соответствующих металлов.

В ранних работах [76—77] было показано, что формирование ориентированных пленок титаната свинца методом ВЧ-магнетронного распыления происходит только при низких скоростях осаждения (менее 2 нм в минуту), использовании мишеней с избытком PbO, и достаточно высоком давлении газа (5—10  $\cdot$  10<sup>-3</sup> Topp). Высокое давление в магнетронной системе увеличивает скорости распыления в связи с большей степенью ионизации плазмы и одновременно приводит к уменьшению средней кинетической энергии частиц, достигающих подложки. Высокие скорости роста и малая подвижность осаждаемых частиц препятствуют эпитаксиальному росту пленок. Поэтому для получения пленок с заданными свойствами необходима оптимизация условий осаждения.

При формировании ЦТС-пленок методом магнетронного распыления с использованием составной металлической мишени рост стехиометрических, ориентированных пленок определяется тремя основными процессами:

- формированием воспроизводимого слоя оксида на поверхности мишени;
- стабильностью оксидных частиц в процессе транспорта через плазму к подложке;
- процессами зарождения и роста пленки на поверхности подложки.

Эти процессы взаимодействия плазмы с поверхностью и транспорта материала к подложке определяют микроструктуру и электрофизические свойства пленок [78].

К сожалению, систематических данных относительно процессов распыления, транспорта частиц и их осаждения до настоящего времени практически нет.

В IBSD-методах для получения сегнетоэлектрических пленок используются как однопучковые, так и многопучковые процессы. Метод IBSD обладает рядом преимуществ перед PSD-методами [78]:

- независимый контроль плотности и энергии ионного тока, обеспечивающий лучший контроль процесса распыления;
- более низкие давления в рабочей камере и минимизация взаимодействия плазма—подложка, предотвращающие такие нежелательные эффекты, как перераспыление пленки, повреждения, включения газа;
- возможность контроля состава пленки путем изменения скорости распыления отдельных элементов;
- возможность обеспечения более гладкой поверхности пленок благодаря лучшему контролю скорости осаждения.

Тем не менее, в отличие от PSD-метода, IBSDметод не используется в настоящее время в микроэлектронной технологии, главным образом, вследствие низких скоростей роста.

Как известно, одной из наиболее существенных проблем использования ЦТС является эффект усталости после  $10^6 - 10^9$  циклов переключения. В работах [79-80] показано, что изменение структуры границы раздела нижнего электрода позволяет увеличить число циклов переключения в PVD-, PZT-структурах до  $10^{10}$  циклов. В работе [79] с этой целью использован промежуточный подслой титаната свинца, а в работе [80] применен комбинированный нижний электрод Pt/RuO<sub>2</sub>.

#### Метод химического осаждения из газовой фазы

Безусловно, CVD (*Chemical Vapour Deposition*)-метод обладает наибольшими перспективами для применений в процессах производства C3V в связи с хорошо отлаженной технологической базой, высокой однородностью при формировании пленок на пластинах большого диаметра, большими скоростями осаждения, конформностью осаждения на структуры с высоким аспектным соотношением. Многие проводящие оксиды, перспективные для использования в качестве электродов СЗУ, также могут быть сформированы данным методом, что дает возможность создания кластерных установок для производственных процессов. Однако несмотря на очевидные потенциальные преимущества данного метода его широкомасштабное промышленное использование пока сдерживается. В отличие от золь-гель-метода, в котором исходные растворы формируются в виде заранее приготовленного химического вещества с заданной стехиометрией, в CVD-методе используется соосаждение на подложку отдельных компонентов из паровой фазы.

Основной проблемой является транспорт в реактор исходных соединений с низкой летучестью. Большинство исходных соединений имеет высокую температуру испарения. Необходимость обеспечения высокой температуры стенок реактора приводит к возникновению побочных реакций гетерогенной преципитации на стенках реактора, что приводит к трудности контролирования процесса роста и к повышенной дефектности пленок. Для пленок ЦТС температура испарения исходных соединений не столь высока (35-50 °C), что существенно ниже температуры декомпозиции (около 200 °C), поэтому транспортная система может находиться при относительно невысоких температурах (около 60 °C) [78]. Для других соединений, например Ва и Sr, температура нагрева для предотвращения конденсации должна составлять около 250 °С. Поэтому одним из основных вопросов использования CVD-метода является поиск оптимальных для процесса исходных металлорганических соединений, обладающих высокой степенью чистоты, высоким и стабильным давлением паров, обеспечивающих реакцию на поверхности подложки и обладающих низкой реакционной способностью в газовой фазе.

Другим альтернативным путем развития CVDсистем является поиск новых методов испарения и доставки исходных соединений. Одним из вариантов создания реактора с холодными стенками является процесс с непосредственным впрыском исходных компонентов в зону реактора, как это показано на рис. 3. В этом процессе твердые исходные соединения с низким давлением паров растворяются в органическом растворителе и подаются в нагретую ячейку для испарения, откуда переносятся в камеру для осаждения. Такая система совместима как с реакторами атмосферного давления, так и с реакторами пониженного давления. Исходные компоненты могут быть смешаны отдельно с регулированием потока каждого исходного соединения для обеспечения стехиометрического состава, могут быть смешаны в требуемом стехиометрическом соотношении в одном исходном резервуаре, а могут быть смешаны в пропорциях, необходимых для получения твердых



Рис. 3. CVD-реактор с подачей исходных компонентов в зону реакции из жидкой фазы

растворов (например, отдельно BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub> для получения BST соединений с различным фазовым составом).

#### Метод осаждения атомарных слоев

Говоря о конденсаторных структурах для СЗУ и сложности обеспечения кинетического контроля скорости роста пленок в CVD-методе, необходимого для заполнения узких и глубоких щелей, нельзя не отметить появление новой разновидности газофазного метода — ALD — Atomic Layer Deposition, которая недавно вышла на коммерческий уровень (The Verano 5000 для обработки 300 мм пластин, Aviza Technology Inc., Scotts Valley, CA, отмечена в списке лучших продуктов отрасли Тор 100 Products 2004 [81]). Принцип действия основан на самолимитированной реакции химического реагента с поверхностью. Например, в процессе осаждения оксида алюминия во время первого цикла подается исходный реагент (триметилалюминий), который сорбируется на поверхности в виде мономолекулярного слоя за счет взаимодействия с гидроксильными группами на поверхности. Дальнейшего роста нет, так как концевые метальные группы препятствуют дальнейшей хемосорбции. Во время второго цикла в реактор подаются пары воды, которые, взаимодействуя с метальными группами, вновь замещают их на активные гидроксильные группы. Следующим циклом наносится второй мономолекулярный слой и т. д. Таким образом, каждые два цикла подачи реагентов, занимающие несколько секунд, приводят к образованию одного мономолекулярного слоя.

За счет мономолекулярного контроля роста пленки ALD обеспечивает очень высокую равномерность на пластинах большого диаметра (неравномерность 0,1-0,2 нм на пластинах 300 мм), отсутствие включений за счет полного исключения реакции в газовой фазе, а главное — суперконфомное осаждение на рельефы с очень высоким аспектным соотношением (60:1 AR), недостижимое любыми другими методами. Имеется возможность роста оксидов, нитридов, ведутся работы по осаждению меди. Можно создавать композиционные материалы, чередуя состав мономолекулярных слоев. Проблемой является поиск и синтез подходящих металлорганических соединений. Насколько это технология станет универсальной и можно ли будет таким образом создавать сегнетоэлектрические слои, пока не ясно, но перспективы данного метода для создания 3Dструктур для микро- и наноэлектроники несомненны.

#### Методы формирования 3D-наноструктур

Перспективные решения по созданию СЗУ в ближайшем будущем будут связаны с созданием 3Dструктур с постепенным увеличением аспектного соотношения. В последние годы предпринят ряд попыток получения сегнетоэлектрических наноструктур в пористых матрицах (рис. 4) методами химического осаждения из растворов: золь-гель [82—85], LS CMD [83], осаждением полимерных растворов [83]. В качестве матрицы для внедрения сегнетоэлектрического прекурсора использовались:

- пористый кремний (анодное окисление) с нерегулярной пористой структурой [82];
- кремний с регулярной пористой структурой [83];
- мембраны оксида алюминия с нерегулярной [85] и регулярной [84] структурой (анодное окисление).

Дополнительный интерес использования регулярных темплатных структур связан с возможным их использованием в перестраиваемых фотонных устройствах [83].



Рис. 4. Сегнетоэлектрические наноструктуры ЦТС [83]

При использовании алкоголятных прекурсоров механизм формирования тонкого слоя сегнетоэлектрика на стенках поры матрицы связан с электрофоретическим движением положительно заряженных мицелл на стенки отрицательно заряженной матрицы [86]. При этом возможно формирование как нанотрубок, так и наностолбиков [83, 85]. Сложностью формирования таких структур является достижение конформного заполнения пор малого размера (менее 50 нм) при высоком аспектном соотношении (более 20:1), а также кристаллизация сегнетоэлектрического материала в замкнутом объеме. Так, в работе [84] установлено, что микроструктура наностолбиков ЦТС существенно отличается от структуры пленок, сформированных из тех же растворов: вследствие большего энергетического барьера в случае кристаллизации в закрытой поре трансформация пирохлора в перовскит происходит не полностью, в отличие от кристаллизации на свободной поверхности, обладающей ориентирующим воздействием.

В ближайшие годы прогресс в технологии формирования подобного вида наноструктур будет связан, по всей видимости, с развитием методов LS CMD и ALD.

# Потенциальные технологические решения для технологии СЗУ

В настоящее время и в ближайшей перспективе для формирования пленок будут используются методы химического осаждения из растворов (CSD), химического осаждения из газовой фазы (CVD) и физического распыления в вакууме (PVD). Однако уменьшение размеров элементов приведет к необходимости использования методов, обеспечивающих лучшую конформность воспроизведения рельефа, таких как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), химическое осаждение из аэрозольных источников (LSC-MD), метод атомного осаждения слоев (ALD).

Существенной проблемой остается процесс травления электродов, так как наиболее подходящие материалы электродов не образуют летучих продуктов. В связи с этим широко используется процесс ионного травления, который сдерживает дальнейший скейлинг элементов. Другой проблемой, требующей решения, является деградация сегнетоэлектрического материала вследствие потери кислорода при отжиге в восстанавливающей атмосфере. Потенциальные решения в области технологии конденсаторных элементов СЗУ отражены на рис. 5.

# Основные выводы и рекомендации по развитию технологии СЗУ в России

1. В технологии СЗУ невысокой степени интеграции (до 4 Мбайт) наиболее перспективным методом является метод химического осаждения из растворов (CSD), обеспечивающий формирование слоев необходимой толщины (50—300 нм) с заданными параметрами на подложках 150—300 мм. В данном на-



Рис. 5. Потенциальные решения для технологии СЗУ

правлении в России накоплен значительный научный и технологический потенциал. Для осаждения на структуры с аспектным соотношением до 1:3 возможно использование метода центрифугирования. При необходимости обеспечения конформного осаждения на рельефы с большим аспектным соотношением для схем высокой степени интеграции возможно использование процесса осаждения из аэрозольных источников (LSCMD).

2. Метод физического распыления (PVD) может быть использован в технологии C3У емкостью до 4 Мбайт в варианте реактивного распыления из независимых источников или составной мишени. Однако адаптация данной технологии для подложек диаметром 200 мм и более вызывает определенные сложности. В то же время рядом коллективов в России накоплен положительный опыт по развитию работ в данном направлении (В. М. Мухортов, Ростовна-Дону; Э. Г. Косцов, Новосибирск).

3. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) является наиболее перспективным методом для создания C3У емкостью более 4 Мбайт. Однако к настоящему времени промышленная технология формирования сегнетоэлектрических слоев данным методом до конца не создана. В России в настоящее время отсутствует технологическая база для проведения работ в данном направлении (специализированные системы коммерчески доступны в настоящее время, но в России отсутствуют).

4. Метод осаждения атомных слоев (ALD) является потенциальным решением для C3У высокой степени интеграции с 3D-архитектурой конденсаторных элементов. В настоящее время мировыми научными центрами ведутся поисковые работы в области создания данным методом сегнетоэлектрических тонких пленок. Учитывая несомненные потенциальные перспективы данного метода, можно заключить, что необходима постановка исследовательских работ в данном направлении в России.

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

#### Список литературы

Scott J. F. New developments on FRAMs: 3D structures and all-perovskite FETs // Mat. Science and Eng. B. 2005. V. 120. P. 6–12.
 Celii F., Thakre M., Gay M., Summerfelt S., Ag-

2. Celii F., Thakre M., Gay M., Summerfelt S., Aggarwal S., J. Scott Martin, Hall L., Udayakumar K., Moise T. Plasma Etch Processes for Embedded FRAM Integration // Integrated Ferroelectrics. 2003. V. 53. P. 269–277.

3. **Kim K., Song Y.** Current and Future High Density FRAM Technology // Integrated Ferroelectrics. 2004. V. 61. P. 3–15.

4. **Fujii E., Uchiyama K.** First 0,18  $\mu$ m SBT-Based Embedded FeRAM Technology with Hydrogen Damage Free Stacked Cell Structure // Integrated Ferroelectrics. 2003. V. 53. P. 317–323.

 Lee S., Noh K., Kang H., Hong S., Yeom S., Park Y. Characterization of Hynix 16M Feram Adopted Novel Sensing Scheme // Integrated Ferroelectrics.
 2003. V. 53. P. 343–351.

6. **Semiconductor** Industrial Association. The International Technology Roadmap For Semiconductors // SEMATECH. 2005. http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm

7. Bornside D. E., Macosko C. W., Scriven L. E. On the modelling of spin coating // J. Imagine Technology. 1987. V. 13. N 4. P. 122–130.

8. Emslie A. G., Bonner F. T., Peck L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. N 5. P. 858-862.

9. Bornside D. E., Macosko C. W., Scriven L. E. Spin coating: one-dimentional model // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 11. P. 5185–5193.

10. **Meyerhofer D.** Characteristics of resist films produced by spinning // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 7. P. 3993–3997.

11. Flack W. W., Soong D. S., Bell A. T., Hess D. W. A mathematical model for spin coating of polymer resist // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 4. P. 1199–1206.

12. Jenekhe S. A., Schuldt S. B. Coating flow of non-newtonian fluids on a flat rotating disk // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984. V. 23. N 4. P. 432–436.

13. Jenekhe S. A. Effect of solvent mass transfer on flow of polymer solutions on a flat rotating disk // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984. V. 23. N 4. P. 425–432.

14. Lawrence C. J. The mechanics of spin coating of polymer films // Phys. Fluids. 1988. V. 31. N 10. P. 2786–2795.

15. Acrivos A., Shah M. J., Petersen E. E. On the flow of a non-newtonian liquid on a rotating disk // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 5. P. 963–968.

16. **Shimoji S.** Numerical analysis of the spin-coating process // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 6. P. 2712–2718.

17. Sukanek P. C. Dependence of film thickness on speed in spin coating // J. Electrochem. Society. 1991. V. 138. N 6. P. 1712–1719.

18. Bornside D. E., Macosko C. W., Scriven L. E. Spin coating of a PMMA/chlorobenzene solution // J. Electrochem. Society. 1991. V. 138. N 1. P. 317–320.

19. Bornside D. E., Brown R. A., Ackmann P. W., Frank J. R., Tryba A. A., Geyling F. T. The effect of gase phase convection on mass transfer in spin coating // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 2. P. 585–600.

20. **Stillwagon L. E.** Planarization of substrate topography by spin-coated films: a review // Solid State Technology. 1987. V. 30. N 6. P. 67–71.

21. Stillwagon L. E., Larson R. G., Taylor G. N. Planarization of substrate topography by spin-coating // J. Electrochem. Society. 1987. V. 134. N 8 A. P. 2030–2037.

22. **Stillwagon L. E.** Spin coating and planarization // Advances in resist technology and processing IV: Proc. Meet. (Santa Clara, Calif., 2–3 March, 1987). SPIE: V. 771. P. 186–193.

23. Hwang J. H., Ma F. On the flow of a liquid film over a rough rotating disk // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 1. P. 388–394.

24. **Leon F. A.** Numerical modelling of glass flow and spin-on planarization // IEEE Transactions on Computer-Aided Design. 1988. V. 7. N 2. P. 168–173.

25. Sukanek P. C. A model for spin coating with topography // J. Electrochem. Society. 1989. V. 136. N 10. P. 3019–3026.

26. **Bornside D. E.** Mechanism for the local planarization of microscopically rough surfaces by drying thin films of spin-coated polymer/solvent solutions // J. Electrochem. Society. 1990. V. 137. N 8. P. 2589–2595.

27. **Peurrung L. M., Graves D. B.** Film thickness profiles over topography in spin coating // J. Electrochem. Society. 1991. V. 138. N 7. P. 2115–2124.

28. Manske L. M., Graves D. B. Dynamic measurements of film thickness over local topography in spin coating // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 23. P. 2348–2350.

29. Vorotilov K. A., Petrovsky V. I., Vasiljev V. A. Spin coating process of sol-gel silica films deposition: effect of spin speed and processing temperature // J. Sol-Gel Science and Technology. 1995. V. 5. P. 173–183.

30. Vorotilov K. A., Petrovsky V. I., Vasiljev V. A. Effect of processing temperature during spin-on application on the properties of sol-gel silica films // J. Sol-Gel Science and Technology. 1994. V. 2. P. 559–562.

31. Schneller T., Waser R. Chemical modifications of  $Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O_3$  precursor solutions and their influence on the morphological and electrical properties of the resulting thin films // J. Sol-Gel Science and Technology. 2007. V. 42. P. 337–352.

32. Шредер Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов // Физика тонких пленок: Пер с англ. / Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. М.: Мир, 1972. С. 84—139.

33. Brinker C. J., Frye G. C., Hurd A. J., Ashley C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating // Thin Solid Films. 1991. V. 201. P. 97–108.

34. Strawbridge I., James P. F. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 86. P. 381–393.

35. **Kistler S. F., Scriven L. E.** Coating flow theory by finite element and asymptotic analysis of the Navier-Stokes system // Int. J. Numerical Methods in Fluids. 1984. V. 4. P. 207–229.

36. **Bok H., Tong H.-S.** A novel coating technique for flat panel application // SPIE Display Technologies. 1992. V. 1815. P. 86—90; Precision Cleaning and Meniscus Coating System: Каталог / Specialty Coating Systems, Inc. Indianapolis, USA. 4 с.

37. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 200 с.

38. Патент Франции N 70.38371. Procede et dispositif d'elaboration de couches minces et couches minces obtenues par application dudit procede / Spitz J., Viguie J.-C. 1972.
39. Патент Франции N 90.14312. Procede sol-gel de depot

39. Патент Франции N 90.14312. Proceede sol-gel de depot de couches minces par pulverisation ultrasonore / Langlet M., Joubert J.-C. 1992.

40. Marage P., Langlet M., Joubert J.-C. Understanding and improving the deposition conditions of  $SiO_2$  thin films obtained by ultrasonic sol-gel procedure // J. Sol-Gel Science and Technology. 1994. V. 2. N 1–3. P. 615–618.

41. Langlet M., Vautey C. Influence of the depisition parameters on the characteristics of aerosol-gel deposited thin films // J. Sol-Gel Science and Technology. 1997. V. 8. N 1–3. P. 347–351.

42. **Патент** CШA N 5 119 760. Methods and apparatus for material deposition / McMillan L., Paz de Araujo C. A. 1992.

43. **Патент** США N 5 138 520. Methods and apparatus for material deposition / McMillan L., Paz de Araujo C. A. 1992.

44. Solayappan N., Joshi V., DeVilbiss A., Bacon J., Cuchiaro J., McMillan L., Paz De Araujo. Chemical solution deposition (CSD) and characterization of ferroelectric and dielectric thin films // Integrated Ferroelectrics. 1998. V. 22. P. 1–11.

45. **Лайнс М., Гласс А.** Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. / Под ред. В. В. Леманова и Г. А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

46. Tuttle B. A., Schwartz R. W. Solution deposition of ferroelectric thin films // MRS Bulletin. 1996. V. 21. N 6. P. 49–54.

47. Klee M., Eusemann R., Waser R., Brand W., Van Hal H. Processing and electrical properties of Pb( $Zr_xTi_{1-x}$ )O<sub>3</sub> (x = 0,2-0,75) films: comparison of metal-organic decomposition and solgel processes // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 4. P. 1566–1576.

48. Klee M., De Veirman A., Van De Weijer P., Mackens U., Van Hal H. Analytical study of the growth of polycrystalline titanate thin films // Philips J. Res. 1993. V. 47. P. 263–285.

49. Klee M., De Veirman A., Taylor D. J., Larsen P. K. Structure property relations in polycrystalline titanate thin films // Integrated Ferroelectrics. 1994. V. 4. N 2. P. 263–285.

50. **Watanabe H., Mihara T., Yoshimori H., Paz de Araujo C. A.** Fatigue properties of PZT thin films prepared by the sol-gel method // Proceedings 4<sup>th</sup> ICIF (Monterey. March 9–11. 1992). P. 346–363.

51. Budd K. D., Dey S. K., Payne D. A. Sol-gel processing of  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ , PZT and PLZT thin films // Brit. Ceram. Proc. 1985. N 36. P. 107–121.

52. Соловьева Л. И., Обвинцева И. Е., Яновская М. И., Воротилов К. А., Васильев В. А. Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, полученные золь-гель методом с использованием алкоголятов металлов // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 866—874.

53. Yanovskaya M. I., Obvintseva I. E., Solovyova L. I., Kovsman E. P., Vorotilov K. A., Vasilyev V. A. Alkoxy-derived ferroelectric PZT films: the effect of lead acetate dehydration techniques and lead content in the electrochemically prepared solutions on the properties of the films // Integrated Ferroelectrics. 1998. V. 19. P. 193–209.

54. Vorotilov K. A., Yanovskaya M. I., Dorokhova O. A. Effect of annealing conditions on alkoxy-derived PZT thin films. Microstructural and CV study // Integrated Ferroelectrics. 1993. V. 3. P. 33–49.

55. Yanovskaya M. I., Solov'eva L. I., Kovsman E. P., Obvinzeva I. E., Vorotilov K. A., Turova N. Ya. Anodic dissolution of metals in methoxyethanol — a way to new precursors for sol-gel technology // Integrated Ferroelectrics. 1994. V. 4. P. 275–279.

56. Жигалина Р. М., Бурмистрова П. В., Васильев А. Л., Роддатис В. В., Воротилов К. А., Сигов А. С. Электронная микроскопия элементов сегнетоэлектрических ЗУ на основе многослойных структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-Pt-ЦTC // Микроэлектроника. 2001. Т. 30. № 3. С. 205-217.

57. Жигалина Р. М., Бурмистрова П. В., Васильев А. Л., Роддатис В. В., Воротилов К. А. Микроструктура многослойных композиций Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt/PZT // Известия РАН. Сер. физическая. 2001. Т. 65. № 9. С. 1272—1275.

58. Burmistrova P. V., Sigov A. S., Vasiliev A. L., Vorotilov K. A., Zhigalina O. M. Effect of lead content on the microstructure and electrical properties of sol-gel PZT thin films Ferroelectrics. 2002. V. 271. P. 51–56.

59. Zhigalina O. M., Burmistrova P. V., Vasiliev A. L., Roddatis V. V., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Microstructure of PZT Capacitor Structures // Ferroelectrics. 2003. P. 311—320. 60. Коханчик Л. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. РЭМ

60. Коханчик Л. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. РЭМ исследование сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом химического осаждения из растворов // Известия РАН. Сер. физическая. 2001. Т. 65. № 9. С. 1276—1279.

61. Shil'mkov A. V., Burkhanov A. I., Laletin R. A., Nesterov V. N., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Effect of lead content on dielectric properties Ni/PZT/Pt films on low and infralow frequencies // Ferroelectrics. 2001. V. 257. N 1–4. Part 2. P. 277–284 (569–576).

62. Шильников А. В., Бурханов А. И., Сигов А. С., Воротилов К. А., Лалетин Р. А. Особенности низко- и инфранизкочастотной релаксации поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках ЦТС // Микросистемная техника. 2002. № 4. С. 16—19.

63. Wang L., Yu J., Wang Y., Gao J., Tang M. The optimization of excess Pb content in sol-gel deposited sandwich structure  $PbTiO_3/PbZr_{0,3}Ti_{0,7}O_3/PbTiO_3$  thin films // Integrated Ferroelectrics. 2007. V. 94. P. 47–55.

64. Bhaskar A., Chang T. H., Chang H. Y., Cheng S. Y. Low-temperature crystallization of sol-gel-derived lead zirkonate titanate thin films using 2,45 GHz microwaves // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 2891–2896. 65. Schwartz R. W., Voigt J. A., Tuttle B. A., Payne D. A.,

65. Schwartz R. W., Voigt J. A., Tuttle B. A., Payne D. A., Reichert T. L., DaSalla R. S. Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films // J. Mat. Res. 1997. V. 12. N 2. P. 444–456.

66. **Chen S.-Y., Chen I. W.** Temperature-Time Texture Transition of  $Pb(Zr_{1-x}Ti_{x})O_{3}$  Thin Films: I, Role of Pb-rich Intermediate Phases // Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. N 9. P. 2332–2336.

67. Norga G. J., Vasiliu F., Fe L., Wouters D. J., Van Per Biest O. Role of fluorite phase formation in the texture selection of sol-gel prepared PZT films on Pt electrode layers, J. Mater. Research 18 // J. Mat. Res. 2003. V. 18. P. 1232–1238.

68. Song Y. J., Zhu Y., Desu S. B. Low temperature fabrication and properties of sol-gel derived (111) oriented  $Pb(Zr_{1} - _{x}Ti_{x})O_{3}$  thin films // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. N 21. P. 2686–2688.

69. Brooks K. G., Reaney I. M., Klissurska I. M., Huang Y., Bursill L. A. Orientation of Rapidly Thermally Annealed Lead Zirconate Titanate Thin Films on (111) Pt Substrates // J. Mater. Res. 1994. V. 9. N 10. P. 2540–2553. 70. Liu Y., Phule P. P. Nucleation- or growth-controlled ori-

70. Liu Y., Phule P. P. Nucleation- or growth-controlled orientation development in chemically derived ferroelectric lead zirconate titanate (Pb( $Zr_xTi_{1-x}$ )O<sub>3</sub>, x = 0.4) thin films // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. N 2. P. 495–498.

71. Жигалина О. М., Воротилов К. А., Хмеленин Д. Н., Сигов А. С. Структурные особенности пленок цирконататитаната свинца, сфорсированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца // Нано- и микросистемная техника. 2008. (в печати).

72. Vorotilov K. A., Yanovskaya M. I., Turevskaya E. P., Sigov A. S. Sol-gel derived ferroelectric thin films: avenues for control of microstructural and electric properties // J. Sol-Gel Science and Technology. 1999. V. 16. P. 109–118. 73. Turevskaya E. P., Bergo V. B., Vorotilov K. A., Sigov A. S.,

73. Turevskaya E. P., Bergo V. B., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Sokolov S. V.. Benlian D. Ferroelectric thin films of bismuth strontium tantalate prepared by alkoxide route // J. Sol-Gel Science and Technology. 1998. V. 13. P. 889–893.

74. Turevskaya E. P., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Bergo V. B., Sokolov S. V., Benlian D. Sol-gel processing of bismuth strontium tantalate thin films // Journal Physica IV France. 1998. N 8. Pr. 9. P. 83–86.

75. Воротилов К. А., Сигов А. С., Туревская Е. П., Берго В. Б., Соколов С. В. Получение тонких сегнетоэлектрических пленок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и BiTaO<sub>4</sub> методом химического нанесения из растворов // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 3. С. 193-200.

76. Auciello P., Kingon A. I., Krupanidhi S. B. Sputter synthesis of ferroelectric films and heterostructures // MRS Bulletin. 1996. V. 21. N 6. P. 25–30.

77. **Iijima K., Tomita Y., Takayama R., Ueda I.** Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. // Journal of Applied Physics. 1986. V. 60.  $\mathbb{N}$  1. P. 361–367.

78. Ramesh R., Aggarwal S., Aucielo O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories // Materials Science and Engineering. 2001. V. 32. P. 191–236.

79. Lee J. K., Song T. K., Jung H. J. Characterization of  $SrBi_2Ta_2O_9$  thin films fabricated by R. F. magnetron sputtering technique // Integrated Ferroelectrics. 1997. V. 15. P. 115–126.

80. Auciello P., Gifford K., Kingon A. Control of structure and electrical properties of lead-zirconium-titanate-based ferroelectric capacitors produced using a layer-by-layer ion beam sputter-deposition technique. // Applied Physics Letters. 1994. V. 64. № 21. P. 2873–2875.

81. http://www.avizatechnology.com/products/verano.cfm.

82. Мишина Е. Д., Воротилов К. А., Васильев В. А., Сигов А. С., Ohta N., Nakabayashi S. Сегнетоэлектрические наноструктуры на основе пористого кремния // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. N 9. C. 582—585.

83. Morrisoh F. D., Luo Y., Szafraniak I., Nagarajan V., Wehrspohn R. B., Steinhart M., Wendroff J. H., Zakharov N. D., Mishina E. D., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Nakabayashi S., Alexe M., Ramesh R., Scott J. F. Ferroelectric Nanotubes // Rev. Adv. Mat. Sci. 2003. V. 4. P. 1–9.

84. Zhigalina P. M., Mishina E. D., Sherstyuk N. E., Vorotilov K. A., Vasiljev V. A., Sigov A. S., Lebedev O. I., Grigoriev Yu. V., De Santo M. P., Barberi R., Rasing Th. Crystallization of PZT in alumina membrane channels // Ferroelectrics. 2006. V. 336, P. 247–254.

85. Жигалина Р. М., Артемов В. В., Кускова А. Н., Воротилов К. А., Васильев В. А., Сигов А. С. Визуализация нанокристаллов титаната бария-стронция в матрице оксида алюминия с помощью электронной микроскопии // INTERMATIC-2007 / Материалы V Международной научнотехнической конференции "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения", 23—27 октября 2007 г., г. Москва. М.: МИРЭА, 2007. Ч. 3. С. 27—32.

86. **Tomkiewiez M., Kelly S.** Morphology-Dependent Photocatalysis with Nanoparticle Aggregates // Nanoparticles and Nanostructured Films / Ed J. H. Fendler (Wiley-VCH, Weinhem, Germany, 1998).

УДК 531.787.084.2:629.735

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

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЕМКОСТНЫЕ МЭМС-СТРУКТУРЫ С МИНИМИЗАЦИЕЙ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУР ДЛЯ ДАТЧИКОВ ДАВЛЕНИЯ

Предложены конструктивно-технологические решения построения тонкопленочных емкостных МЭМСструктур с минимизацией влияния температур с помощью термозависимых непланарых и планарных емкостей. Рассмотрены их конкретные реализации, выработаны условия минимизации влияния температур, позволяющие повышать устойчивость МЭМС-структур тонкопленочных емкостных датчиков давления к воздействию широкого диапазона температур.

**Ключевые слова:** тонкопленочные емкостные МЭМС-структуры с возможностью измерения температур электродов. Применение тонкопленочных емкостных МЭМСструктур для создания датчиков давления, работоспособных в широком диапазоне температур, в настоящее время является весьма перспективным направлением вследствие высокой стабильности зависимости емкости от температуры [1]. В то же время необходимость измерения давлений при воздействии широкого диапазона температур требует учета и компенсации влияния температур на характеристики тонкопленочных емкостных МЭМС-структур.

Использование традиционных датчиков температуры в тонкопленочных емкостных МЭМС-структурах связано с определенными трудностями, вызванными несовместимостью технологий изготовления и недостаточной стойкостью и стабильностью этих датчиков при воздействии широкого диапазона температур. Поэтому представляется целесообразным использование для емкостных МЭМС-структур, применяемых для измерения давления, в качестве датчика температуры термозависимой емкости. При этом возможно построение таких МЭМС-структур с термозависимой емкостью, размещенной как в разных плоскостях с измерительной емкостью так и в



Рис. 1. Модель тонкопленочной емкостной міэміс-структуры с непланарной термозависимой емкостью

одной плоскости с измерительной емкостью. В первом случае МЭМС-структуру будем называть с непланарным размещением термозависимой емкости, а во втором — с планарным. На рис. 1 приведена разработанная тонкопленочная емкостная МЭМС-структура с непланарной термозависимой емкостью [2], которая позволяет измерять давление с учетом температуры емкостного преобразователя давления.

МЭМС-структура содержит вакуумированный корпус 1, мембрану 2 с жестки центром и цилиндрическим опорным основанием 3, диск 4, закрепленный на мембране с помощью прокладки 5, емкостный преобразователь деформаций в виде двух пар противолежащих электродов. Первая пара электродов 6 и 7 расположена по центру мембраны и диска соответственно и образует измерительный конденсатор. Один из электродов 8 второй пары расположен на стороне диска, более удаленной от мембраны, а электрод 9 второй пары размещен на пластине 10. Пластина 10 установлена с помощью прокладки 11 на расположенном в одной плоскости с более удаленной от мембраны поверхностью диске втулки 12, размещенной концентрично мембране и диску.

Вторая пара электродов 8 и 9 образует опорный конденсатор, который одновременно является термозависимым конденсатором. Втулка жестко присоединена противолежащим торцом к опорному основанию мембраны, например, с помощью лазерной сварки. Межэлектродный зазор первой пары электродов равен межэлектродному зазору второй пары электродов и составляет 20 мкм. Электроды электрически соединены с выводами гермопроходника 13 с помощью тонких выводных проводников 14.

Упругий элемент, диск и пластина выполнены из сплава 70НХБМЮ, имеющего температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha_y = 13.5 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}{\rm C}^{-1}$ , втулка выполнена из сплава 20Х13 ТКЛР  $\alpha_{\rm B} = 10.1 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}{\rm C}^{-1}$ . На поверхности мембраны и пластины нанесена диэлектрическая пленка в виде композиции  $Al_2O_3$ — $SiO_2$ . Электроды выполнены в виде композиции Mo—Ni.

МЭМС-структура работает следующим образом. Под воздействием измеряемого давления на мембрану МЭМС-структуры жесткий центр мембраны, а следовательно, и расположенный в области жесткого центра подвижный электрод измерительного конденсатора перемещаются в направлении неподвижного электрода. В результате этого межэлектродный зазор этой пары электродов уменьшается, а его емкость соответственно увеличивается. Емкость второй пары электродов не зависит от измеряемого давления вследствие сравнительно массивного опорного основания. Значения емкостей первой и второй пары электродов через их контактные площадки и гермопроходники передаются на нормирующее устройство (не показано), которое формирует выходной сигнал, зависящий от отношения емкостей второй и первой пары электродов, а следовательно, и от измеряемого давления. При воздействии на датчик повышенной температуры емкость электродов первой пары изменяется в силу различных причин. Емкость электродов второй пары также изменяется, но так как длина втулки выбрана исходя из определенных соотношений, то изменение емкости электродов второй пары будет таково, что отношение емкостей второй и первой пары электродов в минимальной степени будет зависеть от температуры. Один из электродов второй пары расположен на стороне диска, более удаленной от мембраны, а другой электрод этой пары размещен на пластине, установленной на торце втулки, расположенном в одной плоскости с более удаленной от мембраны поверхностью диска. Втулка размещена концентрично мембране и диску. Это позволяет уменьшить габаритные размеры в направлении плоскости мембраны. Жесткое присоединение противолежащего торца втулки к опорному основанию также позволяет уменьшить габаритные размеры и температурную погрешность. Равенство межэлектродного зазора первой пары электродов и межэлектродного зазора второй пары позволяет уменьшить температурную погрешность вследствие обеспечения идентичности температурных зависимостей второй и первой пары электродов. Формирование электродов второй пары на стороне диска, более удаленной от мембраны, и на пластине также преследует цель уменьшить габаритные размеры. Установка втулки из материала с ТКЛР, отличным от ТКЛР упругого элемента, в одной плоскости с поверхностью диска, наиболее удаленной от мембраны, позволяет минимизировать температурную погрешность емкостного датчика вследствие обеспечения термозависимости емкости второй пары электродов, близкой к термозависимости первой пары электродов.

Рассмотрим более подробно конструкцию датчика. Пусть при температуре  $T_0$  емкость измерительного конденсатора равна  $C_{x0}$ , а при температуре T—  $C_{xT}$ . Несмотря на изменение емкости измерительного конденсатора в зависимости от температуры, выходной сигнал, образованный в соответствии с выбранным алгоритмом, не должен изменяться при изменении температуры. Общепринятый алгоритм образования выходного сигнала для емкостных квазидифференциальных датчиков имеет вид

$$U_{\rm BMX} = K_1 \left( K_2 - \frac{C_0}{C_x} \right), \tag{1}$$

где  $C_0$  — емкость опорного конденсатора;  $C_x$  — емкость измерительного конденсатора;  $K_1$ ,  $K_2$  — коэффициенты преобразования.

При температуре *Т* выходной сигнал определяется выражением

$$U_{\rm Bbix}T = K_{1T} \left( K_{2T} - \frac{C_{0T}}{C_{xT}} \right).$$
(2)

При температуре T<sub>0</sub>

$$U_{\rm Bbix0} = K_{10} \left( K_{20} - \frac{C_{00}}{C_{x0}} \right).$$
(3)

Для обеспечения независимости выходного сигнала от температуры необходимо, чтобы  $U_{\text{вых}T} = U_{\text{вых}0}.$ 

Подставляя в это выражение значения напряжений, получим

$$K_{10}\left(K_{20} - \frac{C_{00}}{C_{x0}}\right) = K_{1T}\left(K_{2T} - \frac{C_{0T}}{C_{xT}}\right).$$
 (4)

Учитывая, что коэффициенты преобразования определяются электронным преобразователем, располагающимся на некотором расстоянии от датчика и непосредственно не подвергающимся воздействию температуры измеряемой среды, можно записать

$$K_{10} = K_{1T}, \ K_{20} = K_{2T}.$$
 (5)

Тогда выражение (4) приводится к виду

$$\frac{C_{00}}{C_{x0}} = \frac{C_{0T}}{C_{xT}}$$
(6)

или после преобразований

$$\frac{C_{00}}{C_{0t}} = \frac{C_{x0}}{C_{xT}}.$$
(7)

Емкость опорного конденсатора при температуре  $T_0$  определяется выражением

$$C_{00} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S_{00}}{\Delta_{00}}, \qquad (8)$$

где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\varepsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость;  $S_{00}$  — площадь поверхности электродов при температуре  $T_0$ ;  $\Delta_{00}$  — межэлектродный зазор при температуре  $T_0$ .

Емкость опорного конденсатора при температуре T с учетом инвариантности относительной и абсолютной диэлектрической проницаемости вакуума от температуры будет равна

$$C_{0T} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S_{0T}}{\Delta_{0T}},\tag{9}$$

где  $S_{0T}$  — площадь поверхности электродов при температуре T;  $\Delta_{0T}$  — межэлектродный зазор при температуре T.

Площадь электродов опорного конденсатора при температуре  $T_{\rm 0}$ 

$$S_{00} = \pi r_{00}^2 \,, \tag{10}$$

где  $r_{00}$  — радиус электрода при температуре  $T_0$ .

Площадь электродов опорного конденсатора в случае выполнения пластины из материала упругого элемента при температуре *T* определяется выражением

$$S_{0T} = \pi r_{0T}^2 = \pi r_{00}^2 \left[1 + \alpha_y (T - T_0)\right]^2.$$
(11)

При изменении температуры от  $T_0$  до T межэлектродный зазор опорного конденсатора изменится по отношению к  $\Delta_{00}$  на величину

$$\delta \Delta_{00} = L_{\rm B}(\alpha_{\rm y} - \alpha_{\rm B})(T - T_0), \qquad (12)$$

где  $L_{\rm B}$  — высота втулки.

Тогда межэлектродный зазор опорного конденсатора при T температуре будет определяться соотно-шением

$$\Delta_{0T} = \Delta_{00} - \delta \Delta_{00}. \tag{13}$$

Поэтому емкость опорного конденсатора при температуре T будет

$$C_{0T} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S_{0T}}{\Delta_{0T}} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\pi r_{00}^2 [1 + \alpha_y (T - T_0)]^2}{\Delta_{00} - \delta \Delta_{00}} =$$
  
=  $\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\pi r_{00}^2 [1 + \alpha_y (T - T_0)]^2}{\Delta_{00} - L_{\rm B} (\alpha_y - \alpha_{\rm B}) (T - T_0)}.$  (14)

Подставляя выражения (8) и (14) в выражение (7), после преобразований получим

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\pi r_{00}^2 \Delta_{00} - L_{\rm B}(\alpha_{\rm y} - \alpha_{\rm B})(T - T_0)}{\Delta_{00} \varepsilon \varepsilon_0 \pi r_{00}^2 [1 + \alpha_{\rm y}(T - T_0)]^2} = \frac{C_{x0}}{C_{xT}}; \qquad (15)$$

$$\Delta_{00}C_{xT} - L_{\rm B}C_{xt}(\alpha_{\rm y} - \alpha_{\rm B})(T - T_0) = = C_{x0}\Delta_{00}[1 + \alpha_{\rm y}(T - T_0)]^2,$$
(16)

откуда

$$L_{\rm B} = \frac{\Delta_{00} \{ C_{xT} - C_{x0} [1 + \alpha_{\rm y} (T - T_0)]^2 \}}{C_{xt} (\alpha_{\rm y} - \alpha_{\rm B}) (T - T_0)} \,. \tag{17}$$

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 –

МЭМС-структуры изготовляют [2] групповым методом для определенного типоразмера МЭМСструктур. На мембране и диске методом тонкопленочной технологии формируют электроды первой пары и второй пары. Закрепляют диск на мембране с помощью прокладки лазерной сваркой по периферии диска и упругого элемента. Определяют значение емкости первой пары электродов при наименьшей и наибольшей температуре рабочего диапазона температур. Изготавливают втулку из материала с ТКЛР, отличным от ТКЛР упругого элемента. Длину втулки определяют в соответствии с предлагаемым соотношением. В нашем случае при  $\Delta_{00} = 20$  мкм,  $C_x = 3.4 \text{ m}\Phi, \quad C_{x0} = 2.1 \text{ m}\Phi, \quad \alpha_y = 13.5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1},$  $\alpha_{\rm B} = 10.1 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}, \quad T_0 = 25 \text{ °C}, \quad T = 600 \text{ °C} \text{ mo pop-}$ муле (17) получаем  $L_{\rm B} = 3,8$  мм. Устанавливают торец втулки в одной плоскости с поверхностью диска, наиболее удаленной от мембраны. Установка может проводиться различным образом, например, с помощью установки поверхности диска и торца втулки на эталонной поверхности. На торце втулки 3 с помощью прокладки устанавливают пластину и закрепляют ее лазерной сваркой по периферии с втулкой.

Преимуществом созданной МЭМС-структуры является возможность учета и минимизации влияния температуры за счет термозависимой емкости. Кроме того, емкостной датчик давления на основе разработанной МЭМС-структуры в соответствии с предлагаемым решением за счет непланарного размещения термозависимой емкости, совмещающей функции с функциями опорной емкости, имеет меньшие присоединительные и габаритные размеры. Недостатком МЭМС-структур с непланарной термозависимой емкостью, совмещающей функции с функциями опорной емкости, является необходимость применения прецизионного оборудования для обеспечения необходимого характера изменения емкости опорного конденсатора при изменении температуры. Кроме того, в таких МЭМС-структурах емкость термозависимого конденсатора обладает достаточно большой инерционностью при изменении температуры на мембране. Поэтому во многих



Рис. 2. Модель тонкопленочной емкостной МЭМС-структуры с планарной термозависимой емкостью



Рис. 3. Модель преобразователя емкостей МЭМС-структуры с термозависимой емкостью в выходной сигнал

случаях целесообразнее применять МЭМС-структуры с планарной термозависимой емкостью. На рис. 2 изображена модель разработанной тонкопленочной емкостной МЭМС-структуры с планарной термозависимой емкостью [3], а на рис. 3 — модель преобразователя емкостей МЭМС-структуры с термозависимой емкостью в выходной сигнал [3].

МЭМС-структура содержит корпус 1, мембрану 2 с цилиндрическим опорным основанием 3, диск 4, закрепленный с зазором относительно мембраны, и преобразователь деформаций в виде двух пар противолежащих электродов. Первая пара 5 электродов расположена по центру мембраны и диска, вторая пара 6 электродов — на опорном основании и периферии диска. Концентрично второй паре электродов выполнена дополнительная пара 7 электродов, один из которых 8 размещен по периферии опорного основания, а другой 9 — на дополнительном кольце 10. Кольцо 10 расположено концентрично с диском и закреплено с зазором относительно размещенной концентрично опорному основанию дополнительной втулки 11. Один из торцов 12 втулки 11 расположен в одной плоскости с поверхностью мембраны, а другой торец 13 жестко закреплен на опорном основании, например, с помощью лазерной сварки. Диск крепится к мембране с помощью прокладки 14, а кольцо — с помощью прокладки 15. Втулка выполнена из сплава 20X13, мембрана, опорное основание, лиск и кольцо — из сплава 70НХБМЮ.

Под воздействием измеряемого давления на мембрану МЭМС-структуры жесткий центр мембраны, а следовательно, и расположенный в области жесткого центра подвижный электрод измерительного конденсатора (первая пара электродов) перемещаются в направлении неподвижного электрода. В результате межэлектродный зазор этой пары электродов уменьшается, а его емкость ( $C_x$ ) соответственно увеличивается. Емкость второй пары ( $C_0$ ) электродов не зависит от измеряемого давления вследствие сравнительно массивного опорного основания.

Значения емкостей первой и второй пар электродов через их контактные площадки и гермопроходники передаются на нормирующее устройство *16* (рис. 3), которое формирует выходной сигнал  $U_{\text{вых 1}}$ , зависящий от отношения емкостей второй и первой пары электродов по алгоритму  $K_1(K_2 - C_0/C_x)$ , а следовательно, и от измеряемого давления. При воздействии на датчик повышенной температуры (как стационарной, так и нестационарной) емкости электродов первой и второй пар изменяются в различной степени в силу различных причин, в том числе и разного расстояния от места закрепления диска. Выходной сигнал с нормирующего устройства передается через емкость дополнительной пары электродов  $C_T$ на усилитель 17, в цепь обратной связи которого включена емкость  $C_{02}$ , установленная вне МЭМСструктуры.

Емкость электродов дополнительной пары электродов в зависимости от температуры изменяется таким образом, что компенсирует неидентичное изменение емкостей первой и второй пар. Происходит это следующим образом. При увеличении температуры геометрические размеры опорного основания (от места закрепления торца втулки до поверхности мембраны) изменяются на величину, отличную от изменения размеров втулки, вследствие отличия ТКЛР втулки от ТКЛР опорного основания. В результате этого зазор между электродами, а следовательно, и емкость С<sub>T</sub> дополнительных электродов изменяются в зависимости от температуры. Так как длина втулки выполнена в соответствии с определенным соотношением, то изменение емкости дополнительных электродов от температуры будет таково, что скомпенсирует идентичные изменения емкостей первой и второй пар от температуры. Таким образом, на выходе усилителя 17 (рис. 3) формируется выходной сигнал, не зависящий от температуры.

Расположение электродов дополнительной пары электродов по периферии опорного основания и на дополнительном кольце позволяет выполнить дополнительную емкость зависимой от температуры. Расположение кольца концентрично диску и дополнительной втулки концентрично опорному основанию позволяет уменьшить габаритные размеры и температурную погрешность вследствие компактного расположения элементов конструкции и повышения в результате этого равномерности распределения температур.

Один из торцов дополнительной втулки расположен в одной плоскости с поверхностью мембраны, а другой закреплен на опорном основании для обеспечения изменений термодеформаций опорного основания относительно термодеформаций втулки. Для этих же целей служит выполнение втулки из материала с ТКЛР, отличным от ТКЛР опорного основания. Причем в предлагаемой конструкции в случае выполнения втулки из материала с ТКЛР, близким нулю, например из кварца, у которого  $\alpha_{\rm K} = 0.5 \cdot 10^{-6} \, {\rm °C}^{-1}$ , емкость термозависимого конденсатора  $C_T$  характеризует термодеформации опорного основания и мембраны.

Для определения условий компенсации допустим, что при температуре  $T_0$  и Tемкости электродов

первой пары (измерительный конденсатор) соответственно равны  $C_{x0}$  и  $C_{xT}$ , а емкости электродов второй пары —  $C_{00}$  и  $C_{0t}$ . Зададимся целью, чтобы несмотря на неодинаковые изменения емкостей  $C_x$  и  $C_0$  при изменении температуры выходной сигнал, образованный в соответствии с выбранным алгоритмом, не изменился.

Выходное напряжение нормирующего устройства *16* 

$$U_{\rm BbIX1} = K_1 \left( K_2 - \frac{C_0}{C_x} \right),$$
(18)

где  $C_0$  — емкость опорного конденсатора;  $C_x$  — емкость измерительного конденсатора;  $K_1$ ,  $K_2$  — коэффициенты преобразования. При температуре T

$$U_{\text{BJIX}1t} = K_{1t} \left( K_{2t} - \frac{C_{0t}}{C_{xt}} \right).$$
(19)

При температуре T<sub>0</sub>

$$U_{\rm Bbix10} = K_{10} \left( K_{20} - \frac{C_{00}}{C_{x0}} \right).$$
 (20)

При температуре  $T_0$  выходной сигнал усилителя 17 с учетом температурной коррекции определяется выражением

$$U_{\rm BMX20} = U_{\rm BMX10} \frac{C_{T0}}{C_{02}}.$$
 (21)

При температуре *Т* выходной сигнал усилителя *17* с учетом температурной коррекции равен

$$U_{\rm BbIX2T} = U_{\rm BbIX1T} \frac{C_{TT}}{C_{02}}.$$
 (22)

Для того чтобы выходной сигнал с учетом температурной коррекции не зависел от температуры, необходимо выполнение условия

$$U_{\rm BMX20} = U_{\rm BMX2T}.$$
 (23)

Раскрывая содержание выходных сигналов, получим

$$U_{\rm Bbix10} \frac{C_{T0}}{C_{02}} = U_{\rm Bbix1T} \frac{C_{TT}}{C_{02}}.$$
 (24)

Умножая обе части на  $C_{02}$  и приводя к более удобному виду, получим условие минимизации влияния температур МЭМС-структуры с термозависимой емкостью:

$$C_{TT} = C_{T0} \frac{U_{\text{Bbix10}}}{U_{\text{Bbix1}T}}.$$
 (25)

Подставляя в полученное выражение значения  $U_{\text{вых}1t}$  и  $U_{\text{выx}10}$  и учитывая, что коэффициенты преобразования определяются электронным преобразо-

вателем, располагающимся на некотором расстоянии от датчика и непосредственно не подвергающимся воздействию температуры измеряемой среды, т. е.  $K_{10} = K_{1Tt}$  и  $K_{20} = K_{2T}$ , после преобразований получаем выражение для определения длины втулки, необходимой для минимизации температур:

$$L_{\rm B} = \frac{\Delta_{00} \left\{ 1 - \frac{K_{2T} - C_{0T}/C_{xT}}{K_{20} - C_{00}/C_{x0}} [1 + \alpha_{\rm y}(T - T_0)]^2 \right\}}{(\alpha_{\rm y} - \alpha_{\rm B})(T - T_0)} .$$
 (26)

Преимуществом созданной МЭМС-структуры является уменьшение температурной погрешности за счет возможности учета температуры измеряемой среды и коррекции неидентичного изменения измерительной и опорной емкостей при изменении температур, а также уменьшение погрешности при воздействии нестационарной температуры измеряемой среды. Уменьшение погрешности при воздействии нестационарной температуры измеряемой среды происходит за счет возможности учета непосредственно термодеформации опорного основания.

Температурная погрешность в диапазоне температур измеряемой среды 25—700 °С экспериментальных образцов емкостного датчика давления ДСЕ-098 с созданной в соответствии с предлагаемым решением тонкопленочной емкостной МЭМС-

структурой с планарным размещением термозависимой емкости не превышает  $1,5 \cdot 10^{-5} \, {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$  без применения микропроцессорной обработки. Аналогичная температурная погрешность в менее широком температурном диапазоне емкостных датчиков давления на основе МЭМС-структур без термозависимой емкости достигается только с применением микропроцессорной обработки.

Таким образом, технико-экономическим преимуществом тонкопленочных емкостных МЭМСструктур с планарным размещением термозависимой емкости является уменьшение погрешности при воздействии температуры измеряемой среды за счет возможности учета температуры измеряемой среды и термодеформаций мембраны и опорного основания, за счет коррекции неодинакового изменения измерительных и опорных емкостей от температуры.

#### Список литературы

1. Лебедев Д. В. О выборе физических принципов измерения давления // Датчики и системы. 2007. № 6. С. 25—27. 2. Белозубов Е. М. Патент РФ № 1732201 G01L 9/12. Емкостный датчик давления и способ его изготовления

Спубл. 07.05.92. Бюл. № 17. 3. Мокров Е. А., Белозубов Е. М. Патент РФ № 1755074.

G01L 9/12. Устройство для измерения давления. Опубл. 15.08.92. Бюл. № 30.

#### УДК 621.313

Е. А. Вопилкин, науч. сотр., В. И. Шашкин, канд. физ.-мат. наук, зав. отд., Ю. Н. Дроздов, В. М. Данильцев, С. А. Гусев, И. Ю. Шулешова, вед. инж.-техн., Институт физики микроструктур РАН, Н. Новгород E-mail: vopilkin@ipm.sci-nnov.ru

## БИМОРФНЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДВИГАТЕЛЬ ДЛЯ МЭМС НА ОСНОВЕ GaAs

Предложен вариант конструкции МЭМС пьезоэлектрического двигателя на основе биморфной микроконсоли GaAs. Проведен теоретический расчет сдвига микроконсоли в зависимости от приложенного напряжения. Изготовлен экспериментальный образец пьезоэлектрического двигателя, представляющий собой микроконсоль размерами 100 × 15 мкм толщиной 2 мкм. Измеренная с помощью оптического интерферометра зависимость отклонения консоли от приложенного напряжения хорошо согласуется с вычисленной.

**Ключевые слова:** биморф, пьезодвигатель, микроконсоль.

#### Введение

Задачи дальнейшего развития техники МЭМС/НЭМС (микро/ наноэлектромеханических систем) требуют создания микродвигателей (актюаторов) для этих систем. Они необходимы для систем обратной связи в туннельных акселерометрах и для создания микропереключателей. На сегодняшний день известны кулоновские [1], биморфные тепловые [2] и пьезоэлектрические [3] микродвигатели. Кулоновские двигатели развивают относительно малые усилия и для достижения приемлемой рабочей характеристики должны быть выполнены из очень мягких конструкционных элементов, что приводит к малой прочности и низкой резонансной частоте. Тепловые двигатели имеют заметную чувствительность к температуре и большие времена реагирования, что ограничивает полосу рабочих частот. Кроме того, они требуют для управления довольно больших токов, что не всегда удобно. Пьезоэлектрический двигатель управляется напряжением с небольшими токами утечки и выполняется из достаточно жестких конструкционных элементов, что позволяет ему работать на высоких частотах вплоть до мегагерцевого диапазона. Основным недостатком МЭМС-пьезодвигателя является малое значение пьезомодуля материалов, из которых возможно изготовление МЭМС, и, соответственно, малое значение смещения. Одним из возможных выходов является создание биморфного МЭМС-пьезодвигателя, использующего поперечный пьезоэффект [3].

В настоящей работе описан вариант реализации такого МЭМС-устройства на основе GaAs. Подробно исследованы статические характеристики микроконсоли при приложении к ней постоянного напряжения.

#### Конструкция микроконсоли

В качестве материала для изготовления микроконсоли была выбрана гетеропара GaAs/AlAs. На подложку GaAs методом металлоорганической газофазной эпитаксии был нанесен слой AlAs толщиной 1 мкм, затем слой легированного GaAs толщиной 1 мкм с *п*-типом проводимости и слой нелегированного GaAs толщиной 1 мкм. На рис. 1 схематически показана структура микроконсоли. Мезоструктура будушей консоли формировалась методом фотолитографии и жидкостного травления. Золотые контакты толщиной 100 нм формировались методом термического напыления. После этого выполнялось селективное вытравливание AlAs из-под консоли в растворе HF. Во избежание залипания консоли сушка после травления и промывки деионизованной водой и ацетоном проводилась в системе критического высушивания СРД-13200 фирмы SPI путем замены ацетона на CO<sub>2</sub> и перехода за критическую точку СО2. Пьезоэлектрическим слоем является нелегированный слой GaAs. Нижним электродом является проводящий слой GaAs, а верх-

|   | Au – ведхний электрод |                          |  |  |  |  |
|---|-----------------------|--------------------------|--|--|--|--|
| Au  | i - GaAs пьез         | оэлектрический слой 1мкм |  |  |  |  |
| n+ - GaAs нижний электрод 1мкм            |                       |                          |  |  |  |  |
| AlAs – опорный<br>(жертвенный) слой 1 мкм |                       |                          |  |  |  |  |
| Подложка GaAs полуизолирующая             |                       |                          |  |  |  |  |

Рис. 1. Схема поперечного сечения структуры



Рис. 2. Изображение микроконсоли, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

ним — слой металла. При приложении к верхнему электроду отрицательного смещения в нелегированном *i*-слое GaAs создается высокая напряженность электрического поля, спадающая в проводящем слое GaAs. Ток при этом сохраняет малые значения вплоть до наступления пробоя. На рис. 2 показано изображение микроконсоли, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP.

## Расчет отклонения конца консоли при приложении постоянного электрического напряжения

Рассмотрим простейшую систему из двух жестко "склеенных" между собой одинаковых слоев GaAs (рис. 3). Верхний слой консоли после склейки деформируется за счет пьезоэффекта, в результате чего консоль изгибается. Представление о "склейке" использовано здесь для наглядности. Реальная эпитаксиальная система представляет собой эпитаксиальный кристалл. Верхний металлический контакт в нашем приближении — очень тонкий слой, не влияющий на деформацию GaAs.

Электрическое поле, приложенное к кристаллу GaAs, ведет к деформации кристалла, поскольку кристалл нецентросимметричный и обладает прямым и обратным пьезоэффектом. Обратный пьезоэффект описывается [4] уравнением

$$\varepsilon_{ik} = d_{iik} E_i, \tag{1}$$

где  $\varepsilon_{jk}$  — тензор деформации;  $d_{ijk}$  — тензор пьезоэлектрических модулей;  $E_i$  — вектор напряженности приложенного электрического поля, индексы ijk = 1, 2, 3.

В матричных обозначениях, с индексом m = 1, ..., 6, уравнение (1) записывают в виде:

$$\varepsilon_m = \mathbf{d}_{im} \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{i}},\tag{2}$$

где  $\varepsilon_m$  — коэффициенты, связанные с компонентами тензора деформации; **d**<sub>*im*</sub> — матрица пьезоэлектрических модулей, коэффициенты которой связаны с компонентами тензора пьезомодулей [4].

Вид матрицы **d** определяется симметрией кристалла. Для GaAs с точечной группой симметрии



Рис. 3. Система из двух "склеенных" пла стин толщиной h, изогнувшаяся до радиуса R в плоскости zg

4 3*m*-матрица в кристаллографических координатных осях имеет вид:

$$\left(\begin{array}{cccccccccc}
0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14}
\end{array}\right),$$
(3)

где единственный независимый коэффициент  $d_{14} = -2,69 \cdot 10^{-12} \text{ м/B} [5, 6, 7].$ 

Если электрическое поле с напряженностью E приложено вдоль оси z кристалла,  $E_i = (0, 0, E)$ , то из (2) имеем единственную ненулевую компоненту

$$\varepsilon_6 = d_{36}E_3 = d_{14}E_3$$

что приводит к тензору деформации следующего вида:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$
(4)

где

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_6 / 2 = d_{14} E / 2.$$
 (5)

Деформация — это чистый сдвиг, при котором меняется лишь угол между кристаллографическими осями *x* и *y* [4]. Если поворотом на 45° вокруг оси *z* перейти к диагональным осям

 $x' = (x - y)/\sqrt{2}$  — направление [110],  $y' = (x + y)/\sqrt{2}$  — направление [110],

то в новых осях деформация будет иметь характер "растяжение—сжатие". Действительно, матрица преобразования системы координат имеет вид

$$\mathbf{A}_{ij} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
 (6)

Преобразование тензора є<sub>іі</sub> к новым осям:

$$\varepsilon'_{ij} = \mathbf{A}_{ij} \mathbf{A}_{ij} \varepsilon_{ij}$$

приводит к виду:

$$\varepsilon_{ij}' = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{12} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$
(7)

что означает при отрицательном значении ε<sub>12</sub> — рас-

тяжение по направлению [110] и сжатие по [110].

Значение результирующего изгиба системы из двух слоев (см. рис. 3), один из которых деформирован, определяется условиями механического равновесия системы и граничными условиями.

Рассмотрим приближение, когда систему можно разделить на тонкие слои. В исходном состоянии перпендикулярные оси z и упругие напряжения  $\sigma_g$  по оси g, (x' или y') в каждом из слоев линейно зависят от упругой деформации  $\varepsilon_g$  в этом слое вдоль оси g:

$$\sigma_g = G\varepsilon_g, \tag{8}$$

где G — некоторая комбинация упругих модулей, которая зависит от характера деформации и которую мы не будем уточнять, так как значение G не войдет в окончательный результат. Отметим, что этот характер деформации отличается от деформации обычных биметаллических систем и гетероэпитаксиальных композиций тем, что знаки деформации (и знаки радиусов изгиба) различны в двух ортогональных направлениях.

За счет пьезоэффекта возникает начальное рассогласование периодов решетки двух слоев, что создает скачок упругих деформаций на границе:

$$\Delta \varepsilon(z=0) = \varepsilon_{12}.$$
 (9)

Считаем, что это значение не меняется при последующих изгибах, т. е. скачок упругих напряжений на границе равен

$$\Delta \sigma_{\varrho}(z=0) = G \varepsilon_{12} = G' d_{14} E/2.$$
(10)

Упругие напряжения в других сечениях по z (слоях) частично релаксируют за счет изгиба системы до механически равновесного состояния, когда выполняется баланс сил и моментов для двухслойной структуры в целом. Значение деформации с учетом изгиба легко записывается, если для каждого из двух слоев ввести положение  $z_0$  "нулевой плоскости", в которой упругие напряжения обращаются в ноль:  $\sigma_g(z_0) = 0$ . Тогда деформация меняется по закону ( $z - z_0$ )/R, где R — радиус изгиба, а следовательно, и напряжения в слое будут иметь распределение

$$\sigma_d(z) = G(z - z_0)/R.$$
 (11)

Прогибы под действием силы тяжести для микроконсоли не существенны, поэтому данная сила не учитывается.

Длинная консоль должна быть уравновешена в каждом из своих сечений. Возьмем сечение вдоль оси *z* на рис. 3. Если упругие напряжения распреде-

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 —



Рис. 4. Вид эпюры упругих напряжений в системе из двух одинаковых слоев

лены по z как  $\sigma(z)$ , то должен выполняться баланс сил и моментов [4]:

$$\int_{-h}^{h} \sigma_d(z) dz = 0; \qquad (12)$$

$$\int_{-h}^{h} \sigma_d(z) z dz = 0.$$
(13)

Результирующее распределение упругих напряжений вдоль оси *z* (эпюра напряжений) будет иметь вид, представленный на рис. 4. Две прямые имеют одинаковый наклон, поскольку радиус изгиба жестко связанных частей одинаков (из условий неразрывности).

Эпюра симметрична относительно точки начала координат, поскольку по физическому смыслу задачи смена знака деформации вместе со сменой местами двух слоев (см. рис. 3) приводит к тем же условиям задачи. Смена знака соответствует отражению относительно оси z, а смена местами слоев — отражению относительно оси g.

Такая форма эпюры обеспечивает автоматическое выполнение условий (12) баланса сил и требует баланса моментов (13) внутри каждого из слоев по отдельности. Это условие дает уравнение относительно положения нулевой плоскости:

$$G\int_{0}^{h} \frac{z-z_{0}}{R} z dz = 0, \qquad (14)$$



Рис. 5. К вычислению значения отклонения x конца консоли длиной L, изогнутой по радиусу R, при закрепленном конце A:  $x \approx L^2/2R$ 

откуда получаем  $z_0 = 2h/3$ , что и изображено на рис. 4. Скачок упругих напряжений на гетерогранице, половина от выражения (10), относящаяся к первому слою, определяет радиус изгиба из уравнения (14):

$$G(-2h/3)/R = Gd_{14}E/4,$$
  
 $R = -8h/(3d_{14}E).$  (15)

Поскольку в эксперименте измеряется не сам радиус изгиба консоли, а отклонение одного конца при закрепленном втором конце, выразим эту величину через длину консоли *L* и радиус изгиба *R* (рис. 5). Угол  $2\varphi = L/R$ , хорда  $AB = 2R\sin\varphi$ ,

$$x = AC = AR\sin\varphi = -2R\sin^2\varphi \approx$$
$$\approx -2R(L/2R)^2 = -L^2/2R.$$
 (16)

Величина *R* обычно считается положительной для выпуклой поверхности, как на рис. 5. Величина *х* при этом отрицательна — смещение вниз.

Подставляя радиус из (15) и, выразив напряженность E через приложенное напряжение и толщину слоя, E = U/h, получаем

$$x = 3UL^2 d_{14}/(16h^2).$$
(17)

Например, при U = 1 В, L = 100 мкм, h = 1 мкм,  $d_{14} = -2.69 \cdot 10^{-12}$  м/В получаем  $x \approx -5$  нм.

В расчете не учитывался верхний металлический контактный слой, который несколько изменяет уравнения равновесия. Вместе с другими использованными приближениями это делает полученное значение оценочным.

#### Экспериментальное исследование микроконсоли

Изменение пространственного положения микроконсоли регистрировалось с помощью оптической интерферометрической системы Talysurf CCI 2000 (интерферометр белого света). На электроды подавалось постоянное смещение значением до 18 В



Рис. 7. Одиночные профили микроконсоли, полученные вдоль линии на рис. 6 при различных напряжениях



Рис. 8. Экспериментально измеренное отклонение конца консоли в зависимости от приложенного напряжения

и проводилась съемка с восстановлением трехмерной поверхности. Характерный вид кадра интерферометра показан на рис. 6 (см. третью сторону обложки). На каждом кадре выбирался одиночный профиль, идущий вдоль консоли с одними и теми же координатами (штриховая линия на рис. 6, см. третью сторону обложки). Эти профили, соответствующие разным значениям напряжения, показаны на рис. 7. На рис. 8 приведена зависимость положения свободного конца микроконсоли от приложенного напряжения, отсчитанная от положения при нулевом смещении. Наклон этой зависимости составляет 3,5 нм/В, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом. Такое согласие дает основание считать микроустройство работоспособным, а его теоретическое описание в достаточной степени адекватным экспериментальной системе.

#### Заключение

Изготовлена пьезоэлектрическая биморфная микроконсоль из арсенида галлия, предназначенная для применения в качестве МЭМС-актюатора. Проведено теоретическое описание изгиба системы под действием постоянного электрического напряжения. Теоретически предсказанное смещение свободного конца микроконсоли составляет 3,5 нм/В. Детальное экспериментальное исследование изгиба полтвердило работоспособность данной микроструктуры и адекватность его теоретического описания. Рабочий диапазон смещений ограничивается полем пробоя арсенида галлия. Максимальное смещение конца консоли, полученное в ходе эксперимента, составляет 60 нм.

Данная конструкция может быть использована в качестве привода обратной связи для получения и поддержания контролируемого нанометрового зазора между электродами, что необходимо для реализации различных первичных МЭМС-сенсоров [10].

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 08-02-97022-р\_поволжье\_а.

#### Список литературы

1. Liu C. H., Barzilai A. M., Reynolds J. K. et al. Characterization of high-sensitivity micromachined tunneling accelerometer with micro-g resolution // J. of Microelectromech. System. N 7. 1998. P. 235.

2. Jeon S., Thundat T. Instant curvature measurement for microcantilever sensor // Appl. Phys. Lett. 2004. 85 (6). P. 1083–1084.

3. Ongkodjodjo A., Eng Hock Tay F., Akkipeddi R. Micromachined III–V multimorph actuators for MOEMS Applications — concept, design, and model // J. of MEMS. 2005. Vol. 14. N 5.

4. Най Дж. Физические свойства кристаллов: Пер. с англ. М.: Мир, 1967.

5. Adachi S. GaAs, AlAs and AlxGal-xAs: Material parameters for use in reseach and device applications // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 3. P. R1–R30.

6. Hjort K., Soderkvist J., Schweitz J. A. Gallium arsenide as a machanical material // J. Micromech. Microeng. 1994. V. 4. P. 1-13.

7. **Madelung O.** Semiconductors: Data Handbook. 3<sup>rd</sup> edition. New York.: Springer-Verlag, 2003. 691 p.

8. **Тхорик Ю. А., Хазан Л. С.** Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова Думка, 1983. 304 с.

9. Kumar P., Li L., Calhoun L., Bourdreaux P., DeVoe D. Fabrication of piezoelectric  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  microstructures // Sensors and Actuators A. 2004. N 115. P. 96–103.

10. Шашкин В. И., Востоков Н. В., Вопилкин Е. А., Климов А. Ю., Волгунов Д. Г., Рогов В. В., Лазарев С. Г. О возможных конструкциях датчиков туннельно-эмиссионных акселерометров // Микросистемная техника. 2003. № 5. С. 3—6. **Р. М. Образцов**, аспирант, Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону

## МАЛОГАБАРИТНЫЙ ВИБРАЦИОННЫЙ ГИРОСКОП С БАЛОЧНЫМ БИМОРФНЫМ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ИЗ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Рассмотрены особенности разработки, изготовления и настройки малогабаритных гироскопов вибрационного типа с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики.

**Ключевые слова:** гироскоп, пьезоэлектрическая керамика, биморф.

В настоящее время малогабаритные гироскопы уже нашли применение в фото-, видео- и офисной технике, в GPS-навигации, робототехнике, в средствах взаимодействия человека и электронного оборудования в различных интерактивных интеллектуальных системах, в авиастроении, в системах для стабилизации спутниковых антенн, а также в инерциальных системах низкого класса точности и многих других областях техники.

Дальнейшее снижение массогабаритных характеристик и улучшение их параметров стало возможным благодаря созданию миниатюрных вибрационных гироскопов с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики и с возможностью конструктивно-технологического исполнения для поверхностного монтажа. Сейчас такие гироскопы немногим уступают по точностным параметрам и стабильности характеристик гироскопам. изго-MEMS-технологии. товленным по при этом существенно выигрывая в себестоимости. Эти факторы делают данный гиродатчик привлекательным для областей, где не требуется высокая точность измерения угловых скоростей.

Вибрационный гироскоп с балочным биморфным чувствительным элементом (ЧЭ) из пьезоэлектрической керамики (рис. 1) конструктивно состоит из чувствительного элемента I, поддерживающих его конструкций, так называемых подвесов 2, основания 3, электрической схемы возбуждения/обработки 4 с подстроечными элементами 5, внешних электрических выводов 6 и крышки корпуса 7. Детектирование угловой скорости осуществляется за счет силы Кориолиса, действующей на вибрирующий чувствительный элемент. Ось чувствительности этого типа гироскопов совпадает с продольной осью X балки.

Чувствительный элемент представляет собой биморфную балку квадратного сечения из пьезокерамики, изготовляемую методом групповой распиловки биморфной пластины с электродами и встречной поляризацией. Эта операция также подразумевает разделение электрода, расположенного на одной из двух поверхностей балки, несквозным пропилом.



Рис. 1. Основные элементы миниатюрного балочного вибрационного гироскопа

Получившиеся два электрода на каждой балке — измерительные, а сплошной электрод на противоположной стороне — возбуждающий. При этом часть биморфной балки между каждым из измерительных электродов и возбуждающим электродом образует отдельный, так называемый, резонатор. Симметричность получившихся резонаторов, которую при разделении электродов необходимо соблюсти — 0,5...1 % от их ширины, для того чтобы при возбуждении такой биморфной балки в отсутствии угловой скорости сигналы с измерительных электродов были максимально близки как по амплитудам, так и по фазам. Выполнение этого условия позволяет при отсутствии угловой скорости получить сигнал на выходе гироскопа без искажений и без смешения относительно выходного сигнала при абсолютно идентичных резонаторах.

Однако, как показывает опыт, существующие технологические погрешности при распиловке, погрешности при монтаже чувствительного элемента, неоднородность электрофизических параметров пьезокерамики по объему балки не позволяют получить двух идентичных измерительных резонаторов. Отбраковка неудовлетворяющих по этому параметру чувствительных элементов приведет к очень низкому проценту выхода годных изделий — 5...10 %, что неприемлемо при массовом производстве и требуемой низкой стоимости малогабаритных вибрационных гироскопов с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики [1]. Поэтому чувствительные элементы после изготовления, монтажа на них подвесов и установки на основание гироскопа необходимо подвергать балансировке (настройке), увеличивая тем самым процент выхода годных изделий до 90...95 % без значительных затрат времени и ресурсов, что очень важно для организации массового производства.

Эта операция заключается в компенсации асимметрии чувствительного элемента путем создания пропила между узлами колебаний со стороны возбуждающего электрода, смещенного от центра чувствительного элемента в сторону одного из резонаторов. Разработанные автором технология и алгоритм настройки чувствительного элемента позволяют свести разность фаз сигналов с измерительных электродов к  $1-2^{\circ}$ , а амплитуды этих сигналов удается отрегулировать с точностью 3-5 % от номинальных.

Важным является и максимально близкое расположение собственных резонансных частот  $F_z$  и  $F_v$  вдоль оси возбуждения Z(см. рис. 1) и оси отклика Y, соответственно. Это условие выполняется подбором соотношения между шириной и высотой сечения биморфной балки. При этом должны учитываться характеристики пьезокерамического материала, тип соединения и металлизации биморфной пластины, глубина и ширина разделительного пропила, а также упругие свойства используемых подвесов. Совпадение собственных резонансных частот  $F_{z}$  и  $F_{y}$  такого чувствительного элемента гарантирует максимальную чувствительность гироскопа (рис. 2), однако полоса пропускания в этом случае будет минимальной [2]. Поэтому в зависимости от поставленной задачи находят оптимум между этими двумя параметрами гироскопа.

Повторяемость определенного расположения собственных резонансных частот вдоль оси Z и оси Y, так называемой разности частот, так же как и в случае разности фаз сигналов с измерительных электродов зависит от технологических погрешностей при распиловке биморфной пластины и погрешностей при монтаже чувствительного элемента. Поэтому для получения требуемой чувствительности и полосы пропускания гироскопа имеет смысл провести регулировку разности частот. Благодаря разработанной автором методике [1] это возможно, если при изготовлении биморфной балки задать соотношение между ее шириной и высотой с учетом параметров разделительного пропила таким, чтобы выполнялось условие  $F_y < F_z$ , не более чем на 2 %.

Регулировка разности собственных резонансных частот  $F_z$  и  $F_y$  проводится путем создания дополнительного пропила между узлами колебаний, симметричного относительно как продольной, так и поперечной оси балки со стороны возбуждающего электрода. Для получения требуемого результата необходимо варьировать длину, глубину и ширину этого дополнительного пропила. Эти действия приводят к понижению частоты  $F_z$ , обусловленному снижением жесткости чувствительного элемента в направлении оси возбуждения Z. При этом частота  $F_y$  практически не изменяется (рис. 3), это и позволяет проводить регулировку разности резонансных частот  $F_z$  и  $F_y$  до необходимого значения [1]. Из практического



Рис. 2. Экспериментально полученная зависимость чувствительности вибрационного гироскопа от разности собственных резонансных частот  $F_v - F_z$ 



Рис. 3. Расчетные зависимости  $F_z$  и  $F_y$  от длины регулировочного пропила шириной 100 мкм и глубиной 100 мкм для биморфной балки из пьезоэлектрической керамики размерами  $1 \times 1 \times 10$  мм

применения этого метода известно, что чем меньше собственные частоты чувствительного элемента, тем в меньшем диапазоне возможна регулировка, но тем точнее можно выдержать заданную разность частот.

Ввиду того, что чувствительность гиродатчика прямо пропорциональна добротности чувствительного элемента [2], выбирая тип соединения пластин биморфа, отдают предпочтение бесклеевому соединению, т. е. спеканию, так как в этом случае добротность биморфной балки значительно выше. При этом выигрыш имеет место и в процессе эксплуатации гироскопа во всем интервале рабочего диапазона температур, и в течение всего срока службы датчика.

Уменьшая длину биморфной балки, следует также уменьшать и ее сечение, поскольку более высокая чувствительность гироскопа наблюдается на низких частотах вибрации чувствительного элемента [3]. Пьезокерамический материал следует использовать с максимальными механической добротностью и планарным коэффициентом связи, поскольку в работе вибрационных гироскопов с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики используется первая мода колебаний. Высокий коэффициент связи необходим для более рационального преобразования электрической энергии в механические колебания балки при возбуждении и обратного преобразования под действием силы Кориолиса во время вращения гироскопа. Горячепрессованный пьезокерамический материал будет наиболее предпочтительным, так как он однороднее, добротнее и имеет более высокую плотность, а Кориолисова сила действует, как известно, на единицу массы чувствительного элемента.

Особую роль играют поддерживающие балку элементы — подвесы. Они закрепляются в узлах колебаний чувствительного элемента и являются неотъемлемой его частью. Конструкция подвесов должна обеспечивать максимальную свободу колебаниям биморфной балки как вдоль оси возбуждения Z, так и вдоль оси отклика Y. И в то же время подвесы должны предотвращать утечку вибрации на корпус гироскопа и быть устойчивыми к внешним механическим воздействиям. Эти требования выполняются, в первую очередь, конструктивным исполнением подвесов, а также подбором материала и способа их изготовления.

Таким образом, уже при изготовлении чувствительного элемента необходимо учитывать свойства подвесов, так как они оказывают влияние на собственные резонансные частоты биморфной балки. Следует отметить, что измерение каких-либо электрофизических параметров чувствительного элемента имеет смысл только после монтажа на него подвесов и закрепления всей этой колебательной системы на основании гироскопа.

Электрическая схема возбуждения/обработки при миниатюризации помещается в один кристалл, что позволяет значительно уменьшить монтажную площадь и освободить пространство для других компонентов, монтируемых на печатной плате, и представляет собой интегральную микросхему с несколькими регулировочными элементами для более гибкого и рационального ее применения. В этом случае микросхема применима как для чувствительных элементов (ЧЭ) разных размеров, так и для различного напряжения питания гироскопа. Из микросхемы должны быть вынесены элементы для коррекции температурной зависимости параметров биморфной пьезоэлектрической балки, уровня выходного сигнала в отсутствии угловой скорости, масштабного коэффициента.

Обязательными структурными блоками электрической схемы возбуждения/обработки (рис. 4) являются: сглаживающий фильтр 1 и стабилизатор 2 напряжения питания гироскопа, автогенератор 3, предварительные усилители выходного сигнала 4, автоматический регулятор уровня сигнала 5, демодулятор 6, оконечный усилитель выходного сигнала 7 с фильтром нижних частот 8. Также известны электрические схемы возбуждения/обработки с блоками для автоматической диагностики гироскопа [4], для имитации действия силы Кориолиса [5], с применением интегрированного в микросхему АЦП для математической обработки информационного сигнала [6] и др.

Электрическая схема должна содержать малошумящие компоненты, поскольку разностный сигнал с измерительных электродов во время вращения гироскопа равен 1...50 мкВ/град/с, в зависимости от свойств чувствительного элемента. Электрические схемы такого типа гироскопов имеют, как правило, низкое энергопотребление, что является в последнее время немаловажным, особенно притом, что представленный гироскоп предназначен для поверхностного монтажа.

Поскольку корпус такого миниатюрного гироскопа предназначен для поверхностного монтажа, то он имеет соответствующие электрические выводы, позволяющие осуществлять быстрый монтаж высо-



Рис. 4. Структурная схема электрической схемы возбуждения/обработки с чувствительным элементом

кой плотности упаковки с помощью автоматизированных устройств. Металлическая крышка, герметично соединенная с основанием гироскопа, является экранирующим элементом от внешних электромагнитных помех и защитой от влаги.

Использование пьезоэлектрической керамики для изготовления чувствительного элемента гироскопа обусловлено высоким коэффициентом преобразования энергии как в режиме прямого, так и обратного пьезоэффекта. Кроме того, в вибрационных гироскопах с балочным биморфным чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики этот же материал используется в качестве активной массы чувствительного элемента. К недостаткам таких гироскопов можно отнести нестабильность его параметров в интервале температур и во времени, связанную с температурной и временной нестабильностью пьезокерамики и колебательной системы в целом. Однако негативное влияние этих недостатков существенно уменьшается после искусственного старения в повышенной температуре балки в подвесах на основании гироскопа, а также применением новых, более стабильных материалов и компенсационными способами.

К преимуществам гироскопов с чувствительным элементом из пьезоэлектрической керамики необходимо отнести высокую активность пьезокерамического материала, повышенную устойчивость к внешним механическим воздействиям (вибрации, удары), низкое энергопотребление, массогабаритные характеристики, невысокую себестоимость датчика.

Представленный тип гироскопов может быть использован в автомобильных системах навигации, фото-, видео- и офисной технике, в робототехнике, в средствах взаимодействия человека и электронного оборудования в различных интерактивных интеллектуальных системах, компенсируя относительно невысокую точность измерения угловой скорости стоимостью и небольшими габаритными размерами.

Автор выражает благодарность за обсуждение результатов д-ру техн. наук, проф. Паничу А. Е. и канд. техн. наук Шахворостову Д. Ю.

#### Список литературы

1. Образцов Р. М., Шахворостов Д. Ю., Сафронов А. Я., Климашин В. М. Принципы алгоритма балансировки чувствительного элемента пьезоэлектрического вибрационного гироскопа // Научная мысль Кавказа. 2008. В печати.

2. Кучерков С. Г. Использование интегрирующих свойств вибрационного микромеханического гироскопа с резонансной настройкой для построения датчика угловой скорости компенсационного типа // Гироскопия и навигация. 2002. № 2. С. 12—18.

3. Кучерков С. Г., Шадрин Ю. В. К вопросу о выборе конструктивных параметров микромеханического кольцевого гироскопа вибрационного типа // Материалы III конференции молодых ученых "Навигация и управление движением". СПб.: Изд. ЦНИИ "Электроприбор", 2001. С. 94—101.

4. **Патент** "Device of automatic diagnostics for a vibrating gyroscope". JP3520821 B2 2001124563 A 29.10.1999. Авторы: Kumada Akira; others 02 (Murata Manufacturing Co).

Kumada Akira; others 02 (Murata Manufacturing Co). 5. Патент "Vibrating gyroscope". JP3191742B2 11101644 A 25.09.1997. Авторы: Mori Akira; Kumada Akira (Murata Manufacturing Co).

6. Патент "Sensor of angular speed". JP3664950 B2 2001356018 A 15.02.2000. Авторы: Fujimoto Katsumi; Okano Keiichi; Murohashi Koichi (Murata Manufacturing Co; Texas Instruments Japan).

## CONTENTS

**Despotuli A. L., Andreeva A. V.** *Prospects of Deep-Sub-Voltage Nanoelectronics and Related Technologies in Russia* ...... 2 The tendencies in nanoelectronics development are considered in a long term perspective. The conclusion made is that within the period after 2015 the deep-sub-voltage nanoelectronics (DSVN), i. e. integrated circuits (ICs) of ~  $10^{11}$ — $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> component density operating near the theoretical limit of energy consumption per 1 bit processing, will find wide application. The outstripping development of DSVN in Russia as a prospective national task and as an indispensable condition for a successful participation of the country in the global technological race is substantiated. The challenges of micron sized high-capacity capacitors for DSVN and technologies connected with DSVN are analyzed. It is shown that applications involving autonomous nano- and microsystems require storage devices with capacity density  $\delta_C > 50 \ \mu F/cm^2$  which cannot be achieved with traditional design capacitors. Theoretical estimates and experimental data on innovation impulse micron-sized supercapacitors on the base of advanced superionic conductors (nanoionic supercapacitors) with  $\delta_C > 100 \ \mu F/cm^2$  are presented. It is also shown that the lower time limit of nanoionic supercapacitors recharging would be ~  $10^{-7}$ s if the problem of thermal overheating of ICs with a component density of ~  $10^{12} \ cm^{-2}$  will not be solved. The potential world market of high-capacity sub-voltage storage devices is estimated.

Keywords: deep-sub-voltage nanoelectronics, nanoionic supercapacitors.

**Keywords:** bamboo-shaped nanotubes, growth of bamboo-shaped nanotubes, electrostatic and electron emission of bamboo-shaped nanotubes.

Keywords: nanostructures, temperature fields, elementary balances metod, mathematical models, thermal processes.

Keywords: compound semiconductors, super-high speed pin-photodiode, technological computer-aided design.

Possible technology ways to produce capacitor elements of ferroelectric random access memory (FeRAM) are consider: chemical solution deposition, physical vapour deposition, chemical vapour deposition, atomic layer deposition. Technology and material prospects of FeRAM are discussed.

Keywords: active dielectrics, ferroelectrics random access memory, lead zirconate titanate, chemical solution deposition, misted source chemical solution deposition, physical vapour deposition, chemical vapour deposition, atomic layer deposition, nanostructeres.

Belozubov E. M., Belozubova N. E. Thin-Film Capacitive MEMS Structures for Measurement of Electrode Temperature. .42 Design and producibility problems as concerns thin-film capacitive MEMS structures, which are capable to measure electrode temperature, are submitted. Practical realization of such MEMS structures in thin-film capacitive pressure transducers is presented. Such implementation makes it possible to reduce the dependence of steady-state and transient temperatures. Keywords: thin-film capacitive MEMS structures, temperature, vibration, lead, electrode temperature measurement.

Vopilkin E. A., Shashkin V. I., Drozdov Yu. N., Daniltsev V. M., Gusev S. A., Shuleshova I. Yu. A Bymorph GaAs Microbeam A design of a GaAs bymorph microbeam MEMS piezoelectric actuator is proposed. The calculation of the dependence of the beam deflection on the applied bias is carried out. A piezoelectric actuator consisting of a 2 µm thick microbeam with dimensions  $100 \times 15 \,\mu\text{m}$  is fabricated. The measured by the interferometer dependence of the beam deflection on the applied bias is in good agreement with the calculated one.

Keywords: bimorph, piezoelectric actuator, microbeam.

Obraztsov R. M. Small-Sized Vibrating Gyroscope with Beam-Type Bimorph Sensitive Element Made from Piezoelectric Developing, production and tuning features of small-sized vibrating gyroscope with beam-type bimorph sensitive element made from piezoelectric ceramics have researched.

Keywords: gyroscope, piezoelectric ceramics, bimorph.

#### 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@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

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

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор М. Г. Джавадян

Сдано в набор 19.08.2008. Подписано в печать 19.09.2008. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 6,86 Уч.-изд. л. 8,60. Заказ 1062. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 10, 2008 -