# 

#### ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕС КИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом р гий и информационных технологий Ро

#### Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

#### Редакционный совет:

Аристов В. В. Асеев А. Л. Волчихин В. И. Гапонов С. В. Захаревич В. Г. Каляев И. А. Квардаков В. В. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Нарайкин О. С. Никитов С. A. Сауров А. Н. Серебряников С. В. Сигов А. С. Стриханов М. Н. Чаплыгин Ю. А. Шахнов В. А. Шевченко В. Я.

#### Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. П. Астахов М. В. Быков В. А. Горнев Е. С. Градецкий В. Г. Гурович Б. А. 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 Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков С. П. Тодуа П. А. Шубарев В. А.

Отв. секретарь Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

и прикладной научно-техничес
уковолстве Отлеления нанотехноло
оссиискои академии наук

Издается с 1999 г.

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России и в систему Российского индекса научного цитирования

#### СОДЕРЖАНИЕ \_\_\_\_

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ

<b>Абрамов И. И., Баранов А. Л.</b> Моделирование металлических и полупровод- никовых одноэлектронных приборных структур с учетом пространственного квантования на островках	2
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ	
Козырев А. А., Горин Д. А., Кособудский И. Д., Микаелян Г. Т. Перспективы использования полимерных и нанокомпозитных материалов в твердотельной электронике	9
Слепцов В. В., Тянгинский А. Ю., Артюхов С. А., Церулев М. В. Определение концентрации металлов в наноструктурированных жидких средах лазерно- оптическим методом. Часть 1. Эмпирические формулы	24
Штенников В. Н. Влияние длины паяльного стержня на температуру контакт- ной пайки	29
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
<b>Лучинин В. В., Усикова М. А.</b> Процессы препарирования при реинжиниринге изделий микротехники	31
Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А. Тенденции развития инфракрасных детекторов с квантовыми точками	44
ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ	
Егоров В. В. Измерение сдвига в нано- и микроструктурированных средах	51

Егоров В	. В.	Из	мер	эен	ие	сд	вига	łВ	Н	анс	)-	И	МИ	кр	0C'	гру	KT	ypı	иp	ова	IHI	ны	X C	cpe	да	Х	•	•	51
Contents			•			•		•	•	•	•				•	•		•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (http://www.microsystems.ru) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2003 г. в разделе "ПОИСК СТАТЕЙ", а с 2004 г. — в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

•

- по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) •
  - - в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки: e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2010

## Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 621.382

И. И. Абрамов, д-р физ.-мат. наук, проф., А. Л. Баранов, аспирант, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь E-mail: nanodev@bsuir.edu.by

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОГО КВАНТОВАНИЯ НА ОСТРОВКАХ

Предложена модель одноэлектронных приборных структур, учитывающая эффект пространственного квантования на островках. Показано, что эффект может оказывать все более сильное влияние на вольтамперные характеристики приборов с ростом числа островков и прикладываемых к ним смещений, а также уменьшением температуры окружающей среды.

**Ключевые слова:** одноэлектронная приборная структура, пространственное квантование, физико-топологическая модель

#### Введение

Анализ показывает, что основными направлениями модификации моделей ортодоксальной теории одноэлектронных приборных структур являются следующие [1]:

- вывод соотношений для скоростей туннелирования (перехода) повышенной адекватности;
- учет разнообразных паразитных эффектов;
- включение в рассмотрение пространственного квантования.

С уменьшением размеров структур становится важным учет пространственного квантования. В литературе, однако, существует противоречивое мнение по этому вопросу. С одной стороны, оценки приводят к выводу [2, 3], что в большинстве случаев для металлических одноэлектронных структур достаточно использовать основное уравнение и не учитывать дискретность спектра электродов, включая островки. С другой стороны, экспериментальные исследования показывают, что даже для металлических одноэлектронных структур при малых размерах островков (единиц нанометров), предназначенных для функционирования при комнатных температурах, влияние дискретности уровней может быть все же важным [1].

В данной статье описана разработанная модель металлических и полупроводниковых одноэлектронных приборных структур, учитывающая пространственное квантование на островках, а также проиллюстрирована с ее использованием целесообразность учета данного эффекта при расчете вольтамперных характеристик (ВАХ) рассматриваемого типа приборов.

#### Модель

Основным недостатком традиционных моделей ортодоксальной теории является то, что они относятся к разновидности электрических моделей [1], а следовательно, согласующими с экспериментом параметрами в них являются емкости и сопротивления. Именно с этим, по-видимому, и можно связать отмеченный ранее вывод о достаточности использования моделей этой теории. В то же время при моделировании полупроводниковых приборов и элементов интегральных схем интенсивно применяются модели и другой разновидности — физико-топологические модели [4]. Исходные данные таких моделей — параметры материалов и конструкции приборов, что и является их основным достоинством. Для моделирования одноэлектронных приборных структур ряд моделей этой разновидности был предложен в работах [5-8]. Рассмотрим их модификацию на случай учета пространственного квантования на островках одноэлектронных структур.

Анализируемый прибор представляется в виде принципиальной структурной схемы одноэлектронных цепочек (см. рис. 1 из работы [8]). Для нахождения электростатического потенциала решается уравнение Пуассона в двухмерном случае:

$$\nabla \varepsilon \nabla \varphi(x, y) = -q_M, \tag{1}$$

где є — диэлектрическая проницаемость;  $\phi$  — электростатический потенциал; *x*, *y* — координаты;  $q_M$  — объемная плотность зарядов, включающая плотность носителей заряда  $q_t$ , участвующих непосредственно в туннелировании, и плотность фонового

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2010 –

заряда  $q_0$ . Заряд в диэлектрике не учитывается. При решении уравнения (1) используются численные методы, описанные в работах [5—8].

Для расчета ВАХ могут применяться либо метод Монте-Карло [8], либо основное уравнение (*master equation*) одноэлектроники [1—3], но записанное не для скоростей туннелирования, а непосредственно для токов через отдельные туннельные переходы. Для двух туннельных переходов оно имеет наименее громоздкий вид

$$q\partial\rho(n)/\partial t = (\vec{I}\,1(n-1) + \vec{I}\,2(n-1))\rho(n-1) + + (\vec{I}\,1(n+1) + \vec{I}\,2(n+1))\rho(n+1) - - (\vec{I}\,1(n) + \vec{I}\,1(n))\rho(n) - (\vec{I}\,2(n) + \vec{I}\,2(n))\rho(n), \quad (2)$$

где  $\rho(n)$  — вероятность нахождения *n* избыточных носителей на островке; *t* — время; *q* — заряд электрона;  $\vec{I}$  1,  $\vec{I}$  1 — парциальные токи через первый туннельный переход в прямом и обратном направлениях, которые изменяют заряд островка на значе-

ние единичного заряда;  $\vec{I}$  2,  $\vec{I}$  2 — токи через второй туннельный переход в прямом и обратном направлениях.

Парциальные токи вычисляют исходя из значений напряжений на туннельных переходах согласно формулам (1) и (2), приведенным в работе [8]. При этом учитываются не только результаты расчетов распределения электростатического потенциала в структуре, но и пространственное квантование на островках. Так, напряжения на туннельных переходах стока V1 и истока V2 одноэлектронных структур вычисляют по формулам

$$V1 = V1' - \gamma(E_r); \tag{3}$$

$$V2 = V2' - \gamma(E_r), \tag{4}$$

где V1', V2' — напряжения на переходах в случае неучета пространственного квантования;  $\gamma(E_r)$  — изменение напряжения на туннельном переходе за счет вариации текущего энергетического уровня, на который протуннелирует следующий носитель заряда, а именно:

$$\gamma(E_r) = (E_0 - E_r)/q, \tag{5}$$

где  $E_0$  — уровень энергии дна квантовой ямы;  $E_r$  — уровень энергии, на который протуннелирует следующий носитель заряда. Для расчета уровней энергии  $E_r$  необходимо решить стационарное уравнение Шредингера. В целях расширения возможностей исследования и повышения экономичности модели при решении уравнения Шредингера используют следующие приближения на островках структур: 1) бесконечно глубокой потенциальной ямы; 2) прямоугольной квантовой ямы конечной глубины; 3) параболической квантовой ямы. Наибольшей экономичностью характеризуется первая модификация модели, а наименьшей — третья. Так, при мо-

делировании структур с одним островком последняя модель требует приблизительно на 15 % больше машинного времени.

Сопротивления туннельных переходов истока и стока вычисляют исходя из вероятностей переноса носителей заряда через эти переходы [5].

Вероятность туннелирования находят с использованием квазиклассического приближения Вентцеля— Крамерса—Бриллюэна [5]:

$$\tau = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{0}^{d} \sqrt{2me\phi(x)} dx\right),\tag{6}$$

где d — ширина туннельного перехода; m — масса носителей заряда;  $\phi(x)$  — высота потенциального барьера над уровнем Ферми (функция расстояния x);  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ .

При этом высота потенциального барьера над уровнем Ферми пересчитывается аналогичным образом, как и напряжения в формулах (3) и (4), т. е. с учетом изменения  $\gamma(E_r)$ , определяемого из (5).

Программы, реализующие предложенную модель, были включены в систему моделирования наноэлектронных приборов NANODEV [9], предназначенную для персональных ЭВМ.

#### Результаты моделирования

Важным в разработанных моделях является представление одноэлектронной приборной структуры достаточно простой принципиальной структурной схемой [8]. Островки в этом случае задаются в виде прямоугольников. Наши расчеты и результаты сравнения с экспериментальными данными по ВАХ показывают, что это допустимо [8]. Ситуация, по-видимому, может меняться при исследовании других характеристик структур. В данных случаях форма островка (кластера, гранулы, квантовой точки и т. п.) может оказывать определенное влияние [10]. Однако, скорее всего, такое влияние будет наиболее критичным для одноостровковых структур. Кроме того, всегда следует помнить о возможном существенном усложнении расчетов в случае учета формы островка, которая в экспериментальных образцах, как правило, неизвестна (или известна приблизительно [10]) и может варьироваться с ростом числа островков.

В качестве первого примера рассчитывали ВАХ двухостровковой одноэлектронной структуры на основе Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Эту структуру моделировали в работе [12] без учета эффекта пространственного квантования. Размеры островков брали  $2 \times 2$  нм. На рис. 1 приведены результаты расчета ВАХ без учета (кривая *1*) и с учетом пространственного квантования (аппроксимация бесконечно глубокой потенциальной ямы, кривая *2*). Кривая *3* соответствует экспериментальным данным при температуре T = 4,2 К, приведенным в работе [11]. Так же как и в работе [12], при расчетах по предложенной модели решалось основное уравнение. Как следует из результатов моделирования, наиболее сильное влия-



Рис. 1. ВАХ структуры Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

кривая 1 — расчет без учета пространственного квантования; 2 — расчет с учетом пространственного квантования; 3 — экспериментальные данные работы [11]

ние пространственное квантование оказывает на ступени лестницы ВАХ с ростом прикладываемых напряжений. В целом же влияние данного эффекта для рассматриваемой двухостровковой структуры не очень сильное при небольших прикладываемых смещениях для указанных размеров островков, что согласуется с теоретическим выводом работ [2, 3].

Более важным становится учет пространственного квантования не только при уменьшении размеров островков, но и с ростом их числа. При этом лучше воспроизводится ход экспериментальных ВАХ.



Рис. 2. ВАХ структуры на основе Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

кривая 1 — расчет без учета пространственного квантования; 2 — расчет с учетом пространственного квантования; 3 — экспериментальные данные работы [13]

Так, на рис. 2 приведены результаты расчета ВАХ одноэлектронной структуры с 20 островками [13] при комнатной температуре. Островки представляли собой гранулы алюминия, самоорганизованные в пористом оксиде алюминия. Размеры островов брали равными  $20 \times 20$  нм, а расстояние между ними — 150 нм. Кривая 1 — результаты расчета без учета квантования; кривая 2 — с учетом квантования (аппроксимация бесконечно глубокой потенциальной ямы); кривая 3 — экспериментальные данные работы [13].

Результаты численного моделирования, приведенные на рис. 2, были получены с использованием метода Монте-Карло.

Важно заметить, что, несмотря на качественное совпадение вида рассчитанных ВАХ в случае учета и неучета пространственного квантования на островках, количественные различия по токам прибора могут быть значительными и достигать 30 % и более с ростом смещений (см. рис. 1 и 2).

Подобные результаты были получены для полупроводниковых одноэлектронных структур.

Таким образом, пространственное квантование может оказывать ощутимое влияние на ВАХ одноэлектронных приборных структур с ростом прикладываемых смещений и числа островков для их размеров, когда согласно оценкам [2, 3] этого происходить не должно было бы. В этих случаях, как свидетельствуют расчеты, начинает сказываться даже небольшое различие в значениях уровней энергии островков.

Рассмотрим, как влияет используемое приближение при решении уравнения Шредингера на результаты расчета ВАХ одноэлектронных приборных структур.

На рис. 3 приведены результаты расчетов сток-затворных ВАХ по предложенной модели одноэлектронного транзистора на Co/Ni/Co на подложке SiO<sub>2</sub> с размерами островка  $150 \times 20$  нм при напряжении на стоке 0,4 мВ при температуре 1,8 K, соответственно. Кривая 1 соответствует экспериментальным данным работы [14]; 2 — результаты расчета по разработанной модели (параболическая аппроксимация); 3 — расчеты в приближении бесконечно глубокой квантовой ямы.

Анализ результатов показывает, что, хотя параболическая аппроксимация в целом и обеспечивает лучшее согласование расчетов с экспериментом (более адекватная), однако, учитывая отмеченные большие затраты машинного времени, ее целесообразно применять с ростом смещений на затворе и уменьшением температуры. В противном случае имеет смысл использовать самую простую аппроксимацию бесконечно глубокой потенциальной ямы.

На рис. 4 приведены результаты расчетов стоковой характеристики одноэлектронного транзистора с одним островком 25 × 25 нм на Al/InAs/Al на подложке GaAs при температуре 40 мК и напряжении на затворе 1,4 В. Кривая *1* — расчет без учета пространственного квантования; 2 — экспериментальные данные работы [15]; 3 — расчет с учетом пространственного квантования (аппроксимация бесконечно глубокой потенциальной ямы). Как следует из результатов расчета, в данном случае учет пространственного квантования, даже по простейшей модели, приводит к существенному улучшению согласования с экспериментом. Это связано с двумя факторами: 1) большей важностью учета пространственного квантования в полупроводниковых одноэлектронных структурах по сравнению с металлическими; 2) очень низкой температурой.



Рис. 3. Сток-затворные ВАХ одноэлектронного транзистора:

кривая 1 — экспериментальные данные [14]; 2 — результаты моделирования (параболическая аппроксимация); 3 — результаты моделирования (бесконечно глубокая квантовая яма)



Рис. 4. ВАХ одноэлектронного транзистора:

кривая 1 — результаты моделирования без учета эффекта пространственного квантования; 2 — экспериментальные данные [15]; 3 — результаты моделирования (бесконечно глубокая квантовая яма)



Рис. 5. ВАХ одноэлектронного транзистора:

кривая I — экспериментальные данные [15]; 2 — результаты моделирования (прямоугольная квантовая яма); 3 — результаты моделирования (бесконечно глубокая квантовая яма); 4 — результаты моделирования (параболическая аппроксимация)

На рис. 5 приведены результаты расчетов стоковой характеристики этого же одноэлектронного транзистора, однако при напряжении на затворе 1,5 В. Кривая 1 — экспериментальные данные [15]; 2 — расчет по разработанной модели (аппроксимация прямоугольной ямы конечной глубины); 3 — расчет по разработанной модели (аппроксимация бесконечно глубокой потенциальной ямы); 4 — расчет по разработанной модели (параболическая аппроксимация). Видно, что наилучшие результаты при согласовании с экспериментом получены в приближении параболической квантовой ямы, т. е. и в случае полупроводниковой одноэлектронной структуры оно является наиболее адекватным.

#### Заключение

Разработана модель металлических и полупроводниковых одноэлектронных приборных структур, в которой учтен эффект пространственного квантования на островках. С ее использованием показано, что этот эффект может оказывать все более сильное влияние на ВАХ не только с уменьшением размеров островков, но и с ростом прикладываемых смещений и числа островков.

На примере расчета сток-затворных и стоковых ВАХ показана целесообразность учета эффекта пространственного квантования как для металлических, так и для полупроводниковых одноэлектронных транзисторов, даже с одним островком, при низких температурах. В результате сравнения с экспериментальными данными установлено, что наиболее адекватным при этом является приближение параболической квантовой ямы островка. Показано, что в некоторых случаях допустимо использовать более простую и более экономичную при расчете ВАХ аппроксимацию бесконечно глубокой потенциальной ямы островка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной комплексной программы научных исследований "Наноматериалы и нанотехнологии" Республики Беларусь.

#### Список литературы

1. Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. VI. Одноэлектронные структуры // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 7. С. 10—24.

2. Аверин Д. В., Коротков А. Н. Влияние дискретности энергетического спектра на коррелированное одноэлектронное туннелирование через мезоскопически малую металлическую гранулу // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 5. С. 1661—1673.

3. Averin D. V., Korotkov A. N. Correlated single-electron tunneling via mesoscopic metal particle: Effects of the energy quantization // J. of Low Temp. Phys. 1990. Vol. 80. N 3/4. P. 173–185.

4. Абрамов И. И. Лекции по моделированию элементов интегральных схем. Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2005. 152 с.

5. Абрамов И. И., Новик Е. Г. Численное моделирование металлических одноэлектронных транзисторов. Минск: Белпринт, 2000. 164 с.

Абрамов И. И., Новик Е. Г. Характеристики металлических одноэлектронных транзисторов на различных материалах // ФТП. 2000. Т. 34. № 8. С. 1014—1018.
 Абрамов И. И., Новик Е. Г. Учет фонового заряда на

 Абрамов И. И., Новик Е. Г. Учет фонового заряда на "островке" при моделировании одноэлектронных транзисторов // ФТП. 2001. Т. 35. № 4. С. 489—493.
 8. Абрамов И. И., Игнатенко С. А., Новик Е. Г. Модель

 8. Абрамов И. И., Игнатенко С. А., Новик Е. Г. Модель многоостровковых одноэлектронных цепочек на основе метода Монте-Карло // ФТП. 2003. Т. 37. № 5. С. 583—587.
 9. Абрамов И. И., Гончаренко И. А., Игнатенко С. А.,

9. Абрамов И. И., Гончаренко И. А., Игнатенко С. А., Королев А. В., Новик Е. Г., Рогачев А. И. Система моделирования наноэлектронных приборов — NANODEV // Микроэлектроника. 2003. Т. 32. № 2. С. 124—133.

10. Погосов В. В. Введение в физику зарядовых и размерных элементов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 326 с.

11. Bar-Sadeh E., Goldstein Y., Zhang C., Deng H., Abeles B., Millo O. Single-electron tunneling effects in granular metal films // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 12. P. 8961–8964.

12. Абрамов И. И., Игнатенко С. А., Новик Е. Г. Влияние параметров конструкции и материалов на вольтамперные характеристики двухостровковых одноэлектронных структур // ФТП. 2002. Т. 36. № 10. С. 1272—1277. 13. Kimura Y., Itoh K., Yamaguchi R.-T., Ishibashi K.-I.,

13. Kimura Y., Itoh K., Yamaguchi R.-T., Ishibashi K.-I., Itaya K., Niwano M. Room-temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. N 9. P. 093119-1–3.

14. Liu R. S., Pettersson H., Michalak L., Canali C. M., Suyatin D., Samuelson L. Large magnetoresistance in Co/Ni/Co ferromagnetic single electron transistors // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. N 9. P. 123111-1–3.

15. Shibata K., Buizert C., Oiwa A., Hirakawa K., Tarucha S. Lateral electron tunneling through single self-assembled InAs quantum dots coupled to superconducting nanogap electrodes // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. N 10. P. 112102-1—3.

#### УДК 537.226.33

**С. В. Павлов**, канд. физ.-мат. наук, доц., Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова E-mail: swcusp@mail.ru

#### МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКОЙ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НА ПОДЛОЖКЕ

Рассмотрена феноменологическая модель фазовых переходов в тонких пленках сегнетоэлектриков с учетом пространственной неоднородности поляризации и неоднородности деформации, а также пьезоэлектрических и электрострикционных взаимодействий пленки с подложкой. Получены теоретические температурные зависимости спонтанной поляризации, поляризационного профиля и теплоемкости в пленке, а также зависимость температуры фазового перехода от толщины пленки на подложке. Показано, что теоретические зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами для тонких пленок титаната бария на подложке из оксида магния.

**Ключевые слова:** феноменологическая модель, тонкая пленка, спонтанная поляризация, теплоемкость, титанат бария При исследовании физических свойств эпитаксиальных пленок сегнетоэлектриков на подложке возникают эффекты, отличные не только от свойств объемных образцов, но и от свойств тонких поликристаллических пленок, а также пленок со свободными поверхностями. Одна из причин такого явления — различие коэффициентов теплового расширения материалов пленки и подложки. Следствием этого является возникновение электрических полей и неоднородных механических напряжений в пленке за счет пьезоэлектрического и электрострикционного эффектов.

Для теоретического описания такого поведения необходимо рассматривать феноменологическую модель фазовых переходов в тонких пленках сегнетоэлектриков с учетом не только пространственной неоднородности поляризации, но и неоднородности деформации в пленке, а также пьезоэлектрических и электрострикционных взаимодействий пленки с подложкой.

Термодинамический потенциал тонкой пленки на основе классической феноменологической теории фазовых переходов в пленках [1] состоит из двух слагаемых — термодинамического функционала в пленке  $\Phi_{\Pi\Pi}$  и свободной энергии поверхностей  $\Phi_{\Pi\OmegaB}$ :

$$\Phi = \Phi_{\Pi\Pi} + \Phi_{\Pi OB}.$$

Будем считать, что ось *Z* направлена перпендикулярно плоскости пленки, а плоскость *XOY* проходит через центр пленки.

Тогда функционал  $\Phi_{nn}$  с учетом не только неоднородного распределения спонтанной поляризации, но и неоднородной деформации имеет вид:

$$\Phi_{\Pi\Pi} = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} \left[ \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{\kappa_1}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 + \frac{c}{2} u^2 - euP - QuP^2 + \frac{\kappa_2}{2} \left( \frac{du}{dz} \right)^2 - EP \right] dz,$$

где P — спонтанная поляризация; u — деформация; l — толщина пленки;  $a, b, \kappa_i, c$  —феноменологические коэффициенты, причем  $a = a'(T - T_c), a' > 0$ ,  $\kappa_i > 0$  и b > 0 (i = 1, 2); e — пьезокоэффициент; Q коэффициент электрострикции; T — абсолютная температура;  $T_c$  — температура фазового перехода в объемном образце; E — напряженность внутреннего и деполяризующего полей.

Поверхностная энергия  $\Phi_{\text{пов}}$  пленки

$$\Phi_{\text{пов}} = \Psi_1 + \Psi_2.$$

Здесь  $\Psi_1$  — энергия свободной поверхности, имеющая вид

$$\Psi_1 = \frac{\kappa_1}{2} \,\delta_1^{-1} \,P_+^2 + \frac{\kappa_2}{2} \,\delta_2^{-1} \,u_+^2$$

где  $\delta_1^{-1}$  и  $\delta_2^{-1}$  — значения обратных экстраполяционных длин спонтанной поляризации и деформации соответственно,  $P_+ = P\left(+\frac{l}{2}\right)$ ,  $u_+ = u\left(+\frac{l}{2}\right)$  — значения спонтанной поляризации и деформации на свободной границе.

Второе слагаемое  $\Psi_2$  — энергия поверхности, соприкасающейся с подложкой, поэтому здесь необходим учет электромеханических взаимодействий пленки с подложкой. Тогда

$$\Psi_{2} = \frac{\kappa_{1}}{2} \delta_{1}^{-1} P_{-}^{2} + \frac{\kappa_{2}}{2} \delta_{2}^{-1} u_{-}^{2} - eu_{-}P_{-} - Qu_{-}P_{-}^{2} =$$

$$= \left(\frac{\kappa_{1}}{2} \delta_{1}^{-1} - Qu_{-}\right) P_{-}^{2} + \frac{\kappa_{2}}{2} \delta_{2}^{-1} u_{-}^{2} - eu_{-}P_{-} =$$

$$= \frac{\kappa_{1}}{2} \delta_{3}^{-1} P_{-}^{2} + \frac{\kappa_{2}}{2} \delta_{2}^{-1} u_{-}^{2} - eu_{-}P_{-},$$

где 
$$\delta_3^{-1} = \frac{\kappa_1}{2} \delta_1^{-1} - Qu_-; P_- = P\left(-\frac{l}{2}\right); u_- = u\left(-\frac{l}{2}\right) - u_-$$

значения спонтанной поляризации и деформации на границе соприкосновения пленки с подложкой.

Таким образом, термодинамический потенциал тонкой сегнетоэлектрической пленки с учетом неоднородных граничных условий имеет вид

$$\Phi = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} \left[ \frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{\kappa_1}{2} \left( \frac{dP}{dz} \right)^2 + \frac{c}{2} u^2 - euP - QuP^2 + \frac{\kappa_2}{2} \left( \frac{du}{dz} \right)^2 - EP \right] dz + \frac{\kappa_1}{2} \delta_1^{-1} P_+^2 + \frac{\kappa_2}{2} \delta_2^{-1} u_+^2 + \frac{\kappa_1}{2} \delta_3^{-1} P_-^2 + \frac{\kappa_2}{2} \delta_2^{-1} u_-^2 - eu_-P_-.$$
(1)

Заметим, что экстраполяционные длины спонтанной поляризации на поверхностях тонкой пленки неодинаковые, вследствие наличия электрострикционного эффекта, что должно приводить к несимметричности поляризационного профиля.

Минимизация функционала (1) приводит к системе дифференциальных уравнений Эйлера—Лагранжа:

$$\kappa_{1} \frac{d^{2} P}{dz^{2}} = aP + bP^{3} - eu - 2QuP - E =$$

$$= a'P + bP^{3} - eu - E,$$

$$\kappa_{2} \frac{d^{2} u}{dz^{2}} = cu - eP - QP^{2},$$
(2)

с четырьмя граничными условиями:

$$\kappa_{1} \frac{dP_{+}}{dz} + \kappa_{1} \delta_{1}^{-1} P_{+} = E_{+};$$
  

$$\kappa_{1} \frac{dP_{-}}{dz} - \kappa_{1} \delta_{3}^{-1} P_{-} = -eu_{-} - 2Qu_{-}P_{-} - E_{-};$$
  

$$\kappa_{2} \frac{du_{+}}{dz} + \kappa_{2} \delta_{2}^{-1} u_{+} = 0;$$
  

$$\kappa_{2} \frac{du_{-}}{dz} - \kappa_{2} \delta_{2}^{-1} u_{-} = -eP_{-} - QP_{-}^{2},$$

где a' = a - 2Qu. Перенормировка коэффициента при  $P^2$  свидетельствует о сдвиге температуры фазового перехода, обусловленного наличием в пленке внутренних механических напряжений.

Система (2) представляет собой систему двух нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с граничными условиями третьего рода. Даже линеаризация этой системы не позволяет ввиду громоздкости получаемых значений записать выражения для *P* и *u*. Поэтому систему (2) решали численными методами. При расчетах использовали как значения коэффициентов объемного образца титаната бария, так и подгоночные параметры.

На рис. 1 представлен результат расчета поляризационного профиля в тонкой пленке. Несимметричность профиля, как отмечалось выше, обусловлена влиянием подложки, которое в модели учитывалось неоднородными граничными условиями.

Теоретическая температурная зависимость спонтанной поляризации, рассчитанная из модели (1), приведена на рис. 2 (сплошная кривая) на этом же рисунке представлены экспериментальные результаты спонтанной поляризации, полученные в работе [2] для тонких эпитаксиальных пленок титаната бария на подложке из оксида магния. Как видно из рис. 2, теория удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Интересен экспериментальный результат зависимости температуры фазового перехода от толщины



Рис. 1. Теоретический поляризационный профиль в тонкой пленке, рассчитанный из модели (1)



Рис. 2. Теоретическая температурная зависимость спонтанной поляризации в пленках ВаТіО<sub>3</sub>, (сплошная кривая) и экспериментальные данные работы [2]



Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода от толщины пленки (сплошная линия — теория, квадраты — эксперимент [2])



Рис. 4. Сопоставление экспериментальных данных работы [2] и теоретической температурной зависимости (сплошная линия) теплоемкости в тонких пленках титаната бария

тонких пленок, полученных в работе [2]. С уменьшением толщины тонкой пленки температура фазового перехода растет. В рамках данной модели такой результат является следствием влияния подложки, т. е. не только неоднородности спонтанной поляризации по толщине пленки, но и неоднородности деформации в пленке. На рис. 3 приведена теоретическая зависимость температуры фазового перехода от толщины. Квадратами на рисунке обозначены результаты эксперимента из работы [2].

Теоретическая температурная зависимость теплоемкости, представленная на рис. 4, была также непосредственно сопоставлена с экспериментальными зависимостями теплоемкости, полученными авторами работы [2]. На рис. 4 точками обозначены экспериментальные данные по теплоемкости в пленках титаната бария BaTiO<sub>3</sub> на подложке из оксида маг-

ния MgO. Сплошная линия на этом рисунке — теоретическая зависимость теплоемкости, рассчитанная в рамках модели (1). Здесь также видно хорошее качественное соответствие теории и эксперимента.

Таким образом, с большой степенью достоверности можно утверждать, что сегнетоэлектрические свойства тонких эпитаксиальных пленок титаната бария во многом определяются влиянием материала подложки. Пленка на подложке не только имеет неоднородность поляризации по толщине, но и неоднородность деформации. Немаловажную роль при этом играет электромеханическое взаимодействие пленки с подложкой, которое во многом определяет электрические и тепловые свойства тонких сегнетоэлектрических пленок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16873, 06-02-16664).

#### Список литературы

1. Каганов М. И., Омельянчук А. Н. К феноменологической теории фазового перехода тонкой ферромагнитной пластины // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 10. С. 1680—1685.

2. Давитадзе С. Т., Струков Б. А., Высоцкий Д. В. и др. Фазовый переход в сегнетоэлектрических эпитаксиальных тонких пленках по данным тепловых измерений // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2206—2209.

## Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 544.023-023.57

**А. А. Козырев**<sup>1, 2</sup>, аспирант, инж., e-mail: equilibriummm@yandex.ru,

**Д. А. Горин<sup>3</sup>**, канд. хим. наук, доц., e-mail: gorinda@mail.ru,

**И. Д. Кособудский**<sup>1</sup>, д-р хим. наук, проф., e-mail: idk\_2001@rambler.ru,

**Г. Т. Микаелян**<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, ген. директор, e-mail: gmt@mail333.com

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет

<sup>2</sup> ОАО "ИПП "Инжект", г. Саратов

<sup>3</sup> Саратовский государственный университет

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Рассматривается применение наноструктурированных материалов в твердотельной оптоэлектронике. Показана возможность использования полимерной матрицы для создания активной среды как в лазере на красителях, так и в других оптических лазерных элементах, например, для формирования покрытий с заданными оптическими параметрами, которые могут быть использованы для разработки и изготовления зеркал с заданным коэффициентом отражения, оптических фильтров и т. д. Приведены примеры использования полиимида в качестве пассивирующего и герметизирующего покрытия для полупроводников  $A^{III}B^V$  в сравнении с халькогенидной пассивацией, а также показана возможность создания многослойных покрытий, сформированных на основе различных комбинаций пассивирующих и изолирующих слоев. Представлены результаты, демонстрирующие перспективы использования нанокомпозитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки в качестве эффективных теплоотводов.

**Ключевые слова:** халькогенидная и полиимидная пассивация, углеродные нанотрубки, полимерные матрицы, лазеры, нанокомпозиты

#### Введение

В настоящее время достигнуты рекордно высокие плотности мощности на полупроводниковых лазерных диодах, достигающие 40 МВт/см<sup>2</sup>. КПД при этом составляет до 66 % [1]. Однако сложность дальнейшего повышения рабочей мощности таких лазеров связана с проблемой катастрофической оптической деградацией зеркал и проблемой роста рабочей температуры лазерного кристалла. Сегодняшний уровень развития нанотехнологии позволяет рассмотреть перспективу использования наноструктурированных материалов в качестве оптических покрытий вместо используемых в настоящее время диэлектрических неорганических материалов, а также в качестве материалов с высокой теплопроводностью, выполняющих роль теплоотвода. В последние годы интерес к нанокомпозитным материалам постоянно растет, благодаря их уникальным механическим свойствам, устойчивости к ультрафиолетовому излучению [2], барьерным характеристикам мембран и покрытий, изготовленных на их основе [3], а также повышенной тепловой и электрической проводимости [4—6]. Нанокомпозитные материалы на основе полимеров могут найти применение как в производстве органических светоизлучающих диодов (OLEDs), так и в производстве лазеров с длиной волны, лежащей в видимом диапазоне. Это может не только улучшить параметры этих приборов, но и уменьшить их стоимость и упростить технологию производства.

Одним из применений нанокомпозитов на основе полимерной матрицы является создание полимерных активных сред лазеров на красителях. Многие сопряженные полимеры способны излучать свет: это может быть излучение, возникающее в результате оптической накачки или при воздействии электрического поля. Последний подход очень перспективен для создания квартирных панельных дисплеев технология, в которой цветные дисплеи могут быть изготовлены с использованием дешевого и удобного спрей-метода. Есть несколько причин, по которым нанокомпозитные материалы на основе полимеров могут быть привлекательными для создания лазерных активных сред. Во-первых, существует класс полимеров, излучение которых может быть с любой длиной волны из видимой области спектра, что дает возможность изготовления перестраиваемых лазеров. Во-вторых, они имеют очень большой коэффициент поглощения (~ $10^5$  см<sup>-1</sup>) [7], что создает возможность их использования для создания оптоэлектронных систем. Нанокомпозиты сочетают в себе особые преимущества применительно к генерации когерентного излучения с основными достоинствами полимеров, такими как широкая возможность подстройки параметров прибора посредством изменения структуры, простота изготовления и возможность работы с гибкими подложками.

Еще одна область применения нанокомпозитных материалов — это создание зеркал с высоким коэффициентом отражения и оптических фильтров, широко используемых в производстве лазеров и в промышленности, которые в настоящее время изготавливают из неорганических материалов. Методы их формирования основаны на вакуумном напылении. В случае вакуумного осаждения оптическая толщина каждого слоя многослойного покрытия (стека) для достижения высокого отражения должна совпадать с четвертью длины волны излучения лазера. В статье [8] используют органические материалы, комбинируя их с неорганическими. В этом случае высокое отношение высокого и низкого показателей преломления приводит к отражению в более чем 90 % при малом числе слоев в стеке, хотя методы формирования все еще основаны на трудоемком и дорогостоящем методе вакуумного осаждения.

Вместе с тем, полимерные мультислойные пленки могут быть сформированы с использованием различных методов, например метода полиионной сборки [9] и центрифугирования [10]. Такие методы позволяют формировать периодичные структуры, в которых чередуются слои с высоким и низким значением показателя преломления. Центрифугирование — это простейший и дешевый метод получения полимерных тонких пленок. Авторы статьи [11] первыми сформировали мультислойное зеркало, используя полистирен и поливиниловый спирт, и получили стек из 170 слоев для того, чтобы достигнуть высокого отражения. Близкие по значению показатели преломления используемых полимерных материалов делают необходимым нанесение большого числа слоев, поэтому актуальной задачей является получение нанокомпозитных материалов с большой разницей в показателях преломления, устойчивых при этом к мощному лазерному излучению.

Устойчивость к лазерному воздействию в большинстве практически важных случаев сводится к обеспечению высокой термической устойчивости полимерной матрицы. К полимерам, имеющим максимальную термостабильность (до 560 °C) и высокую механическую прочность, относится класс полиимидов. Эти свойства позволяют использовать их в качестве герметизирующих и пассивирующих покрытий, поэтому в представленном обзоре будет рассмотрено применение нанокомпозитных материалов в качестве пассиваторов. Полупроводниковые приборы часто необходимо защищать от воздействия внешней среды, поскольку поверхность большинства полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> характеризуется высокой плотностью поверхностных состояний в запрещенной зоне, что приводит к жесткому закреплению уровня Ферми. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов в технологии активно развивается направление, называемое "пассивацией", в рамках которого разрабатываются различные способы обработки поверхности, связанные с нанесением на нее соответствующих покрытий.

Использование пассивации позволяет, с одной стороны, существенно уменьшить плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне, снизить скорость поверхностной рекомбинации и за счет этого улучшить рабочую мощность лазера, а с другой стороны, существенно замедлить процессы окисления поверхности полупроводника в атмосфере и различных окислительных средах, что приводит к повышению порога катастрофической деградации зеркальных граней лазерного кристалла [12].

Одна из причин деградации полупроводникового лазера — это нагрев лазерного кристалла вследствие высокого тепловыделения, с которым борются с помощью эффективных теплоотводов, поэтому актуальна задача получения нанокомпозитного материала с высокой теплопроводностью. В качестве одного из перспективных наполнителей полимерной матрицы рассматриваются углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря их хорошей электро- и теплопроводности, а также высокой химической, термической и механической стабильности. Таким образом, в данном обзоре рассматриваются современное состояние методов создания нанокомпозитных материалов и исследования их физических свойств, а также возможности их применения в твердотельной оптоэлектронике.

## 1. Применение полимерных матриц в лазерных оптических элементах (зеркала резонатора, пассивные затворы и т. д.)

Прозрачные в видимой и инфракрасной областях спектра полимерные материалы давно привлекают внимание исследователей [2, 13-14]. Такие структуры на основе полимеров находят применение при создании твердотельных пассивных лазерных затворов [15] и лазеров с перестраиваемой частотой на красителях [13, 16], однако широкому развитию лазеров на основе полимерных элементов препятствует низкая лучевая прочность матриц из полистирола, полиметилметакрилата, поливинилового спирта и эпоксидных полимеров. Отверждение матриц полиметилметакрилата осуществляется методом радикальной полимеризации [13]. Целенаправленные исследования, выполненные в работе [2] по выяснению механизма лазерного разрушения полимерных матриц, позволили сделать вывод о необходимости использования эластичных материалов, которые имеют значительные упругие деформации в широком интервале рабочих температур. Использование полиуретанакрилатных матриц [17, 18], эластичные свойства которых сохраняются даже в отсутствии пластифицирующих добавок, позволило существенно повысить лучевую прочность лазерных элементов. Такие элементы могут работать с высокими импульсными нагрузками без применения пластифицирующих добавок к полимеру. В работе [15] для изготовления пассивного лазерного затвора (ПЛЗ) выбрана многокомпонентная уретановая полимерная композиция, представляющая собой сетчатый эластомер — непрерывное трехмерное образование, в котором все составляющие молекулы связаны химическими связями различной природы. Порог одноимпульсного разрушения I<sub>d</sub> при длительности импульса  $\tau_i \approx 12$  нс превышал 1200 MBT/см<sup>2</sup>  $(E_d \ge 10 \text{ Дж/см}^2)$ , что примерно в 1,5 и 3 раза выше  $I_d$  полиуретанакрилата и полиметилметакрилата соответственно. Такая лучевая прочность обусловлена высокоэластичными свойствами полиуретановой матрицы.

## 1.1. Создание полимерных активных сред лазеров на красителях

Улучшение свойств полимерных лазеров связано с решающим достижением в этой области — введением низкомолекулярных добавок в полимерную матрицу, которые не только улучшили стойкость самой матрицы к мощному лазерному излучению, но и значительно повысили стабильность и фотостойкость красителя в ней. В работе [16] создан лазер на красителях ксантенового ряда, внедренных в матрицу модифицированного полиметилметакрилата (МПММА), КПД которого достигал 52 %, а ресурс (число импульсов стабильной работы при фиксированном положении области возбуждения) при плотности накачки ~1 Дж/см<sup>2</sup> составлял более 10<sup>4</sup> импульсов.

Полиуретан также широко используется для создания лазеров на красителях, поскольку его отверждение осуществляется по реакции поликонденсации. Однако в отличие от эпоксидных полимеров она протекает в мягких условиях при комнатной температуре в нейтральной среде, поэтому в такую среду без разложения (полного или даже частичного) на стадии полимеризации можно вводить красители любых классов. Авторам работы [13] удалось ввести в него полиметиновые красители, тогда как эти красители на стадии полимеризации полиметилметакрилата разлагаются практически полностью, а в процессе получения полиуретанакрилата претерпевают распад на ~80 % [17]. Порог одноимпульсного разрушения для полимерной матрицы из полиуретана при длительности тестируемого импульса 15 нс и диаметре зоны облучения 200 мкм составил ≥15 Дж/см<sup>2</sup>, что в 1,5 раз превышает таковой для полиуретанакрилата [18] в тех же условиях. Лазеры с использованием активных сред на основе полиуретановой матрицы имеют большой потенциал для повышения их стабильной работы вследствие увеличения фотохимических, ресурсных и генерационных характеристик.

Наряду с термопластичными полимерами, такими как полиметилметакрилат и полистирол, перспективными твердотельными активными средами для перестраиваемых лазеров являются также термоактивные полимеры, активированные красителями, к которым относятся эпоксидные полимеры [15, 19]. Это обусловлено наличием определенных преимуществ применяемых термореактивных полимеров по сравнению с термопластичными полимерами, что выражается в повышенном значении модуля упругости, твердости и большей теплостойкости. Причем последняя характеристика определяет более широкий температурный диапазон применения активных сред на основе термореактивных полимеров. Увеличению этого диапазона способствует более низкий температурный коэффициент показателя преломления эпоксидных полимеров по сравнению с полиметилметакрилатом. Термореактивные полимеры, активированные красителем, рассматриваются для применения в лазерах большой мощности [20]. В работе [19] эпоксидные полимеры были получены отверждением смеси эпоксидных олигомеров (дианового и алифатического) элементоорганическим отвердителем, триазинсодержащие полимеры — отверждением композиции. содержащей ароматический лифункциональный мономер и эпоксидные олигомеры. Триазинсодержашие полимеры. применяемые в качестве матриц высокопрочных композитов. характеризуются высокой теплостойкостью. что обусловлено наличием в их химической структуре жестких, термически устойчивых фрагментов строения [19], показанных на рис. 1.

Данная структура дает возможность получать оптически прозрачные полимеры с высокими физикомеханическими характеристиками и повышенной теплостойкостью. В качестве критерия теплостойкости принимается температура стеклования [21], существенно (на 100—200 К) превосходящая данный параметр у эпоксидных полимеров. Активные среды на основе триазинсодержащих полимеров, полученные авторами работы [19], характеризовались более



Рис. 1. Схема образования фрагментов химической структуры триазинсодержащих полимеров [19]

широким температурным диапазоном эксплуатации и высокой лучевой стойкостью по сравнению с активными средами на основе эпоксидных полимеров.

## 1.2. Отражающие покрытия и оптические фильтры на основе нанокомпозитов

Полимерные нанокомпозитные тонкие пленки нашли применение в роли отражающих покрытий для органических подложек в инфракрасной области [22]. Неорганические материалы, наносимые осаждением из газовой фазы, на полимерных подложках оказываются сильно подверженными влиянию деформаций и растрескиваются. Однако для нанокомпозитных тонких пленок необходимо большее число слоев для получения высокого коэффициента отражения, чем для неорганических, потому что соотношение показателей преломления у органических связующих компонентов, используемых в системе, обычно меньше.

На рис. 2,  $\delta$  изображены зависимости коэффициента отражения зеркал с различным числом слоев ZnS и криолита от  $\lambda$ . Из рисунка видно, что с ростом числа слоев область высокого отражения сужается,





Рис. 3. Стек Брега, сформированный из слоев с высоким показателем преломления, содержащих наночастицы:

a - Ag (4 нм в диаметре, 5 % от объема);  $\delta - Ag$  (4 нм в диаметре, 19 % от объема) и слоев с низким показателем преломления без наночастиц. Каждый слой, содержащий наночастицы, состоит из 24 бислоев РАН/РАА, собранных при рН 3,0, и имеет толщину 120 ± 4 нм (*a*), 148 ± 9 нм ( $\delta$ ), в то время как каждый слой, свободный от наночастиц, состоит из 77 бислоев РАН/РSS, нанесенных при рН 3.0, и имеет толщину137 ± 6 нм (*a*) и 169 ± 7 нм ( $\delta$ ) [25]

вершина ее становится все более плоской и приобретает вид плато, а значение коэффициента отражения в области плато возрастает. Ширина области высокого отражения зависит от разности коэффициентов преломления использованных слоев. На рис. 2, *а* изображены кривые коэффициента отражения зеркал с различным числом слоев поливинилкарбозола (n = 1,683) и ацетата целлюлозы (n = 1,475). Как видно, при уменьшении разности между показате-

лями преломления материалов число слоев для достижения высокого отражения резко возрастает. В ряде работ была показана возможность управления показателем преломления нанокомпозитного материала путем варьирования в нем числа слоев, содержащих наночастицы. Так, в работе [23, 24] были получены нанокомпозитные пленки полиэлектролит/наночастицы оксида железа на подложках монокристаллического кремния, показатель преломления которых возрастал при увеличении числа адсорбированных слоев наночастиц магнетита и достигал значения 1,85 при 32 нанесенных слоях, из которых 16 образованы наночастицами магнетита.

В работе [25] авторы использовали для создания нанокомпозитного по-



крытия полиакриловую кислоту и полиаллиламин гидрохлорида (РАН), наночастицы серебра с диаметром 4 нм, которые наносились методом полиионной сборки LBL (*layer-by-layer assemblies*) [7, 26]. Авторы получили материал с регулируемым показателем преломления в диапазоне от 1,8 (для 1,5 % Ag от объема) и до 2,3 (для 19 % Ag от объема). Для формирования отражающего покрытия в качестве материала с низким показателем преломления использовали полиакриловую кислоту и полистиролсульфонат. Максимальное отражение от такой структуры, показанной на рис. 3, было на длине волны  $\lambda = 848$  нм и составляло не менее 80 %.

Полученная структура является фотонным кристаллом [27], который можно использовать в качестве пассивных оптических элементов, в том числе и фильтров, более того, данная система имеет хорошие перспективы для использования в качестве чувствительного сенсора. Так, например, пик отражения при промывке стека в растворе NaCl 0,1M был резко уменьшен в ближней ИК и видимой области, причем этот эффект — обратимый при промывке образца в воде. Это явление изменения толщины слоев под воздействием соли позволяет также управлять оптическими характеристиками системы.

Благодаря гибкости полимеров существует возможность, указанная в работе [7], увеличить число видов резонаторов, изготовляемых простым путем (микрокольцевые и резонаторы с одно- и двумерной решеткой). Например, существуют зеркала, в которых обратная связь может быть осуществлена изготовлением соответствующей периодической структуры в полимерной пленке (рис. 4). Расстояние между соседними пиками составляет обычно 400 нм, что соответствует длине волны видимого света, поэтому эта структура может действовать как дифракционная решетка. Свет, распространяющийся в одном направлении, преломляется в пленке и приобретает новое направление. Если период рифления подобрать, тогда можно осуществить преломление света на 180° в направлении, обратном распространению, эффект этот подобен отражению света от зеркала. Лазеры этого типа известны как лазеры с распределенной обратной связью (DFB) [28]. В дополнение к простой дифракционной решетке, описанной выше, полимерные DFB лазеры могут быть сделаны с более сложной двумерной периодической структурой [29]. В этих лазерах обратная связь более



DR1 — марка хромофора, ПММА — полиметилметакрилат [30]

эффективная, чем у лазеров с микрокольцевым резонатором.

В работе [30] авторы использовали структуру на кремниевой подложке с буферным слоем (1,7 мкм), состоящую из полимерного волновода (0,9 мкм) с сформированной на нем решеткой периода 0,96 мкм. Полученный образец имеет пиковые отражения 86 % и ширину полосы отражения 0,12 нм, что позволяет использовать данную структуру в качестве отражающего зеркала лазера или очень узкого спектрального фильтра.

#### 2. Применение полимерных материалов в качестве пассивирующих и изолирующих покрытий

Полупроводники А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> в настоящее время широко используют для создания быстродействующих электронных и мощных СВЧ приборов [31], а также оптоэлектронных устройств инфракрасного и видимого оптических диапазонов [32]. Высокая плотность поверхностных состояний [33] отрицательно сказывается на работе многих микро- и оптоэлектронных приборов, мешая в полной мере раскрыть высокие потенциальные возможности этих полупроводников. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов применяют различные методы пассивации поверхности [12]. Пассивация полупроводников А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> часто проводится обработкой поверхности в неорганических серных соединениях, таких как Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>y</sub>. Экспериментальные результаты были теоретически объяснены на основе формирования ковалентных связей между атомами поверхности и серой, имеющей энергию состояний выше фундаментальной ширины запрещенной зоны. Основное препятствие в использовании серной пассивации в практических применениях — это отсутствие стабильности поверхности [34]. Так, например, в работе [35] отмечалось, что сульфидное покрытие удаляется с поверхности GaAs при длительной промывке водой, а данные Оже-спектроскопии в работе [36] говорят о том, что лишь 30 % атомов кислорода на поверхности замещается на атомы серы при обработке водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Альтернативный подход применения неорганических серных соединений был описан Аларом и др. [37, 38], которые предложили использовать длинные цепи органосерных самособирающихся монослоев для пассивации GaAs. В работе [34] на основании исследований статической фотолюминесценции на пассивированном InP различными тиоловыми самособирающимися монослоями было показано, что покрытие полупроводниковой поверхности такими слоями существенно увеличивает интенсивность фотолюминесценции (ФЛ). Авторы работы [34] использовали четыре типа материалов для монослоев: 1) octadecylthiol (ODT), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SH; 2) mercapto-hexadecanoic acid (MHDA), HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SH); 3) mercaptoundecanoic acid (MUDA), HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SH; 4) mercapto-undecanol (MUD), HO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SH.



Рис. 5. Зависимость интенсивности фотолюминесценции фосфида индия от  $\lambda$ :

кривая a — необработанные пластинки; b — пластинки, покрытые ODT, время погружения 17 ч; c — пластинки, покрытые ODT, время погружения 24 ч; d — пластинки, покрытые ODT, погружение на 30 ч [34]

На рис. 5 показано, что покрытие InP пластинок монослоем ОDT приводит к 14-кратному увеличению интенсивности фотолюминесценции. Пассивационный эффект сохраняется и при нанесении полиамида и его отверждении при высокой температуре (200 °C).

Полиимид известен как хороший инкапсулятор для A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> устройств [39], поэтому были проведены исследования фотолюминесценции на пластинках с полиимидным покрытием (покрытых и непокрытых монослойным пассивирующим подслоем). Как представлено на рис. 6, пластинки, которые были покрыты относительно толстым слоем полиимида, давали очень слабый фотолюминесцентный сигнал. Это, очевидно, означает, что данный полимер не формирует ковалентные связи со свободными связями InP и, следовательно, не может использоваться для уменьшения числа поверхностных состояний.

М. Швартцманом и др. [34] была проверена возможность совместимости между пассивацией органотиоловыми монослоями и стандартными технологическими процессами производства полупроводниковых приборов на основе соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. Такая



Рис. 6. Интенсивность фотолюминесценции после различных способов обработки [34]

Значения контактного угла для чистого InP и с покрытием на основе ОDT и на основе МНDA [34]

Материал подложки и покрытия	Пиралин — растворитель (1:1)	Пиралин
Чистый InP	$30^{\circ} \pm 2$	$38^{\circ} \pm 2$
InP + ODT	$59^{\circ} \pm 2$	$55^{\circ} \pm 2$
InP + MHDA	$26 \pm 2^{\circ}$	$26^{\circ} \pm 2$

совместимость играет огромную роль, например, в процессах фотолитографии, где горизонтальные полости часто формируются с применением жидкофазного травления, успех которого сильно зависит от смачиваемости поверхности как раствором, из которого наносится фоторезист, так и травителем. При покрытии пластинок InP (30° угол смачиваемости раствором полиимида в пиралине (1 : 1)) соединением ODT, контактный угол смачивамости увеличивается и составляет 59°, при покрытии пластин соединением MHDA контактный угол равен 26° (см. таблицу).

Оптические исследования показали, что после нанесения на пассивированные тиоловыми соеди-



Рис. 7. Оптическая микроскопия изооражения слоя полиимида, нанесенного центрифугированием:

а — на пластину InP, поверхность которой модифицирована ODT; б — пластину InP, поверхность которой модифицирована MHDA [34]



гис. 8. Спектр фотолюминесценции чистого GaAs(100) (пунк тирная линия) и покрытого ВМТМ (сплошная) [40]

нениями подложки InP полиимида из раствора пиралина, что полиимид формирует защитный слой лучшего качества на поверхности InP, покрытой MHDA, чем на ODT-слое, где хорошо видны пузырьки и области с плохой адгезией (рис. 7). Также было показано, что применение полиимида в совокупности с пассивирующим монослойным тиоловым покрытием, обеспечивая дополнительную защиту поверхности, не вносит эффектов, уменьшающих интенсивность фотолюминесценции пассивированной пластинки.

В работе [40] авторы использовали плазму для полимеризации содержащего серу соединения биметилтиометан (ВМТМ) (химическая структура соединения  $CH_3$ —S— $CH_2$ —S— $CH_3$ ). Полученная пленка толщиной 5 нм на поверхности GaAs(100) надежно защищала его от окисления в таких средах, как воздух, вода и пероксид водорода. Интенсивность фотолюминесценции защищенного образца возросла по сравнению с непассивированным GaAs(100) в 2 раза, при этом спектральная форма линий и положение пика сохраняются (рис. 8).

Увеличение интенсивности фотолюминесценции подтверждает тот факт, что естественный окисел на поверхности GaAs замещается ковалентными Ga—S и As—S связями. Как результат, плотность поверхностных состояний уменьшается и закрепляется уровень Ферми. В свою очередь, уменьшение скорости поверхностной рекомбинации дает улучшение фотолюминесцентных характеристик.

В работе [41] электрохимическую пассивацию арсенида галлия применяли для использования этого полупроводника в качестве материала для электродов в биологических системах (жидкие электролиты с pH, близкой к нейтральной). Для этого были изучены различные способы травления поверхности GaAs(100) для удаления естественного окисла, и осажден монослой ODT. Толщина (2 нм) и показатель преломления (1,45) слоя по данным элипсометрических исследований остаются неизменными, по крайней мере, в течение 10 дней после пребывания на воздухе, что говорит о высокой стабильности покрытия.

В работе [42] рассматривается пассивация транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT) с помощью SiN и полиимида. Нанесение нитрида кремния с помощью процесса PECVD (радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы) приводит к образованию микроканалов в полученной пленке. Очень толстая пленка PECVD нитрида кремния может приводить к механическим напряжениям на подслойном устройстве [43]. Полиимид, в свою очередь, является пассивирующей пленкой с низкими напряжениями для AlGaN/GaN НЕМТ транзисторов [44], поэтому, поскольку это пластический материал, который может подвергаться пластическим деформациям под воздействием механических напряжений, одним из хорошо известных применений полиимида в микроэлектронике является его роль в качестве буфера для механических напряжений. Однако полиимид может адсорбировать воду, в то время как PECVD нитрид кремния является хорошим диффузионным барьером для воды. Таким образом, в работе [42] было показано, что двойная пассивация PECVD нитридом кремния/полиимидом является оптимальным выбором между пассивацией единственным слоем нитрида кремния или полиимида. Кроме того, фоточувствительный полиимид может выступать в качестве фоторезиста для травления нитрида кремния, что было обсуждено в статье [45].

Еще один способ комбинированной пассивации был предложен в работе [36]. Авторы использовали стандартный способ серной пассивации с помощью раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S с последующей полиимидной герметизацией поверхности. Из анализа спектра Ожеспектроскопии пассивированных серой пластинок InGaAsSb было показано, что концентрация атомов кислорода уменьшается от 35 до 26 % (35 % для непассивированных пластинок), при этом возрастает концентрация атомов серы. Замещение атомов О на атомы S проходит в количественном соотношении 1:1, т. е. число атомов серы на поверхности увеличивается ровно настолько, насколько уменьшается число атомов кислорода. Пассивация проводилась на фотодиодах, одной из главных проблем которых являются большие токи утечки в виду высокой плотности поверхностных состояний антимонидных соединений и скорости поверхностной рекомбинации на фасетках. Типичная структура фотодиода, ис-



Рис. 9. Типичная структура фотодиода на AlGaAsSb/In-GaAsSb/GaSb [36]



Рис. 10. Темновые токи девяти устройств до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) полиимидной обработки (*a*), среднее значение уменьшения темнового тока после полимидной обработки составило 3,6 раза. Темновые токи устройств с серной пассивацией (*b*) с последующей полиимидной герметизацией (сплошная линия, показаны 20 устройств) и только с полиимидной обработкой (пунктирные линии, показаны 10 устройств); среднее значение темнового тока устройств с соерной пассивацией сплошная линия, показаны 20 устройств) и только с полиимидной обработкой (пунктирные линии, показаны 10 устройств); среднее значение темнового тока устройств с комбинированной пассивацией уменьшилось в 9,2 раза по сравнению с фотодиодами с полиимидной пассивацией [36]

пользуемого авторами работы [36], представлена на рис. 9, для изготовления которого использовалась жидкофазная эпитаксия и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S пассивация с последующей полиимидной герметизацией.

Для герметизации использовался фоточувствительный полиимид, который центрифугировался на пластинку с последующей операцией фотолитографии и низкотемпературной (~150 °C) обработкой около 1 ч. Даже без других способов пассивации, полиимид действует как защитный барьер против окисления боковой поверхности мезы фотодиода. В итоге полиимидной пассивации темновые токи устройств были улучшены в среднем в 3,6 раза, как это видно из улучшения темновой вольт-амперной характеристики на рис. 10, *а*. Помимо герметизации, полиимид планаризует поверхность, обеспечивая хорошие условия для нанесения контактного слоя, и служит как эффективный пассивационный диэлектрический слой.

Одним из недостатков серной пассивации соединений  $A^{III}B^V$  является стабильность в течение длительных промежутков времени. В экстремальных случаях сера дегазирует при высоких температурах, тем самым полностью устраняя пассивационный эффект. Авторами [36] была применена полиимидная герметизация для обеспечения эффективного барьера против такой деградации серной пассивации и других физико-химических реакций под воздействием окружающей среды. В результате комбинированной пассивации темновые токи тех же устройств были в среднем в 9,2 раза меньше, чем токи фотодиодов только с полиимидной пассивацией, как это видно из улучшения темновой вольт-амперной характеристики на рис. 10, *б*.

Полиимид нашел применение также в качестве изолирующего покрытия. Полиимид имеет такие преимущества, как высокий уровень планаризации, высокая термическая стабильность и низкое значение диэлектрической проницаемости. Именно поэтому в работе [46] авторы использовали его в качестве межслойного диэлектрика в 300-миллиметровых пластинах между контактом и электрической схемой.

В статье [47] изучалась пассивация октадекантиолом затвора полевого транзистора. Для этого были сняты характеристики с полевого транзистора из GaAs до и после пассивации поверхности GaAs самособирающимися моно- и мультислоями. Полевой транзистор с 1-октадекантиоловым монослоем и двумя типами самособирающихся органических нанодиэлектрических мультислоев показал существенное изменение характеристики порога по напряжению V<sub>th</sub> и субпорога наклона S<sub>sub</sub> против непассивированных устройств, что говорит о положительном влиянии пассивации на качество данных приборов.

В работе [48] авторы использовали полиимид для пассивации фотодио-

дов со сверхрешеткой на InAs/GaS с шириной зоны меньше, чем 550 мэВ, работающих в инфракрасной области спектра. Узкая ширина запрещенной зоны этих фотодиодов и высокая химическая активность поверхности приводит к закреплению уровня Ферми на поверхности мезы диода, в результате чего появляются туннельные токи утечки. В результате пассивации с помощью полиимида поверхностное удельное сопротивление пассивированных фотодиодов было увеличено, по крайней мере, на один порядок по сравнению с сопротивлением необработанных устройств. По данным работ можно заключить, что полиимид обеспечивает надежную защиту полупроводника от воздействия окружающей среды, одновременно поддерживая или даже улучшая электрические характеристики фотодиода.

## 3. Теплопроводящие покрытия на основе углеродных нанотрубок

В настоящее время проблема отвода теплоты от мощных полупроводниковых лазеров является актуальной, поскольку мощность излучения ограничивается тепловыделением лазера, а разброс температур различных лазерных диодов линейки приводит к соответствующему разбросу рабочих длин волн и уширению диаграммы направленности излучения [49]. Еще в 1991 г. в ИОФ РАН большое внимание было сфокусировано на проблеме разработки эффективных теплоотводящих систем для одномерной линейки и двумерной матрицы лазерных диодов, а также на совершенствовании технологии пайки линейки на теплоотводящем элементе с учетом проблемы минимизации теплового сопротивления и искривления самой линейки [50]. В настоящее время в качестве материалов для современных систем охлаждения используются медь (теплопроводность k = 401 Вт/м · К) и бериллиевая керамика  $(k = 230 \text{ Bt/m} \cdot \text{K})$  [51], а также порометаллические соединения [52]. Однако для современных лазерных линеек для работы в непрерывном режиме требуется отвод тепловых потоков свыше 3,5 кВт/см · К [51]. Применяя инновационные подходы, ряд авторов в своих работах стремились получить материал с высокой теплопроводностью, который мог бы соответствовать новым полупроводникам и керамическим подложкам [53]. С появлением углеродных нанотрубок (УНТ) появилась новая область для исследований. Углеродные нанотрубки характеризуются теплопроводностью выше, чем у одного из лучших из известных теплопроводников — алмаза (2500 Вт/м · K). В настоящее время усилия многих лабораторий мира направлены на развитие методов получения УНТ и исследование их физико-химических характеристик для последующей разработки на их основе новых типов устройств наноэлектроники [54, 55]. Вопросам, связанным с современным состоянием исследований в области изучения транспортных свойств углеродных трубок, посвящен обзор А. В. Елецкого [56].

## 3.1. Теплопроводность углеродных нанотрубок и материалов, созданных на их основе

Авторы работы [54] измеряли теплопроводность материала, состоящего из пакетов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), в интервале температур 8...350 К. ОУНТ были синтезированы электродуговым методом с использованием для этого графитовых стержней, наполненных смесью никеля с иттрием. Этот метод позволяет получать высокочистые пакеты переплетенных между собой нанотрубок. Эти пакеты имеют от 10 до 100 трубок микрометровой длины и средним диаметром ~ 1,4 нм. Также были приготовлены образцы методом лазерной аббляции, которые при исследовании дали идентичные результаты. Образцы были изначально охарактеризованы с помощью ТЕМ и SEM, данные которых подтвердили их чистоту и состав. Часть образцов была также спечена путем нагрева под умеренным давлением, для того чтобы увеличить плотность образца и улучшить контакт между пакетами нанотрубок. Плотность начального выращенного материала была приблизительно 2 % от теоретической плотности для связки нанотрубок с диаметром 1,4 нм, процесс спекания поднял фракцию заполнения до 70 %.

Теплопроводность была измерена с использованием метода сравнения [54]. Измерения нанотрубочных образцов с различной геометрией и с разной теплопроводностью дали идентичные результаты температурной зависимости теплопроводности, что говорит о том, что утечки теплоты и другие паразитные эффекты во время эксперимента были незначительными. Для того чтобы сравнить измерения теплопроводности и электропроводности, исключая влияние геометрии образца, была измерена электропроводность каждого образца четырехзондовым методом. Также, как и в статье [55], сопротивление изученных ОУНТ образцов показало металлический характер температурной зависимости в области комнатной температуры и неметаллический характер температурной зависимости ниже 150 К [56].

На рис. 11 представлены измеренные значения теплопроводности *k* образцов ОУНТ в диапазоне температур 350...8 К. От 350 до 40 К теплопровод-



Рис. 11. Температурная зависимость теплопроводности материала из одностенных нанотрубок. Сплошная линия — линейная аппроксимация данных ниже 25 К, и экстраполяция до нуля при нулевой температуре [54]

ность уменьшается плавно с уменьшением температуры. На вставке рис. 11 показано низкотемпературное поведение. Вблизи T = 30 К k(T) изменяет наклон, ниже этой температуры k(T) строго линейна и экстраполируется в ноль при T = 0. Измерения k на других образцах, в том числе и на спеченных, дали идентичную температурную зависимость.

Таким образом, можно заключить, что измеренная теплопроводность больше зависит от внутренней теплопроводности нанотрубочных пакетов, чем от таких эффектов как соединение между пакетами [56]. Наблюдаемая температурная зависимость теплопроводности заметно отличается от аналогичной для графита, несмотря на то, что оба материала содержат графитовые слои. В высококачественном графите теплопроводность вдоль аb-плоскости, в которой доминирует теплоперенос акустическими фононами, пропорциональна  $T^{2...3}$  до 150 K, после чего фонон-фононное рассеяние вызывает быстрое уменьшение k с увеличением Т. Высокочистые графитовые образцы могут иметь пиковую теплопроводность около 6000 Вт/м·К и 2000 Вт/м·К при комнатной температуре [56]. Однако, поскольку образцы с нанотрубками имеют неправильную геометрию, полученные значения теплопроводности могут отличаться от абсолютной теплопроводности образцов. Поэтому сначала была рассчитана теплопроводность k(m) плотноупакованного материала нанотрубочными связками и затем скорректирована для данного случая заполнения объемной фракцией образца. Полученное значение с учетом коррекции при комнатной температуре для выращенного образца составило 35 Bт/м · К, в то время как для спеченного образца всего лишь 2,3 Вт/м · К [56]. Значение теплопроводности материала на основе ОУНТ, полученной выше, является достаточно большим, но не сравнимым с теплопроводностью чистых металлов или высокочистого графита при комнатной температуре. Однако полученные значения не учитывают высокую переплетенность связок в материале.

Как было показано в одной из статей [55], продольная электропроводность одной ОУНТ связки в 50— 150 раз выше, чем для материала на их основе. Аналогично, возможно, что продольная теплопроводность связки также существенно выше, чем полученное значение для материала.

В статье [57] авторы разработали способ, подвешивающий многостенные УНТ для исследования в них термального транспорта, исключая контакт с подложкой. Наблюдаемая теплопроводность многостенных УНТ на два порядка выше, чем значения, найденные в предыдущих измерениях образцов, содержащих углеродные нанотрубки, и сравнимы с теоретическими ожиданиями. На рис. 12 показаны результаты измерения теплопроводности индивидуальной многостенной УНТ с диаметром d = 14 нм и длиной мостового сегмента 2,5 мкм. Теплопроводность была измерена в температурном диапазоне 8...370 К. Теплопроводность увеличивается на несколько порядков с ростом температуры, максимум достигается приблизительно 1,6 · 10<sup>-7</sup> К/Вт вблизи комнатной температуры, и уменьшается снова на высоких температурах [56].

На вставке рис. 12 показана температурная зависимость коэффициента теплопроводности k(T)(сплошная линия). Этот результат показывает значительные отличия от результатов предыдущих измерений образцов, содержащих нанотрубки. Вопервых, при комнатной температуре значение k(T) более 3000 Вт/м · К, тогда как предыдущие измерения образцов, содержащих многостенные УНТ, с использованием метода самонагрева дали значение только



Рис. 12. Тепловая проводимость индивидуальной многостенной УНТ с диаметром 14 нм. Сплошная линия представляет собой линейную аппроксимацию данных в логарифмическом масштабе на различных температурных интервалах. Наклон линий тренда 2,5 и 2,01.

Вставка: сплошная линия представляет зависимость k(T) для индивидуальной многостенной УНТ (d = 14 нм). Изломанная и пунктирная линии представляют зависимости k(T) для малых (d = 80 нм) и больших пакетов (d = 200 нм) многостенных УНТ [56]

20 Вт/м • К [58]. Наблюдаемые значения в этой работе также на порядок выше, чем у ориентированных одностенных нанотрубочных образцов (250 Вт/м · К) [59], и эти значения сравнимы с последними теоретическими ожиданиями 3000...6000 Вт/м · К [60]. Большое различие теплопроводности между индивидуальной трубкой и материалом на основе нанотрубок объясняется высоким числом переходов, имеющих высокое термальное сопротивление между нанотрубками в объемных образцах. Во-вторых, k(T) показывает интересное поведение температурной зависимости теплопроводности, что отсутствовало в измерениях на объемных образцах. На низких температурах, 8 < T < 50 K, k(T) увеличивается по степенному закону с экспонентой в степени 2.5. В среднетемпературном диапазоне (50 < T < 150 K) k(T)увеличивается почти квадратично T (т. е.  $k(t) \sim T^2$ ). Выше этого температурного интервала k(t) отклоняется от квадратичной температурной зависимости и выходит на пик при 320 К. После этого пика k(T)быстро уменьшается. Для сравнения также показано k(T) маленьких (d = 80 нм) и больших (d = 200 нм) пакетов многостенных УНТ на вставке рис. 12 (изломанная и пунктирная линии соответственно). С ростом диаметра пакета многостенных УНТ вышеупомянутые особенности в поведении k(T) быстро исчезают, и зависимость становится подобна измерениям на объемных образцах.

В работе [61] авторы исследовали влияние отжига нанотрубок на зависимость теплопроводности от температуры k(T). Наблюдаемое улучшение теплопроводности образцов объясняется уменьшением числа дефектов и примесей. Как видно из рис. 13, температура перехода, ниже которой линейное поведение кривой обусловливается одноразмерным переносом теплоты, не изменяется после отжига, это свидетельствует о том, что подъем на зависимости k(T) определяется внутренними свойствами нанотрубок. Также была измерена теплопроводность для одностенных УНТ, которая при комнатной температуре составила 3000 Вт/м·К [62] и около 3500 Вт/м·К [56, 63, 64].



Рис. 13. Изменение наклона кривой для отожженных и неотожженных образцов [64]

Вместе с тем, имеются доказательства [65], что теплопроводность сильно варьируется в зависимости от размера нанотрубок (диаметр, длина) и их хиральности. Следует делать различие между свойствами изолированных трубок и нанотрубок, связанных в пакеты. Это вызвано не только различной наноструктурой нанотрубок, представленных в реальных образцах, но также различной средней длиной свободного пробега фононов в одноразмерной системе (изолированные нанотрубки) и в трехмерных системах (пакеты нанотрубок) [65]. Некоторые достижения в нанокомпозитах,

основанных на полимерах, показывают существенное увеличение теплопроводности образцов, в которые были загружены углеродные нанотрубки [60, 65-67]. В этих статьях было отмечено увеличение kдо 220 % при комнатной температуре. Вместе с тем, есть много работ, где улучшение теплопроводности не столь существенно [68-70].

## 3.2. Математические модели изменения теплопроводности углеродных нанотрубок

Для определения удельной теплопроводности нанокомпозитной матрицы с углеродными нанотрубками создано много моделей. Одна из них, например, предложенная Нан и др. [71], основывается на

простой формуле  $k_e = 1 + \frac{fk_c}{3k_m}$ , описывающей теп-

лопроводность, где  $k_e$  — удельная теплопроводность композита с углеродными нанотрубками; f — объемная доля углеродных нанотрубок;  $k_c$  и  $k_m$  теплопроводность углеродных нанотрубок и матрицы, соответственно. Однако, поскольку не рассматривается термальное сопротивление границы раздела между матрицей и углеродными нанотрубками, прогнозы







Рис. 15. Влияние длины нанотрубок (а) и их диаметра (б) на теплопроводность композита на основе углеродных нанотрубок [73]

этой модели относительно теплопроводности существенно превышают экспериментальные результаты.

В одной из статей [72] авторы предложили модель, основанную на общей теории поляризации и учитывающую такие факторы, как длина и диаметр нанотрубок, их концентрация и термическое сопротивление  $R_k$  на границе раздела нанотрубка полимер.

На рис. 14 отображены результаты расчетов для различных термических сопротивлений границы раздела. Как видно, удельная теплопроводность быстро уменьшается с увеличением термического сопротивления границы раздела. Последние эксперименты показали, что с помощью химической обработки УНТ можно управлять взаимодействием на границе раздела в композите на основе нанотрубок [73], за счет чего его теплопроводность может быть заметно улучшена.

На рис. 15 показан эффект влияния длины и диаметра нанотрубок на теплопроводность в композите на основе УНТ, что рассчитывалось по той же модели. Как видно из рисунка, удельная теплопроводность быстро растет с увеличением длины нанотрубок, в то время как удельная теплопроводность изменяется незначительно, даже в том случае, если диаметр нанотрубок изменяется больше, чем на один порядок. Поэтому, чтобы увеличить теплопроводность композита на основе УНТ, эти композиты следует наполнять углеродными нанотрубками, имеющими большую длину, независимо от значения диаметра нанотрубок. Хорошо известно, что УНТ получают химическим методом и с помощью дугового разряда, и согласно этой модели, композиты, содержащие УНТ, синтезированные различными методами, будут иметь различные теплопроводящие свойства.

В работе [74] предлагается для расчета теплопроводности композита модель на основе общей теории Бруггемана, которая учитывает объемную долю нанотрубок, их удельную теплопроводность и размеры, а также теплопроводность матрицы. Согласно расчетам, представленным на рис. 16 и сделанным на основе этой модели, очевидно, что и сплющенные (P < 0) и удлиненные (P > 0) частицы, т. е. частицы с большой геометрической анизотропией существенно увеличивают теплопроводность композита.



Рис. 16. Зависимость теплопроводности композита от P (отношение диаметра нанотрубки к ее длине) [75]

Это может быть связано с тем, что большое число включений с высоким коэффициентом удлинения (иглоподобные нанотрубки) или с низким коэффициентом удлинения (дископодобные нанотрубки) выгодно для формирования путей для потоков теплоты через композит. Однако изменение теплопроводности остается инвариантным, когда *P* больше, чем ~ 100. В результате удельная теплопроводность для частиц с дископодобной формой (P > 0) может быть больше, чем с иглоподобной формой ( $P \to \infty$ ). Следовательно, использование несферической, особенно дисковой, формы включений может быть полезно для реализации увеличения удельной теплопроводности [74].

Авторы работы [75] используют модель Нильсена для оценки зависимости теплопроводности композита от объемной доли углеродных нанотрубок. Эта модель учитывает такие параметры, как объемная доля, геометрия, ориентация и упаковка наполняющего материала. Экспериментальные данные несколько ниже прогнозируемых моделью вследствие высокого термического сопротивления на границе раздела нанотрубка — полимерная матрица. Это высокое значение интерфейсного термического сопротивления вызвано слабой адгезией матрицы к наполнителю и существенным акустическим несоответствием на поверхности раздела нанотрубка — полимер. Высокой теплопроводности соответствует большой модуль Юнга, это означает, что высокочастотные фононы делают существенный вклад в перенос теплоты. Однако в композите нанотрубки очень слабо соединены с полимерными звеньями, следовательно, только несколько низкочастотных фононных мод одностенных УНТ могут давать вклад в перенос теплоты через границу раздела. Это объяснение поддерживается молекулярно-динамической моделью [76]. Поэтому, для того чтобы улучшить перенос теплоты через границу раздела, необходимо улучшить адгезию нанотрубок к полимерной матрице либо увеличить диаметр одностенных УНТ, имеющих высокую плотность низкочастотных фононных состояний, что также согласуется с моделью Нильсена, согласно которой теплопроводность композита очень чувствительна к изменению геометрии нанотрубок.

В работе [60] авторы используют молекулярнодинамическую модель для прогнозирования свойств теплопереноса новых композиционных материалов, а именно, влияние вакансий и дефектов в нанотрубках на теплопроводность. Как уже упоминалось, УНТ имеют высокую теплопроводность, однако это справедливо только для чистых трубок, свободных от дефектов. Ввиду наличия в реальных нанотрубках естественных дефектов и вакансий необходимо знать, как дефекты влияют на теплопроводность УНТ.

На рис. 17 теплопроводность рассчитывалась для различных концентраций вакансий. Как видно, теплопроводность уменьшается при увеличении концентрации вакансий, однако скорость уменьшения достаточно низкая по сравнению со скоростью убывания теплопроводности в алмазе. Детальный механизм этого эффекта требует дальнейшего изучения.

Аналогично, конформационные дефекты могут также существенно уменьшать теплопроводность. Рис. 18 показывает воздействие конформационных дефектов на теплопроводность нанотрубок.

По сравнению с вакансиями конформационные дефекты являются более мягкой формой дефекта, так как они не изменяют базисную характеристику связей и вызывают гораздо меньше структурных деформаций, поэтому и скорость, и абсолютное уменьшение теплопроводности здесь меньше, чем в случае вакансий [60].

Из приведенного выше можно заключить, что термические свойства материалов на основе углеродных нанотрубок могут быть управляемыми с помощью манипулирования внутренними нанораз-



Рис. 17. Зависимость теплопроводности от концентрации вакансий в нанотрубке [59]



Рис. 18. Зависимость теплопроводности от концентрации дефектов в нанотрубке [59]

мерными параметрами нанотрубок. Однако имеющиеся в настоящее время данные, полученные из экспериментов или математических моделей, о коэффициентах теплопроводности УНТ характеризуются разбросом в пределах двух порядков величины, что не позволяет определить предельные характеристики соответствующих теплоотводящих покрытий. Столь значительный разброс обусловлен, с одной стороны, неконтролируемым влиянием структурных дефектов УНТ на их транспортные характеристики, а с другой стороны, трудностями измерения коэффициентов переноса объектов, имеющих нанометровые размеры. Эти трудности связаны с необходимостью обеспечения надежного электрического и теплового контакта для каждого из слоев нанотрубки, а также с необходимостью надежного измерения температуры вдоль нанотрубки. Данные проблемы стимулируют разработку новых методов измерения транспортных свойств УНТ [56].

#### Заключение

Использование наноструктурированных материалов в оптоэлектронике в настоящее время ориентировано на решение следующих задач: повышение предельной мощности полупроводниковых лазеров и их надежности; упрощение и автоматизация технологии создания оптических покрытий; создание диэлектрического материала с высокой теплопроводностью; защита поверхности полупроводников А<sup>ШВV</sup> от воздействия окружающей среды. Эти задачи более или менее решаются в настоящее время путем использования неорганических материалов, однако в связи с развитием нанотехнологий все большее применение в лазерных элементах находят полимеры и нанокомпозитные материалы. Использование термореактивных полимеров возможно в лазерах большой мощности, благодаря их большой теплостойкости. Высокая лучевая прочность полиуретанакрилатных и уретановых матриц позволяет использовать их в качестве активной среды, наполненной красителями, которые при введении становятся более стабильными и фотостойкими. Стек Брега, полученный из чередующихся наноразмерных слоев наночастиц и полиэлектролита, демонстрирует возможность использования метода полиионной сборки для получения высокоотражающих покрытий на гибких подложках. В то же время, благодаря управлению показателем преломления нанокомпозита путем варьирования концентрации наночастиц в нем, можно получать материалы как с высокими значениями показателя преломления, так и покрытий с градиентом показателя преломления.

Широкое применение в качестве пассивирующего и изолирующего покрытия получил полиимид. При этом лучшие характеристики имеют приборы, предварительно прошедшие этап сульфидной пассивации. В данном случае полиимид является барьерным слоем от воздействия окружающей среды на сульфидированную поверхность полупроводника и препятствует удалению хемисорбированных атомов халькогенидов с поверхности. Также рассмотрена совокупная пассивация полупроводниковых транзисторов полиимидом и нитридом кремния, в которой фоточувствительный полиимид может одновременно выступать в роли фоторезиста.

Для отвода теплоты от мощных полупроводниковых лазеров необходимы материалы, имеющие высокую теплопроводность, поскольку большое тепловыделение является фактором, ограничивающим предельную мощность. В связи с высокой теплопроводностью нанотрубок была рассмотрена перспектива использования нанокомпозитов на их основе в качестве теплоотвода. На основании экспериментальных измерений и математических моделей можно заключить, что теплопроводность изолированной нанотрубки достаточно высока 3000...6000 Вт/м · К, что гораздо выше, чем у существующих теплоотводов из меди и бериллиевой керамики. Однако, несмотря на это, полученные нанокомпозитные материалы на их основе имеют низкую теплопроводность из-за сложности ориентации нанотрубок в матрице, кроме того появляется большое число переходов, имеющих высокое термальное сопротивление между нанотрубками. Таким образом, для создания нанокомпозитного материала с высокой теплопроводностью необходимо решить такие задачи, как получение свободных от дефектов самих нанотрубок и нанокомпозитного материала, создание массивов ориентированных углеродных нанотрубок, уменьшение степени агломерации нанотрубок.

#### Список литературы

1. Лившиц Д. А., Егоров А. Ю., Кочнев И. В. и др. Рекордные мощностные характеристики лазеров на основе InGaAs/AlGaAs/GaAs-гетероструктур // ФТП. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 380—384.

2. Манников А. А., Прохоров А. М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // УФН. 1986. Т. 148, вып. 1. С. 179—211.

3. Herring A. M. Inorganic-polymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // Polymer Reviews: J. of Macromolecular Science. Part C. 2006. Vol. 46. P. 245–296.

4. Loos M. R., Ferreira Coelho L. A., Pezzin S. H. et al. Effect of Carbon Nanotubes Addition on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Matrices // Materials Research. 2008. Vol. 11. N 3. P. 347–352.

5. Ушаков Н. М., Кособудский И. Д., Ультузуев А. Н. Термодиэлектрические свойства полимерных композитных материалов на основе медь — оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления // ЖТФ. 2008. Т. 78, № 12. С. 65–69.

6. Ushakov N. M., Zapsis K. V., Kosobudsky I. D. et al. New nanomaterials for plastic electronics based on metal-oxide and metal-sulphide polymer composites // Proc. of 3th International Conference on Computational Electromagnetics and its Applications Beijing. China. Nov. 1–4. 2004. ID: B8-001.

7. **Ifor D. W., Samuel and Graham A. Turnbull.** Polymer lasers recent advances // Materials Today. 2004. Vol. 7. N 9. P. 28–35.

8. Convertino A., Valentini A., Cingolani R. Organic multilayers as distributed Bragg reflectors // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 322–324.

9. Gorin D. A., Portnov S. A., Yashchenok A. M. et al. An Automated Setup for Production of Nanodimensional Coatings by the Polyelectrplyte Self-Assembly Method // Instruments and experimental techniques. 2006. Vol. 49. N 6. P. 849–854.

10. Komikado T., Inoue A., Masuda K. et al. Multi-layered mirrors fabricated by spin-coating organic polymers // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 3887–3892.

11. **Kimura M., Okahara K., Miyamoto T.** Tunable multilayer-film distributed-Bragg-reflector filter // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. P. 1222–1225.

12. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. Обзор // ФТП. 1998. Т. 32, № 11. С. 1281—1299.

13. Безродный В. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. и др. Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы // ЖТФ. 2001. Т. 71, № 7. С. 72—78.

14. Сухов С. В. Нанокомпозитный материал с единичным показателем преломления // Квантовая электроника. 2005. Т. 35, № 8. С. 741—745.

15. Безродный В. И., Вовк Л. В., Деревянко Н. А. и др. Новый наносекундный полимерный пассивный затвор для неодимовых лазеров // Квантовая электроника. 1995. Т. 22, № 3. С. 245—248.

16. **Кравченко Я. В., Маненков А. А., Матюшин Г. А.** Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда // Квантовая электроника. 1996. Т. 23, № 12. С. 1075—1076.

17. Безродный В. И., Бондар М. В., Козак Г. Ю. Полимерные среды, активированные красителями, для лазеров с перестройкой частоты генерации // ЖПС. 1989. Т. 50, № 5. С. 711—727.

18. Безродный В. И., Пржонская О. В., Тихонов Е. А. Полимерные активные и пассивные лазерные элементы на основе органических красителей // Квантовая электроника. 1982. Т. 9, № 12. С. 2455—2464.

19. Коробкин Ю. В., Сидоров О. И., Студенов В. Б. Активные среды лазеров на основе окрашенных эпоксидных и триазинсодержащих полимеров // ЖТФ. 1997. Т. 67, № 10. С. 71–76.

20. O'Connel R. M., Satio T. T. Solid-state polymeric dye lasers // Opt. Engin. 1982. Vol. 22, N 4. P. 393–398.

21. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 189 с.

22. **Druffel T., Mandzy N., Sunkara M.** et al. Polymer Nanocomposite Thin Film Mirror for the Infrared Region // Small. 2008. Vol. 4, N 4. P. 459–461. 23. Горин Д. А., Ященок А. М., Кокшаров Ю. А. и др. Морфология поверхности, оптические и магнитные свойства мультислойных нароразмерных пленок полиэлектролит/наночастицы магнетита // ЖТФ. 2009. Т. 79, № 11. С. 113—119.

24. **Grigoriev D., Gorin D., Sukhorokov G. B.** et al. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers: Preparation and Structure Characterization // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 12388–12396.

25. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. F. Metallodielectric Photonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. N 21. P. 1534–1537.

26. **Hua F., Shi J., Lvov Y.** et al., Patterning of Layer-by-layer Self-assembled Multiple Types of Nanoparticle Thin Films by Lithographic Technique // Nano Letters. 2002. Vol. 2. P. 1219–1222.

27. Joannopoulos J. D., Meade R., Winn J. N. et al. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light" // Princeton University Press, Princeton. 1995. NJ.

28. Riechel S., Kallinger C., Lemmer U. et al. A flexible conjugated polymer laser // Adv. Mater. 1998. N 10, 12. P. 920–923.

29. Heliotis G., Xia R., Turnbull G. A. et al. Emission Characteristics and Performance Comparison of Polyfluorene Lasers with One- and Two-Dimensional Distributed Feedback // Adv. Funct. Mater. 2004. Vol. 14. N 1. P. 91–97.

30. Levy-Yurista G., Friesem A. A., Pawlowski E. et al. Hybrid semiconductor polymer resonant grating waveguides structures // Optical Materials. 2001. Vol. 17. P. 149–154.

31. Lorch S. Applications of Optical Coatings // Annual Report. 2005. Optoelectronics Department, University of Ulm.

32. Howard A. J., Ashby C. I. H., Lott J. A. et al. Electrochemical sulfur passivation of visible (670 nm) AlGaInP laser // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. Vol. 12. N 4. P. 1063–1067.

33. **Kampen T. U., Zahn D. R. T., Braun W.** et al. Surface properties of chalcogen passivated GaAs(100) // Applied Surface Science. 2003. Vol. 212–213. P. 850–855.

34. Schvartzman M., Sidorov V., Ritter D. et al. Surface passivation of (100) InP byorganic thiols and polyimide as characterized by steady-state photoluminescence // Semicond. Sci. Technol. 2001. Vol. 16. P. 68–71.

35. **Turco F. S., Sandroff C. J., Hedge M. S.** et al. Thermal and chemical stability of Sepassivated GaAs surfaces // J. Vac. Sci. Technol. B. 1990. Vol. 8. P. 856–859.

36. Li J. V., Chuang S. L., Sulima O. V. et al. Passivation of AlGaAsSb/InGaAsSb/GaSb photodiodes using aqueous  $(NH_4)_2S$  solution and polyimide encapsulation // Journal of applied physics. 2005. Vol. 97. N 104506.

37. Nakagawa O. S., Ashok S., Sheen C. W. et al. Gaas Interfaces with Octadecyl Thiol Self-Assembled Monolayer — Structural and Electrical-Properties // Japan. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. N 12B. P. 3759–3762.

38. Sheen W. C., Shi J. X., Maartensson J. et al. A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide(100) // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 1514—1515.

39. Sidorov V., Shai A., Ritter D. Polyimide Coating on Non-Planar Microelectronic Devices: Characterization of Vacuum Drying Effects by a New "Flip-Paste" Back-Etching Method // Surface and Coating Technology. 1999. Vol. 122. P. 214–218.

40. Adlkofer K., Tanaka M. Stable Surfece Coating of Gallium Arsenide with Octadecylthiol Monolayers // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 4267–4273.

41. Lau W. S., Gunawana S., Joy B. H. et al. The application of polyimide/silicon nitride dual passivation to AlxGal\_xN/GaN high electron mobility transistors // Microelectronics Reliability. 2008. Vol. 48. P. 187–192.

42. **Yang G. H., Zhang Y., Kang E. T.** et al. Surface Passivation of (100)-Oriented GaAs via Plasma Deposition of an Ultrathin S-Containing Polymer Film and Its Effect on Photoluminescence // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. N 33. P. 8592–8598.

43. **Saito Y., Tosaka Y., Nakajima S.** Silicon nitride final passivation for GaAs metal semiconductor field effect transistors (MESFETs) packaged in plastic mold // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 2003. Vol. 42. N 11B. P. 1391–1393.

44. **Hampson M. D., Shen S. C., Schwindt R. S.** et al. Polyimide passivated AlGaN—GaN HFETs with 7,65 W/mm at 18 GHz // IEEE Electron Dev. Lett. 2004. Vol. 25. N 5. P. 238–240.

45. Alford T. L., Zou Y. L., Gadre K. S. et al. Integration and electrical characterization of photosensitive polyimide // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. Vol. 19. N 3. P. 774–779.

46. Yu R., Tai T., Hsieh A. et al. Considerations for Using Low Dielectric Constant Material as Re-passivation Layer on 300 mm Wafer Bump Process and Manufacturing Benefits of Flip Chip Package // IEEE/SEMI Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium. 2004.

47. Lee K., Lu G., Facchetti A. et al. Comparative passivation effects of self-assembled mono- and multilayers on GaAs junction field effect transistors // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92. N. 123509.

48. Hoffman P., Nguyen B., Wei Y. et al. Near bulk-limited R0A of long-wavelength infrared type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes with polyimide surface passivation // Applied physics letters. 2007. Vol. 90. N. 233513.

49. **Микаелян Г. Т.** Анализ тепловых режимов мощных полупроводниковых лазеров и наборных решеток // Квантовая электроника. 2006. Т. 36, № 3. С. 222–227.

50. Апполонов В. В., Державин С. И., Кузьминов В. В. и др. Фазировка линейки мощных лазерных диодов // Квантовая электроника. 1999. Т. 29, № 1. С. 839—841.

51. Безотосный В. В., Кумыков Х. Х., Маркова Н. В. Тепловой режим мощных монолитных линеек инжекционных лазеров // Квантовая электроника. 1996. Т. 23, № 9. С. 755—758.

52. Аполлонов В. В., Державин С. И., Тимошкин В. Н. Дополнительные возможности использования порометаллов для охлаждения линеек лазерных диодов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 14. С. 1—8.

53. **Prasher R.** Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions // Proceedings IEEE. 2006. Vol. 94. P. 1571.

54. **Hone J., Whitney M., Piskoti C.** et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 2514.

55. Fischer J. E., Dai H., Thess A. et al. Metalic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 4921–4924.

56. Елецкий А. В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. Т. 179, № 3. С. 225—242.

57. **Kim P., Shi L., Majumdar A.** et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. N 215502.

58. Yi W., Lu L., Dian-lin Z. et al. Linear specific heat of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 9015–9018.

59. Hone J., Llaguno M. C., Nemes N. M. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single

wall carbon nanotube films // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 666.

60. Che J., Cagin T. C. Thermal conductivity of carbon nanotubes // Nanotechnology. 2000. Vol. 11. P. 65–69.

61. Llaguno M. C., Hone J., Johnson A. T. et al. Thermal Conductivity of Single Wall Carbon Nanotubes: Diameter and Annealing Dependence // Euroconference. AIP Conference Proceedings. 2001. Vol. 591. P. 384–387.

62. **Kim P., Majumdar A., McEuen P. L.** Mesoscopic thermal transport and energy dissipation in carbon nanotubes // Physica B. 2002. Vol. 323. P. 67.

63. **Pop E., Mann D., Wang Q.** et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature // Nano Letters. 2006. Vol. 6. P. 96.

64. Yu C., Shi L., Yao Z. et al. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube // Nano Letters. 2005. Vol. 5. P. 1842.

65. **Choi S. U. S., Zhang Z. G., Yu W.** et al. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2252.

66. **Biercuk M. J., Llaguno M. C., Radosavljevic M.** et al. Carbon nanotube composites for thermal management // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 2767.

67. Liu C. H., Huang H., Wu Y. et al. Thermal conductivity improvement of silicone elastomer with carbon nanotube loading // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4248.

68. **Du F., Guthy C., Kashiwagi T.** et al. An infiltration method for preparing single-wall nanotube/epoxy composites with improved thermal conductivity // J. of Polymers Science B. 2006. Vol. 44. P. 1513.

69. Huxtable S. T., Cahill D. G., Shenogin S. et al. hiterfacial heat flow in carbon nanotube suspensions // Nature Materials. 2003. Vol. 2. P. 731.

70. Hone J., Llaguno M. C., Nemes N. M. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 666.

71. Nan C. W., Shi Z., Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 375. P. 666–669.

72. **Xue Q. Z.** Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 1655–1660.

73. Liu C. H., Fan S. S. Effects of chemical modifications on the thermal conductivity of carbon nanotube composites // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. N 123106.

74. Gao L., Zhou X., Ding Y. Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites // Chemical Physics Letters. 2007. Vol. 434. P. 297–300.

75. **Guthy C., Du F., Brand S.** et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotube/PMMA Nanocomposites // ASME. 2007. Vol. 129. P. 1096–1099.

76. Shenogin S., Xue L., Ozisik P. et al. Role of Thermal Boundary Resistance on the Heat Flow in Carbon-Nanotube Composites // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N 12. P. 8136–8144.

#### УДК 519.657:66.974.434

В. В. Слепцов, д-р техн. наук, проф., зав. каф., А. Ю. Тянгинский, канд. техн. наук, доц., С. А. Артюхов, аспирант, М. В. Церулев, аспирант, ГОУ ВПО "МАТИ" — Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского, e-mail: artukhov@mail.ru, 08fraktal@inbox.ru

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ ЛАЗЕРНО-ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. ЧАСТЬ 1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

Рассматривается лазерно-оптический метод определения концентрации наноструктурированных жидких сред. На примере исследования водного раствора наночастиц серебра демонстрируется получение зависимости концентрации металла от светопропускания раствора. Проводится обоснованный выбор вида и параметров эмпирической формулы из класса наиболее распространенных формул с двумя и тремя параметрами, наилучшим образом аппроксимирующей зависимость концентрации от светопропускания в смысле минимизации суммы квадратов отклонений.

**Ключевые слова:** эмпирические формулы, концентрация, наночастицы, коллоидные растворы, лазерно-оптический метод

#### Введение

Практическое применение нанодисперсных растворов металлов определяет потребность в нахождении характеристических свойств данных сред, важных для их приложений. В первую очередь возникает потребность в определении концентрации металла в растворе. Данная работа посвящена исследованию лазерно-оптического метода контроля концентрации коллоидных растворов, основанного на явлении абсорбции света, а также его математическому описанию. При этом проводится обоснованный выбор класса эмпирических формул, наилучшим образом аппроксимирующих зависимость концентрации от светопропускания раствора в смысле минимизации невязок, и определяются параметры выбранных формул.

## Метод определения концентрации на основе фотометрии

В настоящее время оптические методы исследования коллоидов являются наиболее распространенными в силу их простоты и достаточно высокого качества результатов. К оптическим методам относится и фотометрический подход, основанный на сравнении светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, и светового потока, прошедшего через исследуемую среду. Вследствие рассеяния и поглощения света нанодисперсными системами наблюдаются различные значения световых потоков, прошедших через растворы с разными характеристиками. В основу метода положен закон Бугера—Ламберта—Бэра:

$$I_n = I_0 \mathbf{e}^{-\varepsilon cl},\tag{1}$$

где  $I_n$  — интенсивность прошедшего света;  $I_0$  — интенсивность падающего света; є —молярный коэффициент поглощения; c — молярная концентрация; l — толщина поглощающего слоя. Молярный коэффициент поглощения зависит от длины волны абсорбируемого света, температуры и природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, не зависит от концентрации [1]. На интенсивность прошедшего света влияет также размер частиц вследствие фиктивной абсорбции, обусловленной светорассеянием, хотя в формуле Бугера—Ламберта—Бэра соответствующих переменных нет. Таким образом, для металлических растворов можно привести уравнение, учитывающее дисперсность системы:

$$I_n = I_0 \mathbf{e}^{-\varepsilon c l/f(r)}.$$
 (2)

Выразив отсюда с, получаем

$$c = -f(r)\ln(I_n/I_0)/\varepsilon l.$$
(3)

Таким образом, различные концентрации однотипных металлических растворов одинаковой дисперсности влияют только на отношение  $I_n/I_0$ . При соблюдении указанных условий справедливо выражение

$$c = F(I_n/I_0). \tag{4}$$

Если использовать датчики, преобразующие интенсивность светового потока в электрический сигнал, то по отношению фототоков или фотоЭДС, возникающих от прошедшего сквозь раствор и падающего света, можно определить зависимость концентрации раствора от его светопропускания.

Изложенные соображения легли в основу создания технического решения для определения светопропускания коллоидных растворов металлов. Оно заключается в использовании: лазера в качестве источника света; фотодиодов, преобразующих интенсивность светового потока в электрический сигнал; мультиметра для измерения сигнала; источника постоянного тока и кюветы (или нескольких кювет). Схема установки представлена на рис. 1.

Данная опытная установка использовалась при проведении экспериментов в целях определения зависимости концентрации водного раствора серебра от затухания сигнала. Для успешного решения поставленной задачи необходимо иметь контрольный раствор с известной концентрацией, как можно более близкой к верхней границе используемых в практической деятельности концентраций. В нашем случае применялся подход, основанный на выпаривании раствора и взвешивании осадка. Концентрация полученного раствора вычислялась



Рис. 1. Схема установки лазерно-оптического контроля растворов: *1* — кювета с раствором; *2* — лазер; *3* — фотодиод; *4* — источник постоянного тока; *5* — мультиметр, *6* — подставка для кюветы; 7 — соединительные провода



Рис. 2. График зависимости концентрации водного раствора серебра от его светопропускания

по формуле  $c = m/V_p$ , где m — масса осажденного металла;  $V_p$  — объем коллоидного раствора. Так было определено значение концентрации контрольного раствора — 74,4 мг/л. Данный раствор помещают в кювету и снимают его фотоэлектрические характеристики. Соответствующее концентрации 74,4 мг/л показание мультиметра составило 0,286 мВ. В дальнейшем проводилось последовательное разбавление раствора в 2 раза и фиксация фотоЭДС до достижения концентрации 4,65 мг/л. Падающему световому потоку соответствует значение 0,342 мВ. Результаты эксперимента сведены в табл. 1.

На основе табличных данных был построен график зависимости концентрации раствора от его светопропускания k (рис. 2).

Возможно применение графического метода определения концентрации на основе полученной линии, однако в целях формального описания данной

		таолица т
<i>U<sub>n</sub></i> , мВ	$k = U_n/U_0$ , где $U_0 = 0,342$ мВ	с, мг/л
0,286 0,305 0,316 0,322 0,324	0,8363 0,8918 0,9240 0,9415 0,9474	74,4 37,2 18,6 9,3 4,65

Таблица 1

зависимости проведем обоснованный выбор эмпирической формулы, описывающей эту зависимость.

## Эмпирическая формула зависимости концентрации от светопропускания

Задача построения эмпирической формулы на основе экспериментальных данных  $(x_i, y_i)$ , i = 1, ..., n в общем случае заключается в нахождении такой функции  $f(x_i)$ , чтобы разность  $|f(x_i) - y_i|$  была мала в определенном смысле. Эта задача состоит из двух частей: 1) выяснение общего вида формулы; 2) определение наилучших ее параметров. Для решения нашей задачи предлагается ограничить множество вариантов зависимостей классами наиболее распространенных функций с двумя и тремя параметрами. В перечень зависимостей, содержащих два параметра и подлежащих рассмотрению, вошли следующие:

1. 
$$y = ax + b$$
.  
2.  $y = ax^{b}$ .  
3.  $y = ab^{x}$ .  
4.  $y = a + b/x$ .  
5.  $y = 1/(ax + b)$   
6.  $y = x/(ax + b)$   
7.  $y = a \ln x + b$ .

Определим необходимое условие существования эмпирической зависимости вида  $y = \tilde{f}(x; a, b)$  с двумя параметрами для заданной системы точек  $(x_i, y_i)$ . Пусть  $M_i(x_i, y_i)$ ,  $M_j(x_j, y_j)$ ,  $M_k(x_k, y_k)$  — три системы значений из имеющейся совокупности. Если кривая  $y = \tilde{f}(x; a, b)$  проходит через эти точки, то имеем систему уравнений

$$\begin{cases} y_i = \tilde{f}(x_i; a, b), \\ y_j = \tilde{f}(x_j; a, b), \\ y_k = \tilde{f}(x_k; a, b). \end{cases}$$
(5)

Для существования зависимости  $y = \tilde{f}(x; a, b)$  необходимо, чтобы система (5) имела решение.

На практике обычно ограничиваются тройкой точек: начальной  $(x_1, y_1)$ , промежуточной  $(x_s, y_s)$ ; конечной  $(x_n, y_n)$ . В работе [2] представлена таблица, облегчающая выбор вида эмпирической формулы среди указанных. Для проверки применимости той или иной формулы к исходным данным находят значения  $x_s = \bar{x}_s$  и  $y_s$ , проводят сравнение последнего со значением  $\bar{y}_s$ , помещенным в таблице. Выбирается та эмпирическая формула, для которой разность  $|y_s - \bar{y}_s|$  будет наименьшей. В случае большого значения этой разности соответствующая формула считается непригодной. Если значение  $x_s$  не представлено среди исходных данных, то применяется линейная интерполяция  $\hat{y}_s = y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{x+1} - x_i}$  ( $\bar{x}_s - x_i$ ),

где  $x_i$  и  $x_{i+1}$  — промежуточные значения, между ко-

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2010 -

Вид фор- мулы	$\overline{x}_s$	$\overline{y}_s$	$\hat{y}_s$	$ y_s - \overline{y}_s $	Выбор формулы
1	$\frac{x_1 + x_n}{2} =$	$\frac{y_1 + y_n}{2} =$	37,2	2,325	Подходит
2	= 0,89185 $\sqrt{x_1 x_n} =$ = 0,8901	= 39,525 $\sqrt{y_1 y_n} =$ = 18,6	38,34	19,74	Не подходит
3	$\frac{x_1 + x_n}{2} =$	$\sqrt{y_1 y_n} = 18,6$	37,2	18,6	Не подходит
4	$\frac{2x_1x_n}{x_1+x_n} =$	$\frac{y_1 + y_n}{2} =$	39,16	0,365	Подхо- дит на- илучшим
5	= 0,8884 $\frac{x_1 + x_n}{2} =$	$= 39,525$ $\frac{2y_1y_n}{y_1 + y_n} =$	37,2	28,447	образом Не подходит
6	$= 0,89185$ $\frac{2x_1x_n}{x_1 + x_n} =$	$= 8,753$ $\frac{2y_1y_n}{y_1 + y_n} =$	39,16	30,41	Не подходит
7	= 0,8884 $\sqrt{x_1 x_n} =$ = 0,8901	$= 8,753$ $\frac{y_1 + y_n}{2} =$	38,34	1,185	Подходит
	,	= 39,525			

Таблица 2

торыми находится  $\bar{x}_s$ . Полученные вследствие вычислений результаты представлены в табл. 2.

Получаем, что лучшее приближение в классе обозначенных двухпараметрических функций дает зависимость вида  $y = a + \frac{b}{k}$ , т. е. применительно к нашей залаче

$$c(k) = a + \frac{b}{k}.$$
 (6)

Наиболее распространенными способами нахождения параметров эмпирических формул являются метод средних и метод наименьших квадратов.

Согласно методу средних, наилучшим приближением считается то, для которого равна нулю алгебраическая сумма всех отклонений  $\varepsilon_i = \tilde{f}(x_i; a, b) - y_i$ , т. е.

$$\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i = 0.$$
 (7)

Для определения  $a_1, ..., a_m$  по методу средних, где m < n, отклонения разбивают на m групп и составляют систему, содержащую m уравнений, основанных на уравнении (7). В результате решения системы находят  $a_1, ..., a_m$ .

Согласно методу наименьших квадратов, наилучшими коэффициентами  $a_1, ..., a_m$  считаются те, для которых сумма квадратов отклонений

$$S(a_1, ..., a_m) = \sum_{i=1}^{n} [\tilde{f}(x_i; a_1, ..., a_m) - y_i]^2$$
(8)

будет минимальной. Используя условия экстремума функции нескольких переменных, получаем нормальную систему для определения  $a_1, ..., a_m$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \\ \vdots \\ \frac{\partial S}{\partial a_m} = 0. \end{cases}$$
(9)

В случае, если эмпирическая функция представляет собой полином  $y = a_0 + a_1 x + ... + a_m x^m$ , система (9) примет вид [2]

$$a_{0}n + a_{1}[x] + a_{2}[x^{2}] + \dots + a_{m}[x^{m}] = [y],$$

$$a_{0}[x] + a_{1}[x^{2}] + a_{2}[x^{3}] + \dots +$$

$$+ a_{m}[x^{m+1}] = [xy],$$

$$\vdots$$

$$a_{0}[x^{m}] + a_{1}[x^{m+1}] + a_{2}[x^{m+2}] + \dots +$$

$$+ a_{m}[x^{2m}] = [x^{m}y],$$
(10)

где  $[x^{j+k}] = \sum_{i=1}^{n} x_i^{j+k}, [x^j, y] = \sum_{i=1}^{n} x_i^j y.$ 

Используем метод наименьших квадратов для определения коэффициентов a и b зависимости (6). Преобразовав (6), получаем xy = ax + b. Пусть Y = xy, X = x, тогда имеем Y = b + aX. Далее, применив обработку данных, как показано в работе [2], получим табл. 3.

Согласно (10), имеем систему

 $\begin{cases} 5b + 4,541a = 125,7434, \\ 4,541b + 4,13247a = 109,9183, \\ b + 0,9082a = 25,14868, \\ b + 0,910035a = 24,20574. \end{cases}$ 

Откуда  $a = -513,86376 \approx -513,86; b = 491,84.$ Таким образом, эмпирическая формула, найденная по методу наименьших квадратов, имеет вид

$$c(k) = \frac{491,84}{k} - 513,86. \tag{11}$$

Формула, полученная методом средних,

$$c(k) = \frac{490,3212}{k} - 512,1928.$$
(12)

Таблица 3

k	с, мг/л	$X^0 = k^0$	X = k	$X^2 = k^2$	Y = kc	$XY = k^2c$
0,8363 0,8918 0,9240 0,9415 0,9474 Σ	74,4 37,2 18,6 9,3 4,65	1 1 1 1 5	0,8363 0,8918 0,9240 0,9415 0,9474 4,541	0,699398 0,795307 0,853776 0,886422 0,897567 4,13247	62,22072 33,17496 17,1864 8,75595 4,40541 125,7434	52,03519 29,58543 15,88023 8,243727 4,173685 109,9183

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2010 –

Таблица 4

Mer	год наименьших квадр	атов		Метод средних	
с <sub>эмп</sub>	$c_{_{\rm ЭМП}} - c_{_{\rm ЭКСП}}$	$(c_{\rm ЭМП} - c_{\rm ЭКСП})^2$	$c_{_{\rm ЭМП}}$	$c_{ m эмп} - c_{ m эксп}$	$(c_{\rm ЭМП} - c_{\rm ЭКСП})^2$
74,25431 37,65379 18,43437 8,540425 5,28714	$\begin{array}{c} 0,145687 \\ -0,453792 \\ 0,165628 \\ 0,759575 \\ -0,63714 \\ \Sigma \end{array}$	0,021224689 0,205927479 0,027432537 0,576954402 0,405946793 1,2374859	74,10542 37,61792 18,45785 8,594454 5,351215	$\begin{array}{c} 0,294582 \\ -0,41792 \\ 0,142151 \\ 0,705546 \\ -0,701215 \\ \Sigma \end{array}$	0,086778353 0,174657036 0,020206807 0,49779462 0,491702756 1,271139572

Найдем отклонения эмпирических зависимостей от результатов эксперимента и сумму квадратов этих отклонений (табл. 4).

Метод наименьших квадратов в данном случае дает меньшую ошибку приближения, чем метод средних, в смысле минимизации суммы квадратов отклонений. Исходя из сказанного в классе формул с двумя параметрами лучшее приближение в определенном смысле дает эмпирическая зависимость

 $c(k) = \frac{491,84}{k} - 513,86$ . Среднее значение погрешно-

сти равно 4,65 %.

В классе формул, содержащих три параметра, выделим наиболее распространенные зависимости для оценки возможности их использования  $y = ax^2 + bx + c$ ,  $y = ax^b + c$  и  $y = ae^{bx} + c$ .

Рассмотрим формулу вида  $y = ax^2 + bx + c$  с тремя параметрами. Приведем критерий применимости этой формулы. Пусть  $M_i(x_i, y_i)$  — табличные значения, причем  $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i > 0$ , i = 1, ..., n - 1. Разделенные разности первого и второго порядков имеют вид

$$\frac{\Delta y_i}{\Delta x_i} = \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i}$$
 и  $\frac{\Delta \left(\frac{\Delta y_i}{\Delta x_i}\right)}{\Delta_1 x_i}$ , где  $\Delta_1 x_i = x_{i+2} - x_i$ .

В работе [3] доказывается, что точки  $M_i(x_i, y_i)$  расположены на параболе  $y = ax^2 + bx + c$  тогда и только тогда, когда сохраняют постоянное значение все разделенные разности второго порядка. Требуемые для анализа данные сведены в табл. 5.

Как видно из таблицы, вторые разделенные разности не являются постоянными, поэтому можно

сделать вывод, что параболическая зависимость плохо аппроксимирует исходные данные.

Проверим степенную зависимость вида  $y = ax^b + c$ . Преобразовав, имеем  $\lg(y - c) = \lg a + b \lg x$ . Пусть  $Y = \lg(y - c), X = \lg x$ , тогда  $Y = \lg a + b X$ . Определение параметров начнем с нахождения c. Для этого составим среднее геометрическое  $x_s = \sqrt{x_1 x_n}$ , где  $x_1$ ,  $x_n$  — крайние значения переменной (в нашем случае светопропускания), и найдем соответствующее значение  $y_s$ . Составим три уравнения  $y_1 = c + ax_1^b$ ;  $y_s = c + ax_s^b$ ;  $y_n = ax_n^b$ . Возводя  $x_s = \sqrt{x_1 x_n}$  в степень b и умножая на a, получаем  $ax_s^b = \sqrt{ax_1^b ax_n^b}$ , или  $y_s - c = \sqrt{(y_1 - c)(y_n - c)}$ . Выражая из последнего равен-

ства *c*, находим  $c = \frac{y_1 y_n - y_s^2}{y_1 + y_n - 2y_s}$ . В нашем случае

$$x_s = 0,8901; y_s = 18,6; c = \frac{74,4 \cdot 4,65 \cdot 18,6^{\circ}}{74,4 \cdot 4,65 - 2 \cdot 18,6} = 0.$$

Далее находим a и b методом наименьших квадратов (табл. 6).

Находим коэффициенты таким же образом, как в случае с формулой (6):

$$b = -20,03,$$
  
 $a = 2,65.$ 

Оценим отклонения формулы  $c(k) = 2,65k^{-20,03}$  от экспериментальных итогов (табл. 7).

Погрешность вычислений, проведенных по выражению  $c(k) = 2,65k^{-20,03}$ , составляет в среднем 32,15 %, что неприемлемо. Полученный результат

Таблица 5

x	$\Delta x$	у	$\Delta y$	$\frac{\Delta y}{\Delta x}$	$\Delta\left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)$	$\Delta_1 x$	$\frac{\Delta\left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)}{\Delta_1 x}$
0,8363 0,8918 0,9240 0,9415 0,9474	0,0555 0,0322 0,0175 0,0059 —	74,4 37,2 18,6 9,3 4,65	-37,2 -18,6 -9,3 -4,65 -	-670,27 -577,64 -531,43 -788,14 -	92,63 46,21 -256,71 	0,0877 0,0497 0,0234 — —	1056,21 929,78 -10 970 -

Таблица 6

k	<i>с</i> , мг/л	$X^0 = [\lg k]^0$	$X = \lg k$	$X^2 = [\lg k]^2$	$Y = \lg c$	$XY = \lg k \cdot \lg c$
0,8363 0,8918 0,9240 0,9415 0,9474 Σ	74,4 37,2 18,6 9,3 4,65	1 1 1 1 1 5	$\begin{array}{r} -0,077638\\ -0,049733\\ -0,034328\\ -0,02618\\ -0,023467\\ -0,211345\end{array}$	0,006208 0,002473 0,001178 0,000685 0,000551 0,010915	1,871573 1,570543 1,269513 0,968483 0,667453 6,347565	$\begin{array}{r} -0,145305\\ -0,078107\\ -0,04358\\ -0,025355\\ -0,015663\\ -0,308009\end{array}$

			Таблица 7
с <sub>эксп</sub>	c <sub>эмп</sub>	$c_{ m эмп} - c_{ m эксп}$	$(c_{\rm ЭМП} - c_{\rm ЭКСП})^2$
74,4 37,2 18,6 9,3 4,65	95,13341 26,26567 12,90733 8,863899 7,82136	-20,73341 10,93433 5,692674 0,436101 -3,17136	429,8743927 119,5595645 32,40653347 0,190184468 10,05752296

в смысле неприменимости степенного приближения согласуется с данными, полученными на этапе проверки моделей с двумя параметрами (см. табл. 2).

Рассмотрим теперь формулу

$$y = a\mathbf{e}^{bx} + c. \tag{13}$$

Найдем параметры этой формулы. Логарифмируя, получаем  $\lg(y - c) = \lg a + 0.43429bx$ . Обозначив  $Y = \lg(y - c), X = x$ , приводим выражение (13) к линейному виду:  $Y = \lg a + 0.43429bX$ .

Определим параметр *c*, применяя рассуждения, аналогичные приведенным в предыдущем абзаце и используя  $x_s = \frac{x_1 + x_n}{2}$ . Подставляя найденные значения  $y_1$ ,  $y_s$ ,  $y_n$  в формулу (13) и преобразуя ее, получим  $(y_1 - c)(y_n - c) = (y_s - c)^2$ . Решая уравнение относительно *c*, получим  $c = \frac{y_1 y_n - y_s^2}{y_1 + y_n - 2y_s}$ . Для на-

шего примера  $x_s = 0,89185$ ,  $y_s = 37,2$ , c = -223,2.

Коэффициенты *а* и *b* находим по методу наименьших квадратов (табл. 8).

Вычисляя *а* и *b* по аналогии с предыдущими примерами, имеем

$$\int b = -2,36, \\
a = 2143,77$$





Получаем эмпирическое выражение

$$c(k) = 2143,77\mathbf{e}^{-2,36k} - 223,2.$$
(14)

Качество приближения оценено в табл. 9.

Среднее значение погрешности формулы (14) составляет 5,62 %, что можно признать достаточно хорошим результатом, однако двухпараметрическая зависимость  $c(k) = \frac{491,84}{k} - 513,86$  дает лучшее приближение и в смысле минимизации суммы квадратов отклонений, и в смысле минимизации среднего значения погрешности.

k	<i>с</i> , мг/л	$X^0 = k^0$	X = k	$X^2 = k^2$	$Y = \lg(c + 223, 2)$	$XY = k \cdot \lg(c + 223, 2)$
0,8363	74,4	1	0,8363	0,699398	2,473632927	2,068699
0,8918	37,2	1	0,8918	0,795307	2,41564098	2,154269
0,9240	18,6	1	0,9240	0,853776	2,38345297	2,202314
0,9415	9,3	1	0,9415	0,886422	2,366422957	2,227987
0,9474	4,65	1	0,9474	0,897567	2,357649033	2,233637
Σ		5	4,541	4,13247	11,99680219	10,88691

Таблица	9
---------	---

с <sub>эксп</sub>	с <sub>эмп</sub>	$c_{_{ m ЭМП}} - c_{_{ m ЭКСП}}$	$(c_{\rm EMII} - c_{\rm EKCII})^2$
74,4 37,2 18,6 9,3 4,65	74,66884 38,10106 18,98 9,181691 5,968431	$\begin{array}{c} -0,268836\\ -0,0901063\\ -0,379997\\ 0,118309\\ -1,318431\\ \Sigma\end{array}$	0,072272532 0,811914378 0,144397974 0,01399698 1,738260643 2,780842507

#### Заключение

Таким образом, рассмотрен лазерно-оптический метод определения концентрации наноструктурированных жидких сред. Показано применение данного подхода при исследовании водного раствора нано-

#### УДК 621.791.3

**В. Н. Штенников**, канд. техн. наук, зам. нач. упр., ФГУП УЭЗМ, г. Екатеринбург e-mail: shtennikov@uemz.ru

#### ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ПАЯЛЬНОГО СТЕРЖНЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КОНТАКТНОЙ ПАЙКИ

Описаны результаты исследований по влиянию длины паяльного стержня на температуру контактной пайки, которая оказывает решающее влияние на качество паяных соединений.

**Ключевые слова:** электронный прибор, качество, пайка, температура пайки.

Известно, что температура и время пайки электронных компонентов должны поддерживаться в узком диапазоне, чтобы, с одной стороны, обеспечить смачивание припоем соединяемых поверхностей и образование необходимого слоя взаимной диффузии, а с другой — исключить образование интерметаллидов, оказывающих заметное влияние на качество паяных соединений [1]. Опасность перегрева термочувствительных компонентов еще больше сужает температурно-временной интервал пайки электронных приборов.

В п. 3.8.6.2.4 международного стандарта IPC-HDBK-001 "Справочник и руководство в дополнение к J-STD-001D", используемого на российских предприятиях, говорится следующее: "Для уменьшения времени пайки температуру наконечника надо устанавливать гораздо выше температуры плавления припоя, чтобы обеспечить быструю передачу соединению тепловой энергии. Чрезмерное повышение исходной температуры паяльника частиц серебра. Проведен обоснованный выбор эмпирической формулы в классе перечисленных выше функций с двумя и тремя параметрами в виде

$$c(k) = \frac{491,84}{k} - 513,86.$$

Согласие результатов, полученных в результате эксперимента и вычисленных по формуле (11), по-казано на рис. 3.

#### Список литературы

1. Волков В. А. Коллоидная химия. URL: http:// www.xumuk.ru/colloidchem.

2. Демидович Б. П., Марон И. А., Шувалова Э. З. Численные методы анализа. Приближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения. М.: Наука, 1967.

3. Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. М.: Наука, 1966.

в целях противостояния падению температуры наконечника и поддержки достаточной интенсивности теплопередачи может вызвать перегрев чувствительных компонентов. Для пайки при меньших температурах теплоемкость наконечника повышают. Это уменьшает падение температуры наконечника и поддерживает большую разницу температур наконечника и соединения, делая теплопередачу максимально быстрой".

В разделе "Паяльники" международного стандарта IEC (МЭК) 61192-1 "Процесс пайки" рекомендуется: "Во избежание повреждения компонентов паяльники следует выбирать в соответствии с размерами и тепловой массой паяемых контактов".

В нормативной и технической литературе не содержится аналитических зависимостей между конструктивными параметрами паяльного оборудования и температурой контактной пайки.

В работе [2] освещен вопрос охлаждения длинного паяльного стержня при одиночной пайке  $(L \ge \sqrt{\pi a \tau_{\Pi}}, \text{ где } a - \text{коэффициент температуро$  $проводности, м<sup>2</sup> · c<sup>-1</sup>; <math>\tau_{\Pi}$  — время пайки, с; L длина паяльного стержня, считая от его паяющего конца до изотермичной части (значительного утолщения или терморегулятора), м, что обычно реализуется при работе с традиционными паяльными станциями. Влияние мощности и теплоемкости оборудования для контактной пайки рассмотрено автором в работе [3]. В последнее время длину паяльного стержня в паяльных станциях уменьшают [4], что ранее было характерно только для специальных автоматов контактной пайки микросхем с планарными выводами. В связи с этим встал вопрос об оценке влияния длины паяльного стержня на температуру его паяющего конца, определяющего температуру пайки, при условии, что непаяющий конец стержня изотермичен.

На основе сопоставления величины теплообмена паяльного стержня с воздухом и паяным соединением при пайке можно показать, что влиянием теплообмена с воздухом можно пренебречь, если диаметр паяльного стержня значительно более 0,1 мм, что всегда выполняется.

Таким образом, для изучения вопроса теплообмена паяльного стержня оборудования с паяным соединением можно использовать известные в литературе решения для ограниченной пластины, на поверхности которой задан тепловой поток [5].

После численного решения известного в литературе уравнения по охлаждению ограниченной пластины, одна поверхность которой изотермична, а на вторую воздействует тепловой поток, эквивалентный воздействию паяного соединения, а именно вида const/ $\sqrt{\tau_{\Pi}}$ , автором статьи получена формула для короткого паяльного стержня ( $L \leq \sqrt{\pi a \tau_{\Pi}}$ ) с изотермичным непаяющим концом:

$$\frac{\Delta t_{1u}}{\Delta t_1} = (\pi F_0)^{-0.5},\tag{1}$$

где  $\Delta t_{1u}$  — снижение температуры паяющего конца короткого стержня с изотермичным непаяющим концом по отношению к температуре холостого хода, °C;  $\Delta t_1$  — снижение температуры паяющего конца бесконечно длинного стержня при одиночной пайке по отношению к температуре холостого

хода, °C;  $F_0 \equiv \frac{a\tau_{\Pi}}{L^2}$  — критерий Фурье.

Используя известное в литературе решение для разогрева ограниченной пластины, одна поверхность которой изотермична, а вторая теплоизолирована, автором публикации получено также выражение для постоянной времени разогрева паяющего конца короткого стержня с изотермичным непаяющим концом:

$$\tau_{\rm OH} = \frac{4L^2}{\pi^2 a}.$$
 (2)

Для пайки выводов микросхем к контактным площадкам многослойных печатных плат, расположенным на разных уровнях, использовался полуавтомат контактной пайки с диаметром паяльного стержня 0,8 мм, обеспечивающим пайку выводов микросхем с шагом 1,25 мм на открытые контактные площадки многослойной печатной платы. Время пайки определяли с помощью электронного секундомера-таймера СТЦ1, который фиксировал начало и окончание контакта стержня с паяным соединением с погрешностью 0,02 с.

Температуру паяльного стержня полуавтомата измеряли с помощью медь-константановой термопары с диаметром проводов 0,06 мм, закрепленной не далее 0,5 мм от его паяющего торца, в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4.

Экспериментальные данные и расчетные значения в пределах погрешности эксперимента (±13 %) совпали как для охлаждения паяющего конца стержня во время пайки, так и для его разогрева после пайки.

Качество паяных соединений оценивали:

- визуально, с помощью микроскопа МБС-2 при увеличении (25...50)<sup>X</sup>;
- методом исследования шлифов паяных соединений;
- по механической прочности, на разрывной машине типа 2092 с использованием динамометра П 770094.

#### Результаты эксперимента

Общее число микросхем, паяных на платы, составило 1936 шт., число выполненных и исследованных паяных соединений — 27104 шт.

Формы паяных соединений, получаемых на полуавтомате и вручную, практически не отличаются друг от друга.

Средние значения механической прочности паяных соединений, выполненных на полуавтомате, с классификацией по режимам пайки и видам контактных площадок, представлены в таблице.

Установлено, что значения механической прочности паяных соединений, выполненных на многослойных печатных платах с открытыми контактными площадками с учетом рекомендаций данной работы, не ниже, чем прочность соединений, паяных вручную на печатных платах без "колодцев", а также превышают требования, установленные в ОСТ4 ГО 054.014 "Узлы и блоки радиоэлектронной аппаратуры на микросхемах. ТТП сборки" (1 Н

Средние значения механической прочности паяных соединений (ньютонов на вывод), выполненных на полуавтомате

Кон-	t = 2	60 °C	t = 2	80 °C	$t = 300 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	
такт- ные пло- щадки	$\tau_{\Pi} = 1,3 c$	$\tau_{\Pi} = 2,0 c$	$\tau_{\Pi} = 0.8 c$	$\tau_{\Pi} = 2,0 c$	$\tau_{\Pi} = 0.5 c$	$\tau_{\Pi} = 1,3 c$
Оди- нарные Двой- ные Трой- ные	$7,71 \pm \\ \pm 0,81 \\ 5,31 \pm \\ \pm 0,97 \\ -$	$7,45 \pm \\ \pm 0,88 \\ 6,27 \pm \\ \pm 0,94 \\ -$	7,32 ± ± 0,93 —	$\begin{array}{r} 9,28 \pm \\ \pm \ 0,82 \\ 5,14 \pm \\ \pm \ 0,96 \\ 4,13 \pm \\ \pm \ 0,94 \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,65 \pm \\ \pm \ 0,97 \\ 4,25 \pm \\ \pm \ 0,98 \\ 3,90 \pm \\ \pm \ 0,98 \end{array}$	$7,74 \pm 0,95 \\ 4,54 \pm 0,82 \\ 3,13 \pm 0,93$

на вывод). Значения механической прочности паяных соединений, выполненных на двойных и тройных контактных площадках, ниже, чем на одинарных.

#### Выводы

- Снижение температуры паяющего конца короткого стержня ( $L \leq \sqrt{\pi a \tau_{\Pi}}$ ) оборудования для контактной пайки может быть аппроксимировано линейной функцией от  $F_0^{-0.5}$ .
- Механическая прочность паяных соединений, выполненных по рекомендациям проведенных исследований на печатных платах с открытыми контактными площадками, не ниже, чем на печатных платах с металлизированными отверстиями.
- Прочность паяных соединений, выполненных на двойных и тройных контактных площадках печатных плат, ниже, чем на одинарных, что можно объяснить большим снижением температуры паяющего конца стержня во время пайки. Полученные результаты учтены в конструкции печатных плат: двойные и тройные контактные площадки разнесены в две и три раз-

Элементы МНСТ

дельные контактные площадки с обеспечением электрической связи на максимально большом расстоянии.

Установленные зависимости могут быть использованы для оценки тепловых характеристик паяльного инструмента, разработки оптимальной конструкции паяльных станций и автоматов контактной пайки, обеспечения оптимального температурного режима контактной пайки, повышения технологичности паяных соединений печатных плат.

#### Список литературы

1. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Контактные металлургические процессы при пайке. М.: Металлургия, 1977. 192 с.

2. Штенников В. Н. Опыт предприятия по изучению охлаждения паяльных стержней при пайке // Компоненты и технологии. 2005. № 4. С. 196—199.

3. Штенников В. Н. Разогрев и охлаждение паяльного инструмента при пайке // Компоненты и технологии. 2004. № 8. С. 212—214.

4. Ли Нинг-Ченг. Технология пайки оплавлением, поиск и устранение дефектов: поверхностный монтаж, BGA, CSP и flip chip технологии. М.: Издательский Дом "Технологии", 2006. 392 с.

5. **Карслоу Г., Егер Д.** Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.

#### УДК 621.9.04

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, проф., e-mail: cmid@eltech.ru, M. А. Усикова, аспирант, e-mail: usikova.maria@mail.ru, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

### ПРОЦЕССЫ ПРЕПАРИРОВАНИЯ ПРИ РЕИНЖИНИРИНГЕ ИЗДЕЛИЙ МИКРОТЕХНИКИ

Внедрение процесса реинжиниринга в современную электронную промышленность предполагает разработку новых методик исследования объектов микротехники, а значит, применения новых технологических и аналитических методов препарирования в целях контроля топологии исследуемых систем.

В работе наряду с разрушающими методами препарирования, такими как механическое вскрытие изделий микротехники с последующим удалением структурообразующих слоев, рассмотрены неразрушающие методы исследования с возможностью сохранения работоспособности системы для дальнейшего электрического анализа.

**Ключевые слова:** интегральная схема, препарирование, травление, кристалл, топология

#### Введение

Реинжиниринг электронной компонентной базы широко используется в мировой практике для обеспечения оценки конкурентоспособности разрабатываемых изделий микро- и нанотехники, интеграции лучших конструкторско-технологических решений, а в последнее время — для контроля информационной безопасности.

Сегодня термин "реинжиниринг" часто заменяется более мягким "обратное проектирование". Сущность этого процесса вполне очевидна, и одним из важнейших его элементов является этап препарирования изделий. Помимо интегральных схем такими изделиями все чаще становятся микродатчики или микроисполнительные устройства. В рамках современных тенденций в условиях "систем на кристалле" имеет место конструкторскотехнологическая интеграция модулей различного функционального назначения, в том числе и радиоканала.

Данная работа систематизирует и обобщает различные этапы и процессы препарирования объектов микротехники с микро- и наноразмерным разрешениями.

## 1. Механические и химические методы препарирования

Методы и технологии обратного проектирования можно разделить на две большие группы: разрушающие и неразрушающие.

Разрушающие методы используются главным образом для определения физической структуры, функциональной схемы и технологии изготовления устройства микросистемной техники (МСТ) или чипа интегральной схемы (ИС).

Неразрушающие методы в пределах своих возможностей используются для определения алгоритмов и параметров работы микроизделий и обеспечивают считывание информации из встроенной памяти ИС.

#### 1.1. Разрушающие методы препарирования

Рассмотрим ряд механических и жидкостных методов препарирования устройств МСТ и ИС.

На *первой стадии* проводится вскрытие корпуса устройства, т. е. освобождение лицевой поверхности кристалла. Вскрытие корпуса устройств микромеханики имеет особенности, обусловленные тем, что корпус устройства полый и, как правило, загерметизирован методом пайки.

Для вскрытия устройства его корпус сначала необходимо нагреть таким образом, чтобы тепловое поле по поверхности было практически равномерным, иначе может произойти механическое нарушение целостности устройства. Нагрев следует продолжать до тех пор, пока припой не начнет плавиться, после чего необходимо осторожно сместить крышку, не допуская при этом воздушных потоков, и равномерно остудить всю конструкцию на специальной подставке.

Результаты, полученные после удаления крышки при препарировании акселерометра, представлены на рис. 1.

Операции "вскрытия" микросхем определяются типом и конструкцией их корпуса. В процессе препарирования исходя из конструкции корпуса может механически с учетом способа герметизации удаляться керамическая или пластмассовая крышка.

Вскрытие интегральных микросхем, закорпусированных в пластмассу, разделяется на два этапа:

механическая шлифовка пластмассового корпуса с лицевой стороны кристалла и жидкостное химическое дотравливание (удаление) пластмассы с интересующего для анализа участка поверхности кристалла (рис. 2).

Обычно толщина пластмассы над кристаллом варьируется от 0,5 до 3 мм. Задачей механической шлифовки является уменьшение толщины слоя пластмассы до 0,1...0,3 мм, что облегчает последующее химическое дотравливание.

Химическое дотравливание пластмассы проводят либо в горячей концентрированной (70 %) серной кислоте при температуре 160...180 °C, либо в концентрированной (99 %) азотной кислоте при температуре 60...80 °С. Чаще всего пользуются серной кислотой, так как она не требует специальных условий хранения и не взрывоопасна. Указанная концентрация серной кислоты необходима для того, чтобы нагреть ее до нужной температуры. В противном случае она начинает кипеть при более низкой температуре из-за присутствия в растворе большого количества воды. Недостатком использования в качестве травителя серной кислоты является стравливание незащищенных контактных алюминиевых площадок и, следовательно, нарушение работоспособности микросхемы. Эта проблема решается при использовании вместо серной концентрированной азотной кислоты. Поскольку она представляет опасность при транспортировке и взрывоопасна, ее синтезируют в небольших количествах, непосредственно на месте, путем химической реакции между концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KNO3. При использовании концентрированной азотной кислоты алюминиевые контактные площадки не стравливаются, однако тонкие золотые проводники могут отслаиваться от их поверхности, также нарушая функционирование.

На второй стадии для наблюдения и последовательной регистрации топологии всех слоев кристалла-чипа осуществляется послойное прецизионное их удаление, включая слои металлизации, поликремния и защитно-изолирующих покрытий.

На заключительной стадии проводится окрашивание (декорирование) очищенной поверхности кремниевого кристалла для выявления типа и уровня легирования полупроводниковых областей, сформированных разными методами (диффузия, имплантация).

Удаление защитно-изолирующих слоев и слоев металлизации. Многослойная металлическая разводка интегральных схем (2...8 слоев), как правило, выполняется из пленок алюминия (0,5...1,0 мкм) и сплавов на его основе. В ряде случаев в топоразводке используются слои металлов Cu, Mo, Ti, W, Pd, их силицидов или нитридов. В последние годы широко применяют металлическую разводку, со-



Рис. 1. Наблюдаемые фрагменты акселерометра после удаления крышки устройства: *a* — общий вид; *б*, *в* — изображения топологии ограничителя и якоря движущейся массы; *г*, *д* — объемные 3D-изображения ограничителя и якоря



a — после механической шлифовки, до появления золотых проволочек, соединяющих контактные площадки с траверсами;  $\delta$  — после химического дотравливания пластмассы в серной или азотной кислоте

стоящую из пяти последовательно нанесенных пленок: TiN (20...40 нм), Ti (40...60 нм), Al с присадкой меди (порядка 1 мкм), Ti (40...60 нм), TiN (20...40 нм). Для пассивации поверхности кристаллов ИС используют диэлектрические пленки, защищающие поверхность от воздействия окружающей среды и выполняющие роль электрического изолятора между слоями металлической разводки. Наиболее широко для этих целей используются диоксид кремния и нитрид кремния. В последнее время стали применять высокотемпературные полимерные покрытия на основе полиимидных смол. Толщина защитно-изолирующих покрытий обычно составляет 0,7...2,0 мкм.

Поскольку для получения изображения топологии необходимо оптическое или электрофизическое взаимодействие микроскопической зондовой системы с поверхностью металлической или поликремневой разводки, выполняется последовательное послойное удаление защитных и проводящих слоев методами жидкостного химического и реактивного ионно-плазменного травления в среде галогеносодержащих газов.

Для послойного последовательного удаления слоев с кристалла-чипа также может использоваться сверхпрецизионная механическая полировка. Однако этот метод чрезвычайно трудоемок, пока методически плохо отработан и, кроме того, наряду с проблемами неплоскопараллельности обработки он не является избирательным. Для его реализации могут быть использованы системы прецизионной полировки, например, MultiPrep System фирмы Allied High Tech products Inc.

Жидкостное травление в большинстве случаев является оптимальным способом удаления слоев металлизации. Травление металлов включает в себя многие электрохимические процессы. Химическая реакция вызывает протекание тока, причем металл является анодом:

$$M \to M^{n+} + ne.$$

Большинство металлов покрыто естественным оксидом. Для удаления этого пассивирующего слоя добавляется вспомогательный травитель. В растворе происходит катодное восстановление окисляющего areнта.

Однако при удалении пленок пассивации и межслойной изоляции в кристаллах СБИС с субмикрометровыми размерами жидкостный метод может приводить к повреждению нижележащей металлической разводки (отслоению тонких металлических шин) за счет бокового подтрава, обусловленного изотропным характером жидкостного травления пленки диэлектрика.

Одним из направлений повышения избирательности травления защитно-изолирующих покрытий, используемых в современной микротехнологии, является применение ионно-плазменных методов обработки.

В основе ионно-плазменного травления лежит использование высокочастотного тлеющего разряда при низком давлении, в процессе горения которого происходит частичная диссоциация и ионизация молекул рабочего газа за счет неупругих соударений с быстрыми электронами. Таким образом, формируются химически активные и заряженные частицы, причем компоненты для травления выбирают таким образом, чтобы частицы взаимодействовали с поверхностью твердого тела, подвергаемой травлению, с формированием летучих продуктов реакции.

Направленность (анизотропия) и избирательность травления являются важнейшими парамет-



Рис. 3. Блок-схема экспериментального комплекса РИПТ с подвижной магнитной системой

рами реактивного ионно-плазменного травления (РИПТ).

Степень селективности РИПТ характеризуется соотношением скоростей травления различных материалов в определенной газовой среде. Например, при использовании фторсодержащей плазмы  $SF_6$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$  скорости травления пленок  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  более чем на два порядка выше скорости травления алюминиевой металлизации, а при травлении полиимидов в кислородосодержащей плазме (смесь кислорода с азотом или аргоном) соотношение скоростей еще выше [1].

На рис. 3, 4 представлены схема и внешний вид разработанной в СПбГЭТУ экспериментальной установки на базе вакуумного поста ВУП-5, дополнительно оснащенного встроенным магнитом с подвижной системой сканирования и микроколориметрической системой для контроля процесса травления. В качестве зарубежного аналога может быть рекомендована установка NEXTRAL 860. Фрагменты фотографии кристалла ИС, полученные в процессе послойного удаления проводящих и изолирующих слоев при совместном ис-



Рис. 4. Общий вид экспериментальной установки для послойного реактивного ионно-плазменного препарирования изолирующих слоев систем коммутации

пользовании методов жидкостного химического и реактивного ионно-плазменного травления представлены на рис. 5 (см. третью сторону обложки).

#### 1.2. Неразрушающие методы препарирования

В случае необходимости сохранения работоспособности микросхемы пластмасса должна быть удалена локально над интересующим участком кристалла, а удаление верхнего пассивирующего покрытия не должно приводить к разрушению нижележащей металлизации и транзисторов.

Для механической декапсуляции кристалла в пластмассовом корпусе, в том числе локального вскрытия корпуса на участке кристалла, может быть использована система ASAP-1 (рис. 6, см. четвертую сторону обложки).

Особенностью данной системы является обеспечение:

- обработки кристаллов различных размеров в корпусе и на подложке;
- низкодефектной обработки ультратонких образцов;
- полировки после первоначального "грубого" удаления материалов;
- регулирования наклона кристалла при обработке;
- минимальной толщины механически удаляемого слоя не более 200 нм;
- плоскопараллельности механической обработки поверхности пластины не хуже ± 5 %;
- точности измерения глубины обработки не хуже 1 мкм.

Наличие набора инструментов различного функционального назначения позволяет проводить последовательное удаление структурообразующих материалов микросхемы: пластмассы, керамики, медного экрана, кремния.

Система использует высокоточный вращающийся держатель, имеющий управляемую скорость движения, в который устанавливаются различного диаметра и назначения инструменты для шлифовки и полировки. Держатель располагается на стойке, двигающейся вертикально относительно поверхности образца. Образец крепится на столике, расположенном под вращающимся держателем и независимо передвигающемся по осям *XY* в диапазоне, указанном пользователем.

Тип инструмента является критическим для каждой определенной стадии обработки поверхности. Алмазные инструменты обеспечивают превосходное удаление герметизирующих материалов и материалов подложки, а также полировку поверхности кристалла. В случае удаления медного экрана используется фрезерный инструмент [2]. В качестве аналога может быть использована установка Chip UnZip (компания Hypervision Inc.) с компьютерным управлением для шлифовки и химико-механической финишной полировки.

Еще одним методом неразрушающего удаления пластмассы с лицевой стороны кристаллов является использование декапсулятора JetEtch фирмы NiseneTechnology Group (рис. 7, см. четвертую сторону обложки). Данная система обеспечивает локальное жидкостное химическое травление герметизирующей пластмассы в концентрированных серной или азотной кислотах. Локальность не хуже чем  $1,5 \times 1,5$  мм обеспечивается за счет травления через сменные диафрагмы из химически стойкой резины. Автоматические подача и отвод рабочих жидкостей и их нагрев в диапазоне 70...2000 °C обусловливают безопасность и удобство работы. Специальная конструкция карбидкремниевого нагревателя-сопла позволяет минимизировать расход реагентов (рис. 7, б). На рис. 8 (см. четвертую сторону обложки) в качестве иллюстрации приведена фотография вскрытой таким образом ИС с сохраненной ее работоспособностью.

Препарирование полупроводникового кристалла с "тыльной" (обратной) стороны. В связи с увеличением числа слоев металлической и поликремниевой разводки существенно возрастает сложность традиционного анализа топологии и схемотехнических решений. В значительной степени это связано с тем, что крайне затруднен доступ к наиболее информативным, нижним слоям поликремневой и металлической разводки, которые непосредственно участвуют в формировании функциональных элементов.

Поэтому весьма актуальной является задача неразрушающего контроля кристаллов при их препарировании, когда, например, "записанная" в изделии информация может сохраняться.

Одним из возможных приемов препарирования кристалла с сохранением работоспособности является вскрытие его с обратной стороны.

Процесс препарирования микросхемы с обратной (тыльной) стороны с возможностью сохранения ее работоспособности заключается в удалении части корпуса ИС, а также в утонении самого кристалла механическими методами, жидкостным химическим или реактивно ионно-плазменным травлением.

Микросхемы, смонтированные методом перевернутого кристалла (flip-chip конструкция), непосредственно готовы к утонению, поскольку тыльная сторона кристалла открыта, а лицевая припаяна к многослойной печатной плате и загерметизирована, что крайне важно при последующем жидкостном травлении кристалла. В случае препарирования незакорпусированных кристаллов ИС требуется предварительная защита лицевой поверхности, поскольку при дальнейшем жидкостном травлении подложки монокристаллического кремния лицевая сторона чипа не должна вступать в реакцию с химическими реактивами. Для подготовки к травлению кристалла ИС необходимо лицевую сторону предварительно приклеить эпоксидным клеем к кварцевой подложке, не вступающей во взаимодействие с жидкостным травителем для кремния.

Желательно также предварительно однородно утонить кремний до толщин 40...20 мкм, чтобы уменьшить время пребывания в химически активной среде.

Такое утонение может быть осуществлено прецизионной механической шлифовкой. Однако при этом малые размеры кристалла (несколько десятков мм<sup>2</sup>) обусловливают опасность неравномерности удаления кремния по площади вследствие нарушения плоскопараллельности при шлифовке за счет стадии предварительной защиты поверхности чипа.

Обработка ИС в пластмассовом корпусе выполняется в шесть этапов:

- удаление пластмассового корпуса с тыльной стороны кристалла до металлического экрана (Cu, Ni) с использованием крупнозернистой алмазной фрезы;
- удаление металлического экрана до кремниевой подложки кристалла с использованием металлической фрезы;
- утонение кремниевой подложки кристалла с использованием мелкозернистой алмазной фрезы;
- предварительная полировка поверхности кремния с использованием алмазной пасты с размером зерна 5...7 мкм;
- промежуточная полировка с использованием алмазной пасты с размером зерна 0,5...1 мкм;
- финишная полировка с использованием коллоидного оксида кремния.

Среднее время, затрачиваемое на эти операции, в зависимости от размеров кристалла и его толщины, составляет 3...5 ч.

Контроль процесса утонения осуществляется с помощью микрометра и инфракрасного микроскопа.

Существует множество селективных (по отношению к подзатворному диэлектрику) и анизотропных (в зависимости от кристаллографической ориентации подложки) жидкостных травителей монокристаллического кремния [4, 5].

В подавляющем большинстве случаев при создании ИС используются кремниевые подложки с кристаллографической ориентацией (100), а в ка-

#### Анизотропные травители кремния

Травитель	<i>T</i> , °C	V <sub>100</sub> , мкм/ч	V <sub>111</sub> , мкм/ч	V <sub>SiO2</sub> , нм/ч
КОН водный раствор ТМАН водный раствор Система "этиленди- амин — пирокатехин — вода"	80 90 ~120	60 ~45 50	1,2 1,4 1	~250 ~10 15

честве подзатворного диэлектрика — диоксид кремния.

В табл. 1 приведены травители, представляющие наибольший интерес для удаления кремния с тыльной стороны кристалла ИС.

Водный раствор едкого калия наиболее прост в употреблении (не токсичен, время хранения существенно больше по сравнению с другими травителями), но, к сожалению, не обеспечивает достаточную селективность травления по отношению к диоксиду кремния.

Низкая скорость растворения  $SiO_2$  является преимуществом использования системы этилендиамин  $(NH_2(CH_2)_2NH_2)$  — пирокатехин  $(C_6H_4(OH)_2)$  вода.

Травитель обладает достаточной стабильностью и оказывается пригодным в течение нескольких недель. Однако он является очень токсичным реагентом, затрудняющим его использование в обычных условиях.

Наиболее предпочтительным является водный раствор тетраметиламмония гидроксида  $(CH_3)_4NOH$ . Травитель обладает хорошей анизотропией, имеет высокую скорость травления кремния кристаллографической ориентации (100), а также обеспечивает хорошую селективность по отношению к SiO<sub>2</sub>. Эти свойства являются определяющими при выбо-

ре химического реактива для травления кристаллов микросхем с обратной (тыльной) стороны.

В связи с этим одним из наиболее предпочтительных вариантов повышения прецизионности удаления является реактивное ионно-плазменное дотравливание обратной стороны монокристаллической кремниевой подложки во фторсодержащей плазме.

На рис. 9 представлены оптические фотографии фрагмента кристалла, выполненного по технологии кремний-на-изоляторе (КНИ), после удаления структурообразующих слоев до поликремния и после удаления кремниевой подложки с обратной (тыльной) стороны кристалла. Травление кремниевой подложки проводилось в водном растворе тетраметиламмония гидроксида, нагретого до



Рис. 9. Фотографии фрагмента топологии кристалла, выполненного по технологии кремний-на-изоляторе (КНИ): *a* — после удаления структурообразующих слоев до поликремния; *б* — после удаления кремниевой подложки с обратной стороны (зеркальное изображение)

80 °С. Время травления зависит от толщины слоя кремния, оставшегося после шлифовки.

Особенностью технологии КНИ является то, что транзисторы формируются в тонком слое приборного кремния толщиной 0,3 мкм, отделенном от несущей подложки пленкой диоксида кремния толщиной порядка 0,15 мкм. Как правило, несущей подложкой является кремний типа КДБ с ориентацией (100) и толщиной 300...500 мкм.

Как видно на рис. 9, фотографии кристалла идентичны друг другу с той лишь разницей, что травление происходило с разных сторон кристалла. При травлении с обратной стороны микросхемы процесс травления замедляется на разделительном барьере, образованном пленкой диэлектрика — диоксидом кремния, между несущей кремниевой подложкой и "приборным" кремнием. На рис. 9,  $\delta$  отчетливо видны области приборного кремния, образующие КМОП-транзисторы и поликремневые шины. На рис. 9, *а* верхним слоем являются те же поликремневые шины.

Таким образом, при препарировании была получена практически схожая топологическая информация, в первом случае (препарирование "сверху") имело место нарушение электрической работоспособности кристалла-чипа ИС, в то время как второй вариант (препарирование с тыльной стороны) обеспечивает сохранение работоспособности и возможности наблюдения работы схемы различными методами, например ИК микроскопией.

## 2. Локальное ионно-лучевое препарирование кристаллов интегральных схем

При анализе образцов часто возникает необходимость получить данные не только о морфологотопологических характеристиках, но и о внутренней структуре исследуемого объекта. В этом случае эффективна методика создания кросс-секций (поперечных сечений — разрезов). Анализ поперечного сечения позволяет идентифицировать слои металлизации и изоляции, границы раздела между материалами, полученными на разных этапах технологического цикла создания изделия. Это обеспечивает получение достоверной информации о внутренней физической структуре, технологических решениях и используемых топологических нормах.

В настоящее время для решения вышеуказанных задач специально развита технология остросфокусированного ионного пучка. Достоинством данной ионно-лучевой технологии является возможность реализации сверхлокальных и селективных процессов травления или осаждения материалов по заданному геометрическому закону с возможностью наблюдения зоны обработки с высоким пространственным разрешением. Разрешающая способность технологических операций не хуже 100 нм (Strata 205), 50 нм (Helios NanoLab D449), а разрешение в микроскопическом режиме составляет до 7 нм (Strata 205), 4 нм (Helios NanoLab D449) (рис. 10, 11) [6].

В этом случае процесс препарирования включает в себя:

• выбор интересуемого участка на поверхности;



Рис. 10. Комплексы ионно-лучевой обработки: *a* — Strata FIB 205; *б* — Helios NanoLab D449

- получение поперечного сечения методом локального ионно-лучевого "жесткого" или ионно-стимулированного химического "мягкого" травления;
- съемку в режиме растровой ионной и электронной микроскопии интересующего фрагмента с оптимальным увеличением.

Примеры препарирования базовых элементов микромеханики с использованием ионного пучка — гофрированной и перфорированной (сетчатой) мем-бран виброакустических преобразователей, а также балки акселерометра — представлены на рис. 12, 13 соответственно.



Рис. 11. Обобщенная схема установки для препарирования остросфокусированным ионным пучком

На рис. 14, а представлен участок микросхемы после послойного удаления структурообразующих слоев методами жидкостного химического и реактивного ионно-плазменного травления до поликремневой разводки.

Далее ионно-лучевым травлением выполнен косой шлиф под углом 30° к поверхности (угол шлифа может составлять единицы градусов). Получаемое поперечное сечение может иметь размеры от единиц до десятков микрометров. Затем об-





Рис. 13. Результаты препарирования перфорированной (сетчатой) мембраны:

*а* — вид сверху; *б* — поперечное сечение; *в* — морфология поверхности цилиндрического канала, формируемого при изготовлении мембраны



Рис. 14. Фотография участка микросхемы с *п*- и *р*-канальными транзисторами:

*а* — после удаления слоев пассивации, металлизации и межслойной изоляции; *б* — после ионно-лучевого травления под углом (ло-кальный косой шлиф)

разец наклоняется для наблюдения шлифа растровым сканированием ионным или электронным пучком, обычно в режиме вторичных электронов (рис. 14, *б*).

По сравнению с другими способами подготовки образцов для анализа внутренней структуры, такими как скалывание или резка, имеется преимущество в точности позиционирования места сечения, качестве зоны обработки, а также определенная независимость препарирования от механических свойств объекта [7].

Рассмотренный метод препарирования является самым прецизионным.

#### 3. Декорирование кристаллов-чипов

**Жидкостное химическое декорирование.** Для идентификации типа проводимости полупроводниковых микрообластей и измерения глубины залегания p—n-переходов используются различные способы химического окрашивания (декорирования), основанные на селективности проявления действия областей с различным типом проводимости. Это определяется различием электрохимических потенциалов материалов p- и n-типов и концентраций их легирующих примесей. Вследствие этого скорость протекания химических реакций становится различной [8].

В настоящее время широко известно несколько разновидностей методов жидкостного химического декорирования полупроводниковых материалов: электрохимическое осаждение металла, электролитическое окисление и окисление, стимулированное светом.

Однако появление сверхпрецизионных ионнолучевых методов препарирования открывает новые возможности в области декорирования, направленные на выявление сверхтонких областей и гра-



Рис. 15. Выявление функционально-технологических слоев, сформированных вокруг затвора: сечение ИМС до (a) и после (б) продолжительного сканирования ионным пучком Ga в целях декорирования



Рис. 16. Сечение ИС до (*a*) и после (*б*) ионно-стимулированного газового декорирования (травлениия) XeF<sub>2</sub>, морфологически проявляющего скрытые слои

ниц раздела между неполупроводниковыми материалами.

Декорирование имплантацией Ga. Селективное проявление участков изделий микротехники также возможно при длительном сканировании ионным пучком Ga. Puc. 15 содержит две фотографии, различающиеся дозой воздействия ионного пучка. Оба изображения получены при одинаковом токе пучка. Второе изображение получено после сканирования в десять раз большей дозой ионов Ga<sup>+</sup>. Улучшение изображения происходит благодаря имплантации галлия, что делает поверхность более проводящей, и, как следствие, у данной области возникает возможность эмитировать большее число носителей заряда (электронов) на фотоэлектронный умножитель микроскопа. Таким образом, возникает контраст между материалами, причем ранее незаметные (темные) области диэлектрика приобретают вполне реальные очертания.

Ионно-стимулированное травление (в режиме декорирования) с использованием XeF<sub>2</sub>. Для проведения сверхлокального селективного декорирования поперечных сечений в целях выявления технологических слоев различного химического состава, а также для повышения качества изображения при препарировании возможно использование метода ионно-стимулированного химического травления.

Ионно-стимулированный процесс травления основан на химической реакции, активируемой

Таблица 2

N⁰	Процесс	Характер процесса	Метод реализации
1	Препарирование		
1.1	Вскрытие корпуса	Тотально	Механический, жидкостный химический
		Локально	Механический, жидкостный химический
1.2	Удаление защитных слоев	Тотально	Жидкостный химический, сухой ионно- плазменный, механический
1.3	Удаление изолирующих слоев	Тотально, избирательно	Жидкостный химический, сухой ионно- плазменный, механический (послойно- прецизионный)
1.4	Удаление металлизации	Тотально, избирательно	Жидкостный химический, механический (послойно-прецизионный)
1.5	Утонение полупроводникового кристалла (обратная сторона)	Тотально, избирательно	Механический, жидкостный химический, сухой ионно-плазменный
1.6	Формирование поперечных сечений	Локально	Ионно-лучевой
1.7	Формирование косого шлифа	Локально	Ионно-лучевой
2	Декорирование		
2.1	Электрохимическое осаждение металла	Тотально, избирательно	Жидкостный химический
2.2	Окисление (электролитическое)	Тотально, избирательно	Жидкостный химический
2.3	Окисление (стимулированное светом)	Тотально, избирательно	Жидкостный химический
2.4	Декорирование имплантацией	Тотально, избирательно	Ионно-лучевой
2.5	Ионно-стимулированное декорирование (травление)	Тотально, избирательно	Ионно-стимулированный, химический

Комплекс процессов, используемых для препарирования и декорирования изделий микротехники

ионами высоких энергий. Ионы галлия, ускоренные напряжением 30 кВ, взаимодействуют с молекулами газообразного реагента  $XeF_2$ , вызывая их диссоциацию с образованием компонентов, стимулирующих травление. Реагент подается через инжекционную трубку непосредственно к месту падения ускоренных ионов, где его концентрация оказывается наибольшей. Травление происходит преимущественно в области падения ионного пучка на поверхность подложки — с высокой локальностью и избирательностью.

Контрастное "декорирование" через использование стимулированной избирательной газовой химии для улучшения контраста между областями иллюстрирует рис. 16, где приведены два изображения одного и того же участка интегральной микросхемы. Полученное после ионно-лучевого среза исходное изображение малоинформативно, часть деталей объекта не видна из-за низкого вещественного контраста и возникающего статического заряда поверхности, стимулированного ионным пучком. Обработка XeF<sub>2</sub> позволяет выявить невидимые прежде слои. На рис. 16, б наблюдается эф-"проявления" диэлектрического фект слоя в центральной области благодаря избирательной реакции XeF<sub>2</sub> с материалом ИС [7].

В табл. 2 интегрирован комплекс разработанных процессов препарирования и декорирования, применяемых при реинжиниринге изделий микротехники.

#### Заключение

Процесс реинжиниринга изделий микротехники по своей технологической сложности и наукоемкости на практике не уступает процессу их создания. Одной из важнейших стадий данного процесса наряду с конструкторско-технологическим, тополого-схемотехническим и информационнофункциональным анализом является препарирование изделия. Данный процесс в зависимости от конечных целей может выполняться как разрушающими, так и неразрушающими методами с сохранением работоспособности изделия.

Современный этап стадии препарирования с учетом общей динамики усложнения изделий и переходом к 3D-коснтрукциям, сверхмногослой-

ным композициям, элементам с наноразмерными топологическими нормами требует развития современных прецизионных методов препарирования и новых методических подходов.

Исходя из имеющейся практики работы наиболее прогрессивными направлениями в этой области следует признать:

- сверхпрецизионную механическую послойную обработку кристалла с перенесением процесса на тыльную сторону при необходимости сохранения электрической работоспособности изделия;
- сверхизбирательную, в том числе стимулированную ионным пучком, газовую химию с возникновением возможности в последнем случае локализации зоны обработки;
- сверхлокальное препарирование в сочетании с высокоразрешающими микроскопическими методами наблюдения процесса в реальном масштабе времени.

Успех процесса реинжиниринга изделий микротехники определяется стадией препарирования, при этом доминирующим фактором остается не аппаратное, а методическое обеспечение, во многом опирающееся на "интеллектуальный" кадровый капитал.

#### Список литературы

1. Лучинин В. В., Романов А. А., Сазанов А. П., Спивак А. М., Степкин Д. Б. Малогабаритный комплекс для контролируемого ионно-плазменного препарирования микросхем // Петербургский журнал электроники. 2006. № 3. С. 10—24.

2. Интернет-сайт http://www.ultratecusa.com/equipmnt/ asap.htm

3. Интернет-сайт http://www.nisene.com/jetetch.shtml

4. Готра 3. Ю. Справочник. Технология микроэлек-

тронных устройств. М.: Радио и связь, 1991. С. 397—418. 5. Franssila S. Introduction to microfabrication. John Wiley and sons, 2004. P. 119—133, 205—217.

6. **Кузнецова М. А., Лучинин В. В., Савенко А. Ю.** Сверхлокальное избирательное ионно-лучевое препарирование интегральных схем. Петербургский журнал электроники. 2006. № 3. С. 25—38.

7. Плазменная технология в производстве СБИС: Пер. с англ. с сокращ. / Под ред. Н. Айнспирука, Д. Брауна. М.: Мир, 1987. С. 402—422.

8. **Основы** технологии кремниевых интегральных схем / Под ред. Р. Бургера, Р. Донована. М.: Мир, 1969. С. 297—307.

#### УДК 621.315

А. В. Войцеховский<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф., С. Н. Несмелов<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Н. А. Кульчицкий<sup>2</sup>, д-р техн. наук, проф., А. А. Мельников<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф., <sup>1</sup> Томский государственный университет, e-mail: vav@elefot.tsu.ru,

<sup>2</sup> Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), e-mail: n.kulchitsky@gmail.com, a.melnikov@mirea.ru

#### ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ИНФРАКРАСНЫХ ДЕТЕКТОРОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Рассмотрены тенденции развития инфракрасных детекторов на квантовых точках. Обсуждаются преимущества таких детекторов перед детекторами на квантовых ямах, а именно чувствительность к нормально падающему излучению, фотоотклик в более широком спектральном диапазоне, меньшие темновые токи, высокий коэффициент усиления фотопроводимости, более высокие значения чувствительности и обнаружительной способности, более высокие рабочие температуры, многоспектральный отклик.

**Ключевые слова:** инфракрасные детекторы, квантовые точки, квантовые ямы.

В связи с быстрым прогрессом в развитии нанотехнологий новые типы детекторов, обладающие преимуществами квантово-размерных эффектов, активно создаются в последние два десятилетия на основе полупроводниковых гетероструктур. Например, инфракрасные фотодетекторы на основе квантовых ям, в которых инфракрасное поглощение определяется межподзонными переходами в квантовых ямах, имеют большой потенциал для инфракрасного детектирования и их широко используют в настоящее время [1-3]. Однако инфракрасные фотодетекторы на основе квантовых ям имеют свои ограничения. Вследствие правил отбора для переходов они не чувствительны к нормально падающему излучению и обычно такие детекторы имеют только узкий спектральный отклик в инфракрасной области [1-5]. В последние годы активно разрабатывается новый тип детекторов, в которых в качестве активного элемента фотодетектора используют самоорганизованные квантовые точки [6-10]. Для данного типа детекторов, инфракрасных детекторов на квантовых точках, преодолены некоторые проблемы, типичные для

инфракрасных детекторов на квантовых ямах [11]. В настоящее время наиболее широко изучены инфракрасные детекторы на квантовых точках InAs/GaAs(InGaAs), в последние годы несколько групп исследовали фотодетекторы на основе новых систем материалов, таких, например, как квантовые точки Ge/Si.

#### Общие преимущества инфракрасных фотодетекторов с квантовыми точками

Инфракрасные детекторы на квантовых точках по устройству и принципу действия сходны с инфракрасными детекторами на квантовых ямах. На рис. 1 показано, как электроны инжектируются из эмиттера в активную область, содержащую квантовые точки, в которой электроны могут быть захвачены квантовыми точками или дрейфовать по направлению к коллектору. При фотовозбуждении инфракрасными фотонами эмитированные электроны дрейфуют к коллектору в электрическом поле, которое создается внешним приложенным напряжением, и возникает фототок.

Рассмотрим некоторые особенности и преимущества инфракрасных детекторов на квантовых точках на основе новейших экспериментальных результатов в этой области.

По сравнению с инфракрасными детекторами на квантовых ямах инфракрасные детекторы на квантовых точках имеют меньший темновой ток и больший фотоотклик, что следует из больших времен захвата и релаксации носителей.

Чувствительность к нормально падающему излучению. В полупроводниковых квантовых точках трехмерное ограничение приводит к очень специфическим особенностям, подобно δ-образной плотности состояний. Эта δ-образная плотность



Рис. 1. Схема, иллюстрирующая принцип действия инфракрасных детекторов с квантовыми точками

состояний похожа на плотность состояний в атомах и может привести к сильной модификации оптоэлектронных свойств. Наиболее важной характеристикой инфракрасных детекторов на квантовых точках является отклик при нормальном падении излучения, который является следствием трехмерного ограничения электронов в квантовых точках, поскольку при межподзонных переходах может быть реализовано детектирование излучения при любой поляризации.

Широкий спектральный отклик в инфракрасной области. Самоорганизованные квантовые точки обычно имеют неоднородный разброс по размеру, составу и напряжениям. Детекторы на квантовых точках обеспечивают более широкий спектральный отклик вследствие снижения плотности состояний. Это приводит к различию возможных переходов и в зависимости от занятости состояний в квантовых точках к детектированию в более широком спектральный по спектральному диапазону отклик может быть больше на коэффициент, прямо пропорциональный ширине отклика.

Можно изменить условия выращивания для управления спектральным диапазоном чувствительности детектора. Например, температура выращивания влияет на размеры и форму квантовых точек, общее количество нанесенного напряженного материала позволяет управлять плотностью квантовых точек, а выбор материала барьера, его высоты и толщины позволяет оптимизировать размер квантовых точек со спектральным диапазоном чувствительности.

Малый темновой ток. Большое время жизни носителей приводит к тому, что релаксация электронов происходит гораздо медленнее, когда энергетический зазор между уровнями существенно больше, чем энергия фотона, или реализуется так называемый эффект "узкого горлышка" для фононов (*phonon bottlenecks* — эффект). Если этот эффект может быть полностью реализован в инфракрасном детекторе на квантовых точках, то большое время жизни возбужденных электронов прямо приводит к большой чувствительности, высоким рабочей температуре и обнаружительной способности, ограниченной темновым током. Темновой ток определяется следующим выражением:

$$j_{dark} = evn_{3D},$$

где *е* — заряд электрона; *v* — дрейфовая скорость;

 $n_{3D}$  — пропорциональная  $\exp\left(-\frac{E_a}{k_BT}\right)$  плотность электронов в континууме;  $E_a$  — энергия активации, которая равна энергетическому промежутку между верхом барьера и положением уровня Ферми в квантовой точке или квантовой яме;  $k_B$  — постоянная Больцмана; T — температура.

Подобно инфракрасным детекторам с квантовыми ямами основной механизм возникновения темнового тока в инфракрасных детекторах с квантовыми точками связан с термоэлектронной эмиссией электронов, ограниченных в квантовых точках. При уменьшении уровня легирования и использовании гетеропереходов для создания потенциальных барьеров темновой ток потенциально может быть снижен.

Высокий коэффициент усиления фотопроводимости. Коэффициент усиления фотопроводимости *g* определяется выражением:

$$g = \frac{1}{Np_c},\tag{3}$$

где  $p_c$  — вероятность захвата носителей, перемещающихся в слое квантовых точек; N — число периодов слоев квантовых точек в активной области. Отклик матрицы квантовых точек при нормальном падении излучения приводит к дополнительной инжекции электронов из эмиттера к коллектору через матрицу квантовых точек. Этот механизм действия обеспечивает усиление фотопроводимости, которое может быть значительным.

Высокая чувствительность. Максимальная чувствительность является одним из важнейших параметров инфракрасных детекторов на квантовых точках. Для определения чувствительности используется следующее выражение:

$$R_{peak} = \eta g \frac{e\lambda}{hc},$$

где  $\eta$  соответствует произведению квантовой эффективности поглощения и вероятности выхода фотовозбужденных носителей из квантовой точки, и  $hc/\lambda$  — энергия, соответствующая максимальному спектральному отклику. Поскольку усиление фотопроводимости в системах с квантовыми точками



Рис. 2. Схематическая диаграмма двух основных структур детекторов с квантовыми точками: *a* — традиционная структура; *б* — продольная (латеральная) структура

может быть увеличено, то соответственно может быть увеличена и чувствительность.

Высокая обнаружительная способность. Важнейшей характеристикой детекторов является обнаружительная способность  $D^*$ , которая определяется выражением:

$$D^* = \frac{R\sqrt{A\Delta f}}{I_n},$$

где R — чувствительность детектора; A — площадь детектора;  $\Delta f$  — полоса измеряемых частот;  $I_n$  — генерационно-рекомбинационный шум протекающего тока I, который определяется выражением  $I_n^2 = 4eIg\Delta f(1 - p_c/2)$ . При увеличении чувствительности и уменьшении шумового тока обнаружительная способность детектора может быть увеличена.

Существуют две возможных структуры для инфракрасных детекторов на квантовых точках: вертикальная структура и продольная (латеральная) структура. В вертикальном инфракрасном детекторе на квантовых точках (рис. 2, *a*) осуществляется сбор фототока посредством вертикального транспорта носителей между верхним и нижним контактами, в то время как в продольной структуре (рис. 2,  $\delta$ ) происходит сбор фототока посредством транспорта носителей через канал с высокой подвижностью между двумя верхними контактами.

На основе данных разработок предлагаются новые идеи для управления спектральным откликом и улучшения характеристик приборов. Рассмотрим коротко некоторые подходы к управлению характеристиками инфракрасных детекторов с квантовыми точками на основе различных материалов [11].

Инфракрасные детекторы на основе квантовых точек с блокирующим ток AlGaAs слоем. Несколько научных групп представили результаты по разработке инфракрасных детекторов на квантовых точках с AlGaAs барьерами. Разработана активная область структуры, в которую включается тонкий AlGaAs слой, блокирующий ток, как показано на рис. 3.

Предполагалось, что прекрасные транспортные свойства GaAs могут вызвать большой темновой ток. Вставка слоя  $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$  толщиной 3 нм позволяет ухудшить транспортные свойства носителей. При управлении толщиной AlGaAs слоя темновой ток может быть снижен в 1000 раз при сохранении высокой чувствительности и усиления фотопроводимости.

Инфракрасные детекторы с нелегированными квантовыми точками. Большинство разработанных детекторов на квантовых точках использовали *n*-легированные квантовые точки в активной области между двумя контактными слоями. Недавно исследованы инфракрасные детекторы на квантовых точках на основе *n*-InAs с нелегированной об-



Рис. 3. Схематическая диаграмма блокирующего ток AlGaAs слоя



Рис. 4. Схематическое изображение профиля зоны проводимости продольной структуры инфракрасного фотодетектора с квантовыми точками

ластью квантовых точек InAs. Эти экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что инфракрасные детекторы с квантовыми точками на основе системы InAs/GaAs с нелегированной активной областью обладают меньшим темновым током, чем детекторы с легированной активной областью. В этом случае ожидается сильная зависимость фотоотклика от приложенного смещения, а также меньшая чувствительность по сравнению с п-легированными приборами. При использовании AlGaAs блокирующих слоев при 77 К зафиксирована обнаружительная способность  $10^{10}$  см · Гц<sup>0,5</sup>/Вт при максимальной чувствительности при длине волны 6,2 мкм и напряжении смещения -0,7 В. Плотность темнового тока существенно снижается (от значения 1  $A/cm^2$  до  $10^{-6} A/cm^2$  при 77 K) по сравнению со структурой на основе легированных квантовых ям.

Структуры квантовые точки в квантовой яме. Спроектированы и созданы структуры квантовые точки в яме, в которых используется фотоионизация самоорганизованных квантовых точек InAs и продольный транспорт фотовозбужденных носителей в двумерных каналах AlGaAs/GaAs с модулированным (переменным) легированием. На рис. 4 схематически показан профиль зоны проводимости в такой структуре. Исследовано время жизни фотовозбужденных носителей и найдено, что время жизни экспоненциально зависит от расстояния между каналом гетерограницы и слоем квантовых точек. Наблюдалось предельно большое усиление фотопроводимости ( $10^5...10^6$ ), когда время жизни составляло 0,1...1 мс, даже при 77 К.

Другая группа авторов реализовала структуру, в которой самоорганизованные квантовые точки InAs вводились в матрицу сверхрешетки InAs/GaAs. Для смещения -1,5 В максимальная чувствительность 2,5 A/Bт была зафиксирована при 78 К. При комнатной температуре плотность темнового тока этого прибора составляла только 3,2 ×  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> при смещении — 2 В.

Инфракрасные детекторы на квантовых точках на основе новых систем материалов. В настоящее время наиболее широко изучены инфракрасные детекторы на квантовых точках для самоорганизованных In(Ga)As квантовых точек на GaAs подложке [11]. Недавно несколько групп исследовали фотодетекторы на основе новых систем материалов, таких, например, как квантовые точки Ge/Si. Созданные инфракрасные детекторы обладали в инфракрасной области очень широким и управляемым напряжением смещения спектром фоточувствительности 1,6...20 мкм. Очень перспективно применение таких приборов для тепловидения. Максимальная обнаружительная способность на одной длине волны для таких приборов составляет около 2,1 ×  $10^{10}$  см · Гц<sup>0,5</sup>/Вт для смещения 0,2 В при длине волны 6 мкм и температуре 30 К. Для вольт-амперной характеристики (ВАХ) наблюдалось снижение темнового тока при введении толстых кремниевых блокирующих слоев. Помимо систем Ge/Si многослойные структуры с квантовыми точками InAs/InAlAs могут также использоваться в активной области инфракрасных детекторов с высокими рабочими характеристиками.

Высокотемпературные инфракрасные детекторы на квантовых точках. Детекторы на основе HgCdTe и инфракрасные детекторы на квантовых ямах действуют при очень низких рабочих температурах, а инфракрасные детекторы на квантовых точках имеют потенциал использования при комнатной температуре. Сообщалось о детекторной структуре с максимальной чувствительностью 0,34 А/Вт, которая имела рабочую температуру 150...175 К [11]. Разработана структура на основе квантовых точек, которая работает в спектральном диапазоне 6,7...11,5 мкм и имеет рабочую температуру 260 К. Сообщалось о создании инфракрасного детектора на квантовых точках InAs/GaAs с комнатной рабочей температурой, спектр поглощения для которой показан на рис. 5.

Высокая чувствительность достигается использованием продольного инфракрасного детектора на квантовых точках, в котором транспорт осуществляется по соседнему к слою квантовых точек каналу с высокой подвижностью электронов. Сообщалось о чувствительности 4,7 А/Вт, измеренной при низких температурах (10 К) для напряжения смещения 9 В. Недавно сообщено об отклике 11 А/Вт, что связано с резонансным фотооткликом при длине волны 6,65 мкм в структуре с канальным слоем InGaAs [11]. Чувствительность, измеренная другой группой авторов, составляла 12,4 А/Вт при смещении –2,4 В. Из вышесказанного следует, что структуры с продольной проводимостью обладают очень высокими значениями чувствительности. Однако недостатком является то, что эти структуры плохо подходят для создания матриц фокальной плоскости.

Многоспектральные детекторы на квантовых точках. Инфракрасные детекторы на основе квантовых точек, способные детектировать на нескольких отдельных длинах волн, могут быть созданы вертикальным соединением различных слоев в течение эпитаксиального выращивания [12]. Схематическая структура такого детектора показана на рис. 6. Каждая из зон поглощения инфракрасного детектора на квантовых точках состоит из десяти периодов InAs/InGaAs слоев квантовых точек, расположенных между верхним и нижним электродами. Рис. 7 показывает упрощенную зонную диаграмму такой структуры при различных уровнях смещения. Селекция зон детектирования напряжением смещения следует из асимметрии зонной структуры. При низких напряжениях смещения высокоэнергетичный GaAs барьер блокирует фототок, генерируемый излучением дальнего инфракрасного диапазона (ДВИК), и присутствует только отклик от среднего инфракрасного диапазона (СВИК). Напротив, при увеличении напряжения смещения энергия барьера уменьшается, что позволяет де-



Рис. 5. Спектр поглощения инфракрасного детектора на квантовых точках InAs в GaAs, измеренный с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье

тектировать сигнал от ДВИК при различных уровнях напряжения смещения.

Первая демонстрация двухцветной матрицы фокальной плоскости на основе квантовых точек была основана на управляемой напряжением структуре квантовых точек в квантовой яме (DWELL) InAs/InGaAs/GaAs. В этом типе структуры квантовые точки InAs размещены в квантовых ямах InGaAs, которые находятся в GaAs матрице.

На рис. 8 показан многоспектральный отклик DWELL-детектора. Этот прибор демонстрирует многоспектральный отклик от СВИК (3—5 мкм), основанный на переходах из связанного состоя-



Рис. 6. Схематическая структура многоспектрального детектора на квантовых точках



Рис. 7. Упрощенная зонная диаграмма структуры, показанной на рис. 6, при различных уровнях смещения



DWELL-детектора. СВИК (ДВИК) пики связаны с переходами из состояния в точках в вышележащие состояния в яме, в то время как СДВИК-отклик связан с переходом между двумя квантово-ограниченными состояниями в квантовых точках. Этот отклик виден до 80 К

ния квантовых точек в континуум, до ДВИК (8-12 мкм), основанный на переходе из связанного состояния квантовых точек в связанное состояние квантовых ям. Очень длинноволновый отклик (СДВИК) также наблюдался и был связан с переходами между двумя связанными состояниями в квантовых точках и рассчитанный энергетический интервал между уровнями в квантовой точке составляет 50...60 мэВ. Кроме того, регулированием напряжения смещения на приборе можно изменить отношение электронов, полученных от СВИК, ДВИК и СДВИК поглощения. Обычно ДВИК отклик доминирует при низких напряжениях вследствие высокой вероятности выхода. При увеличении напряжения ДВИК и в конечном итоге СДВИК, отклик увеличивается вследствие увеличения вероятности туннелирования из ниже лежащих состояний DWELL-детектора (рис. 9). Зависящий от напряжения сдвиг спектрального отклика наблюдался вследствие квантово-ограниченного эффекта Штарка. Это разнообразие спектральных свойств может быть использовано при создании спектрально управляемых детекторов, для которых рабочая длина волны и ширина полосы могут изменяться в зависимости от желаемого применения.

Обычно структура детектора состоит из пятнадцатислойной асимметричной DWELL-структуры, расположенной между двумя высоколегированными контактными слоями из *n*-GaAs. DWELL область состоит из 22 монослоев квантовых точек *n*-InAs



Рис. 9. Спектральный отклик DWELL-детектора при  $V_b = +1$ , -1 В и +2, -2 В. Отметим, что отклик в двух СВИК- и ДВИК-зонах может быть измерен при использовании такого детектора. Относительная интенсивность зон может управляться напряжением смещения



Рис. 10. Пиковая чувствительность при 78 К для DWELL-детектора из 15 слоев, измеренная при использовании в качестве источника калиброванного абсолютно черного тела.

в In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As яме, которые размещены в GaAs. При изменении ширины верхней ямы InGaAs от 1 до 6 нм рабочая длина волны детектора изменяется от 7,2 до 11 мкм. Чувствительность и обнаружительная способность, измеренные для тестового прибора при 78 К, показаны на рис. 10. Измеренобнаружительная способность составила ная  $2,6 \cdot 10^{10}$  см · Гц<sup>0,5</sup>/Вт ( $V_b = 2,6$  В) для зоны ДВИК и 7,1 · 10<sup>10</sup> см ·  $\Gamma \mu^{0,5}$ /Вт ( $V_b = 1$  В) для СВИК зоны. продемонстрированы Недавно двухцветные, СВИК/ДВИК матрицы фокальной плоскости размером 320 × 256 на основе DWELL-детекторов [12]. Были измерены минимальные значения раз-

Темные квадраты — СВИК-чувствительность; темные треугольники — ДВИК-чувствительность; полые квадраты — обнаружительная способность в СВИК; полые треугольники обнаружительная способность в ДВИК

ности температур, эквивалентной шуму (NEDT), 55 мК (СВИК) и 70 мК (ДВИК).

Несмотря на то, что инфракрасные детекторы на квантовых точках обладают большим потенциалом и широко исследуются, пока существующие приборы в полной степени не реализуют теоретически предсказанные потенциальные преимущества. Существует несколько важных аспектов, которые привлекают внимание исследователей в последнее время. Это разработка методов управления распределением легирующих примесей в структурах с квантовыми точками, управление размером и плотностью квантовых точек (которые определяют спектральные свойства структуры), изучение возможностей оптимизации смачивающих и спейсерных слоев.

#### Заключение

Быстрое развитие нанотехнологий в последнее десятилетие привело к созданию новых типов инфракрасных детекторов на основе квантовых ям и квантовых точек. Использование детекторов новых типов очень перспективно, поскольку инфракрасные детекторы могут быть созданы с помощью высокоразвитой кремниевой технологии. Теоретически детекторы на основе квантовых точек имеют ряд потенциальных преимуществ: чувствительность к нормально падающему излучению; фотоотклик в более широком спектральном диапазоне; меньшие темновые токи, высокий коэффициент усиления фотопроводимости; более высокие значения чувствительности и обнаружительной способности, более высокие рабочие температуры. Эти преимущества могут быть использованы при дальнейшем развитии технологий выращивания квантовых точек с заданными параметрами.

#### Список литературы

1. Рогальский А. Инфракрасные детекторы / Пер. под ред. А. В. Войцеховского. — Новосибирск: Наука, 2003. 636 с.

2. Овсюк В. Н., Курышев Г. Л., Сидоров Ю. Г. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона. Новосибирск: Наука, 2001. 376 с.

3. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. ред. А. Л. Асеев. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 368 с.

4. Fromherz T., Nutzel J. F., Hertle H., Helm M., Bauer G., Abstreiter G. Si/SiGe multiquantum wells: a route to infrared detectors // Vibrational spectroscopy. 1995. Vol. 8. P. 109–119.

5. **Krapf D., Adoram B., Shappir J., Sa'ar A.** Infrared multispectral detection using  $Si/Si_xGe_{1-x}$  quantum well infrared photodetectors // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 78. N 4. P. 495–497.

6. Li C. B., Mao R. W., Zuo Y. H., Zhao L., Shi W. H., Luo L. P., Cheng B. W., Yu J. Z., Wang Q. M.  $1.55 \mu m$  Ge islands resonant cavity-enhanced detector with high-reflectivity bottom mirror // Applied Physics Letters, 2004. V. 85. N 14. P. 2697–2699.

7. Tong S., Lee J.-Y., Kim H.-J., Liu F., Wang K. L. Ge dot mid-infrared photodetectors // Optical materials. 2005. 27. P. 1097–1100.

8. Wang K. L., Liu J. L., Jin G. Self-assembled Ge quantum dots on Si and their applications // Journal of Crystal Growth. 2002. 237–239. P. 1892–1897.

9. Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I., Proskuryakov Yu. Yu. Inerlevel Ge/Si quantum dot infrared photodetector // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 89. N 10. P. 5676—5681.

10. Alguno A., Usami N., Ujihara T., Fujiwara K., Sazaki G., Nakajima K., Sawana K., Shiraki Y. Effects of spacer thickness on quantum efficiency of the solar cells with embedded Ge islands in the intrinsic layer // Applied Physics Letters. 2004. V. 84. N 15. P. 2802–2804.

11. Zhang C.-J., Shu Y. C., Yao J. H., Shu Q., Deng H. L., Jia J. Z., Wang Z. Q. Characteristics and developments of quantum-dot infrared photodetectors // Front. Phys. China. 2006. 3. P. 334–338.

12. **Rogalski A.** New material systems for third generation infrared photodetectors // Opto-electronics review. 2008. 16 (4). P. 458–482.

# Применение МНСТ

УДК 53.082.1; 53.082.4; 53.082.5.

**В. В. Егоров**, канд. техн. наук, ст. науч., сотр., ЦНИТИ "Техномаш", г. Москва, e-mail: v-sphinks@yandex.ru

#### ИЗМЕРЕНИЕ СДВИГА В НАНО- И МИКРО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Получены алгоритмы измерения сдвига в нано- и микроструктурированных средах.

Ключевые слова: сдвиг, поле, сигнал, алгоритм

Измерение сдвига объекта, наблюдаемого в оптическом или другом волновом представлении, является сложной задачей. Проблема состоит в том, что необходимо выделить сам объект наблюдения на сложном фоне, измерить его параметры относительно базовой системы координат, а затем измерить его же параметры, но уже после применения к нему воздействия, приводящего к некоторому сдвигу. Содержательную интерпретацию такой постановки задачи можно найти в современном станкостроении, которое оперирует прецизионными точностями, требующем оперативного измерения взаимного расположения режущего инструмента и обрабатываемой поверхности детали. При использовании оптических измерительных инструментов приходится сталкиваться с тем, что поверхность детали, как правило, шероховатая, измерение до нее и вдоль нее проводится по оптическому изображению поля неровностей, в котором нет четко выделенных ориентиров, а информации, в том числе сопутствующей, имеется больше, чем может обработать измерительная система за приемлемое время.

При использовании приборов для измерения сдвига, основанных на других принципах (акустических, емкостных, магнитоиндукционных, контактных), сталкиваются с тем же, но за счет редукции задачи до одной координаты имеется возможность вместо поля рассматривать одномерные сиг-

налы. Подобное упрощение пространства сигналов приводит к потере информации (и, в конечном счете, точности) о микро- и наноструктуре обрабатываемой поверхности, но само измерение требует меньше времени. Задача измерения сдвига, наблюдаемого через сдвиг поля или сигнала, достаточно важна (потому что является общей) и актуальна в таких разделах современной техники, как оптическая, акустическая, гидро- и радиолокация в системах стационарного и бортового базирования.

Общий анализ задачи измерения позволяет получить алгоритмы и определить класс методов, работающих в условиях реальных ограничений. Следует оговорить такие ограничения заранее, до формулировки задачи измерения, а не после того, как предложен "оптимальный" метод обработки сигналов и в пожарном порядке выясняется, что его реализация приводит к принципиальным неустранимым погрешностям, связанным с невозможностью выполнения условий, хорошо прописанных в идеальной, а не в существующей проблеме. В строгой постановке эти ограничения определяют: структуру алгоритмов обработки, структуру пространства сигналов и пространства представлений сигналов, размерность и непрерывность получаемых в результате обработки оценок.

Начнем рассмотрение задачи с "оптимального" линейного измерителя сдвига. В соответствии с предлагаемой концепцией он должен оптимизироваться под реальные ограничения и быть устойчивым к нестабильности характеристик зондирующего сигнала, т. е. удовлетворять "типовым" условиям:

- опорный сигнал (поле) не повторяется от измерения к измерению;
- нежелательна (невозможна) полная запись сигнала (поля), например, в целях его последующей (корреляционной или иной) обработки вследствие ее сложности и длительности, а допустимо определение только некоторого конечного набора параметров, связанных с наблюдаемым сигналом (полем);
- опорный и измерительный сигналы (поля) могут различаться только интенсивностью.

В качестве льготного можно потребовать выполнение следующего условия:

• опорный и измерительный сигналы (поля) не перекрываются.

Перечисленные условия показывают, что для рассматриваемых точностей и характеристик рассматриваемый сдвиг является "плохо" измеряемым параметром. Поэтому основные идеи, закладываемые в алгоритмы измерения, связываются с его преобразованием в другой хорошо измеряемый параметр.

Что такое преобразовать один параметр задачи в другой, подходящий? Требуется некоторая осторожность в обращении с такими понятиями. Вопервых, нужна уверенность в том, что предлагаемое преобразование является "хорошим", т. е. другое преобразование не окажется лучшим по таким критериям, как точность, помехозащищенность и пр. Во-вторых, какой смысл придать значение понятию "преобразовать"?

Линейное перемещение можно рассматривать как сдвиг. Этот сдвиг наблюдается не непосредственно, а через сдвиг (временной, пространственный и пр.) некоторой функции (сигнала, поля) относительно самой себя в некотором пространстве (где эти функции определяются). Чтобы обеспечить достаточную общность задачи "измерения", предположим, что задано Х — пространство определения функций (сигналов), являющееся локальнокомпактным топологическим векторным пространством. (Перечисленные характеристики пространства Х позволяют нам в дальнейшем не отвлекаться на его конкретизацию в каждом отдельно рассматриваемом случае.) На пространстве Х задано действие локально-компактной группы G (сдвигов), причем транзитивное и совершенное. Для построения содержательной теории необходимо, чтобы Х допускало построение относительно инвариантной меры µ [1] такой, что для каждого µ-измеримого подмножества В в Химеет место равенство

$$\Delta(g)\mu(gB) = \mu(B),$$

где  $\Delta(g)$  — модуль группы.

Можно отметить следующее свойство интеграла на пространстве *X*:

$$\int_X f(x)\mu(dx) = \int_{X/G} \tilde{\mu}(x) \int_G f(g^{-1}x)\rho(dg),$$

где X/G — фактор-пространство;  $\tilde{\mu}(..)$  — фактормера меры  $\mu$  по мере  $\rho$ ;  $\rho$  — правоинвариантная мера Хаара [1] на группе *G*. Пусть через  $U \{u(x) \in U\}$  обозначается множество сигналов (функций) на X, а действие \* G на U задается формулой [2]

$$g^*u(x) = u(gx),$$

где *g* — элемент группы *G*.

Наблюдение сигнала есть не что иное, как его преобразование A, отображающее u в пространство представления  $Y(y \in Y)$ , т. е.

$$Au(x) = y.$$

Действие *G* на *Y* записывается посредством формулы

$$g \bullet y = Au(gx) = A(gu(x)) = g \bullet Au(x).$$

Пространство представления (сигналов) Уопределяется ограничением *b*, согласно которому оно конечномерно (не допускается воспроизведение эталонного и сдвинутого сигналов). Если Уне конечномерно и не вырождено, то при некоторых разумных ограничениях возможно полное восстановление сигнала, эквивалентное его записи.

Чтобы определить структуру измерителя A, достаточно задаться некоторыми предположениями о характере преобразования. Если предположить, что A — линейный ограниченный оператор, действующий на компактном подпространстве, то его структура определяется однозначно в соответствии с принятыми допущениями о структуре группы сдвигов и используемых пространствах. Если на Uможно ввести скалярное произведение (,), то (вариант теоремы братьев Рис) имеет место:

$$Au = (w, u) = y,$$

где w — вектор-функция,  $w = \{w_1(x), w_2(x), w_3(x), w_4(x), ..., w_n(x)\}; n$  — размерность пространства Y.

Пользуясь относительной инвариантностью  $\mu$ , получаем представление элемента  $g \bullet y$ 

$$g \bullet y = \int_X w(x)u(gx)\mu(dx) =$$
$$= \Delta(g) \int_X w(g^{-1}x)u(x)\mu(dx) = \Delta(g)(w(g^{-1}x), u(x)),$$

позволяющее определить вид функции w(x), т. е. выяснить структуру устройства A, осуществляющего измерение сдвига при заданных ограничениях. Пусть G — однопараметрическая группа Ли, тогда

 $g \bullet y = \exp\{t_g C\}y,$ 

где  $t_g$  — параметр группы; *С* — направляющий вектор (матрица).

Чтобы определить вид вектор-функции *w*, достаточно совместить предыдущее интегральное представление и представление действия однопараметрической группы Ли на конечномерном пространстве представлений *Y*:

$$g \bullet y_0 = \exp\{t_g C\}y_0 = \exp\{t_g C\}(w(x), u(x)) =$$
  
=  $\Delta(g)(w(g^{-1}x), u(x)) = (w(x), u(gx)),$   
T. e.  $\exp\{t_g C\}w(x) = \Delta(g)(w(g^{-1}x)).$ 

Пользуясь транзитивностью действия группы G на X, можно определить, что существуют  $x_0 \in X$  и  $v \in G$  такие, что для каждого x выполняется соотношение

$$w(x) = \Delta(v) \exp\{t_v C\} w(x_0),$$

т. е. *w*(*x*) представляется некоторой экспоненциальной функцией. Определив ядро интегрального оператора *A*, мы, тем самым, определили структуру (линейного) измерителя.

Вернемся к общему случаю. Можно было не требовать линейности оператора А и не конкретизировать входящие в рассмотрение задачи пространства столь подробно. Единственное существенное ограничение состоит в том, что У является конечномерным пространством, в противном случае представление сигнала в нем эквивалентно его полной записи (недопустимой, согласно требованию *b*, обработкой). Вместе с тем, представление группы Ли на конечномерном пространстве эквивалентно действию матричной экспоненты (вращению) на множестве матриц, составляющих это пространство. Это означает, что в любом случае перенос действия группы Ли с бесконечномерного пространства сигналов в конечномерное пространство представления сводится к построению групповой экспоненты, осуществляющей требуемый гомоморфизм (диффеоморфизм). При выполнении "разумных" ограничений на структуру пространств, входящих в рассмотрение задачи — существование меры, интеграла, скалярного произведения — нет необходимости требовать линейности измерителя (оператора) А — она следует из необходимости обеспечения гомоморфизма. Таким образом, задача синтеза измерителя имеет в рассматриваемых условиях единственное решение, представленное в предыдущем абзаце.

Поскольку A — линейный оператор с ядром K(x, t), то на основании предыдущего анализа и транзитивности действия группы на множестве X получаем:

$$K(x, t) = K(x + v_{\theta})$$
  
или  $K(x + v_{\theta}) = \exp(jw_0(x + v_{\theta})),$ 

т. е. оператор A имеет экспоненциальное ядро, зависящее от разности аргументов, координаты x и сдвига этой координаты.

Точность алгоритмов оценим в варианте наблюдения непрерывного (электрического и радио) сигнала и (квантового) оптического поля. Пусть для простоты анализа сигнал зависит от одного параметра. В первом случае полагаем, что u(x) наблюдается на фоне стационарной аддитивной Гауссовой помехи. Полагается, что структура измерителя детерминирована, а опорный и сдвинутый сигналы имеют прямоугольную форму огибающей. В этом случае распределение вектора *у* дается выражением

$$W(y|\tau) = (1/2\pi)^{n/2} \exp\left\{(1/2)\operatorname{Spln}B - (1/2) \times \left(y - \mathbf{e}^{\tau C}y_0, \left(\mathbf{e}^{\tau C} - B\mathbf{e}^{\tau C}/\Delta^2\right)(y - \mathbf{e}^{\tau C}y_0)\right)\right\},\$$

где т — сдвиг; Sh — шпур; *C* — матрица, транспонированная к *C*; *B* — корреляционная матрица вектора *w*, определяемого формулой

$$w(x) = (1/2\Delta) \int_{(0,\Delta]} \mathbf{e}^{tC} w(x_0) u_{\text{III}}(t) dt,$$

где  $\Delta$  — протяженность сигнала;  $u_{\rm III}$  — Шумовой сигнал.

Оценка максимального правдоподобия точности обработки временно́го сдвига приводится на основании записи для условной плотности вероятностей *W* к виду

$$\sigma_{\tau}^{2} \geq \Delta^{2} / [\langle CMy(\mathbf{e}^{\tau C}B\mathbf{e}^{\tau C})^{-1}, CMy \rangle + \Sigma \Phi_{ij}K_{ij}],$$

где  $K_{ij} = M(y_i - (\mathbf{e}^{\tau C} y_0)_i)(y_j - (\mathbf{e}^{\tau C} y_0)_j); M$  — оператор усреднения;  $\Phi_{ij} = (\partial^2 / (\partial \tau)^2)(\mathbf{e}^{\tau C} B \mathbf{e}^{\tau C})^{-1}.$ 

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2010 —

 $C = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  получаем:

$$\sigma_{\tau}^2 \geq (\pi^2/4) \Delta^2/(c/\text{III}),$$

промежуточные

где с/ш — отношение сигнала к шуму.

Аналогично, при обработке оптического сигнала имеем оценку сверху:

$$\sigma_{\tau}^2 \ge (1/2\pi)\Delta^2/(c/m).$$

Таким образом, точность инвариантных к форме сигнала алгоритмов отличается от точности идеальных (нереализуемых) оптимальных в 1,5-2 раза.

В заключение отметим следующее.

• Представленные алгоритмы измерения сдвига (инвариантные оценки) однозначно определяются принятыми ограничениями на возможность обработки сигналов (полей).

- Как правило, ограничение на размерность пространства представления является типовым практически для всех технических приложений, т. е. в реальности все алгоритмы измерения (оценки) сдвига должны представлять собой вариант матричной экспоненты.
- Эффективность инвариантной оценки сдвига не более чем в 1,5 раза меньше эффективности оптимальной, полученной в том предположении, что класс алгоритмов обработки не ограничен (идеальная оценка).

#### Список литературы

1. Бурбаки Н. Интегрирование. Векторное интегрирование, мера Хаара, свертка и представления. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1970.

2. Ленг С. Алгебра. М.: Мир, 1968.

3. Постников М. М. Группы и алгебры Ли. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1982.



матент. «неормационно ОАО ИНИЦ «ПАТЕНТ» предлагает информационный продукт «ИЗОБРЕТЕНИЯ XXI ВЕКА»

> тематическую реферативную базу данных «НАНОТЕХНОЛОГИИ» на русском языке по изобретениям Великобритании, Германии, США, Франции, России, Швейцарии, Японии

и международных организаций ВОИС и ЕПВ за 2003-2010 гг. с информационно-поисковой системой MIMOSA, которая позволяет проводить все виды патентных поисков. Время получения результатов по запросу составляет от нескольких секунд до 1-2 минут.

## Предлагаются также следующие издания:



 – Ненахов Г.С. и др. Нанотехнологии: существующие методы классифицирования и поиска патентных документов (практическое пособие);

Смирнов Ю.Г. и др. Патентование нанотехнологий в России;

 Смирнов Ю.Г. и др. Алфавитно-предметный указатель к Международной патентной классификации по нанотехнологиям, а также другие издания.

Базы данных могут быть созданы по любой тематике, заказы выполняются на договорной основе, проект договора и Проспект изданий и услуг на 1-е полугодие 2010 г. высылаются по запросу.

Адрес ОАО ИНИЦ «ПАТЕНТ»: 123995, ГСП-5, ул. Дружинниковская, д.11А. Тел.: (499) 255-13-52, тел./факс: (499) 252-06-96. E-mail: inic\_patent@mtu-net.ru. Сайт в Интернете: http://www.inicpatent.ru

## CONTENTS

Keywords: single-electron devices, spatial quantization

Keywords: phenomenological model, a thin film, spontaneous polarization, a heat capacity, barium titanate

**Kozyreff A. A., Gorin D. A., Kosobudsky I. D., Mikaelyan G. T.** *Perspectives of Polymer and Nanocomposite Material Using in the Solid State Optoelectronics.* 9 In the review is observed the application of nanostructured materials in solid state optoelectronics. It was demonstrated the possibility using a polymer matrix for active medium fabrication for dye laser and in other optical laser elements for example for creation of coatings with controllable optical parameters. These coatings can be applied as mirrors, optical filters etc. Examples of polyimide using as a passivation and protective coating for  $A^{III}B^V$  semiconductors compared with chalcogenide passivation and possibility of multilayered coating formation based on various combinations of passivation and protective layers have been demonstrated. It was presented the results that demonstrated perspectives of nanocomposite material with embedded carbon nanotubes for creation of effective heat sinks for electronics application.

Keywords: chalcogenide and polyimide passivation, carbone nanotubes, polymer matrix, laser, nanocomposite

**Sleptsov V. V., Tyanginsky A. Yu., Artjukhov S. A., Tserulev M. V.** *Definition of Concentration of Metals in Nanostructure Liquid Environments the Laser-Optical Method. Part 1. Empirical Formulas*......24 The laser-optical method of definition of nanostructure liquid environments concentration is considered. On an example of research of water solution of silver particles reception of dependence of concentration of metal from light passage solution is shown. The well-founded choice of a kind and parameters of the empirical formula from a class of the most widespread formulas with two and three parameters, concentration in the best way approximating dependence from light passage in sense of minimization of the sum of squares of deviations is made.

Keywords: empirical formulas, concentration, nanoparticles, colloid solutions, laser-optical method

**Shtennikov V. N.** *Influence of Length the Soldering Core on Temperature of the Contact Soldering* . . . . 29 The soldering temperature have crucial importance for quality soldering connections. In article the influence of length of a soldering core on temperature of the contact soldering are described.

Keywords: the electronic device, quality, the soldering, soldering temperature

The application of reverse engineering process in modern electronic industry assumes the development of new investigation methods of microtechnics' objects and so adaptation of innovative technological and analytical techniques of preparation in order to control prototype systems' topology.

In this paper breaking preparation methods, such as mechanical dissection of microtechnics' items with the subsequent removal of cross-linking layers, are discussed as well as non-damaging investigation techniques, retainin's capacity for work for succeeding electrical testing.

Keywords: IC chip, topology, preparation, etching, chip

Tendencies of development of quantum dot infrared detectors on are considered. Advantages of such detectors in front of detectors on quantum well, namely sensitivity to normally falling radiation, the photoresponse in wider spectral range, smaller dark currents, high factor of strengthening of photoconductivity, higher values of sensitivity and detectivity, higher working temperatures, multispectral response are discussed. **Keywords:** infrared detectors, quantum dots, quantum well

#### 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(499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 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 19.01.2010. Подписано в печать 17.02.2010. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,01. Заказ 156. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 3, 2010 –