№ 1 (126) 💠 2011

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

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

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. А. 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" Издается с 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ	
НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ Батурин А. С., Чуприк А. А. Измерение емкости квазистатическим методом в атомно-силовом микроскопе	2
КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОЛЕЛИРОВАНИЕ МНСТ	
Тарнавский Г. А., Чесноков С. С. Проектирование дислокаций примесей в выступающем элементе нанорельефа поверхности кремниевой пластины	7
Захаров А. Г., Богданов С. А., Лытюк А. А. Моделирование газовой чувствительности кондуктометрических сенсоров газов на основе оксидов металлов Мухуров Н. И., Ефремов Г. И., Жвавый С. П. Теоретическое моделирование	12
плоскопараллельных двухэлектродных микроактюаторов	15 23
	20
Ковалевский А. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В., Шевчёнок А. А. Наноструктурированный твердый раствор TiSi ₂ как фотокатализатор разложе-	
ния воды. Чигирев П. М. Методы получения графена для целей наноэлектроники. Разумная А. Г., Кабиров Ю. В., Рудская А. Г., Куприянов М. Ф., Назаренко А. В.	26 30
Структурные изменения в твердых растворах $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$.	35
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ Королева В. А., Капустян А. В., Жуков А. А., Гоголинский К. В., Усеинов А. С. Оценка изгибной жесткости и деформации микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники	39 43 47
- Применение мнот	
Анцутин С. А. Максимов В. Н. Молозова Е. С. Головань А. С. Шилов В. Ф.	
Блок инерциальных датчиков.	50
Contents	55
Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находя в свободном доступе на сайтах журнала (http://novtex.ru) и научной электронной библиот (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журн с 1999 г. по 2003 г. в разделе "ПОИСК СТАТЕЙ", а с 2004 г. — в разделе "АРХИВ".	ітся еки ала:
ΠΟΔΠИСКА: Адрес для переписки: • по каталогу Роспечати (индекс 79493); Адрес для переписки: • по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) e-mail: nmst@novtex.ru • в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) 44	

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2011

Чанотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 53.082.722

А. С. Батурин, канд. физ.-мат. наук, доц., А. А. Чуприк, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: chouprik@ckpmipt.ru Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ КВАЗИСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В АТОМНО-СИЛОВОМ МИКРОСКОПЕ

Поступила в редакцию 06.07.10

Рассмотрен квазистатический метод одновременного измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик с помощью атомно-силового микроскопа. Выполнен систематический анализ источников погрешности измерения емкости микроструктур. Показана возможность измерения емкости в диапазоне 10...500 пФ с погрешностью менее 3 % и с высоким пространственным разрешением.

Ключевые слова: ACM, вольт-фарадные характеристики, емкость, нанометрология

Введение

Развитие нанометрологии обусловлено совершенствованием современных приборно-аналитической и технологической составляющих инфраструктуры нанотехнологий и наноиндустрии и является базисом для развития нанотехнологий в целом. К настоящему времени значительные успехи достигнуты в области метрологии линейных измерений нанодиапазона. Для обеспечения единства линейных измерений в нанометровом диапазоне в России создан метрологический базис, включающий методы и средства воспроизведения и передачи размера единицы длины в нанометровом диапазоне с привязкой к первичному эталону единицы длины [1-3]. Указанные достижения позволяют обеспечить прецизионное позиционирование зондов измерительных устройств, что открывает возможность измерения параметров и свойств микро- и наноструктур с высокой локальностью.

Актуальной задачей является разработка метрологических основ измерения электрической емкости с высоким пространственным разрешением. Измерения такого рода необходимы при определении электрофизических параметров структур микро- и наноэлектроники, в частности, структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) на основе диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и др. С 2007 г. МДП-структуры с диэлектрическим слоем на основе HfO_2 являются функциональной частью комплементарных полевых транзисторов в логических микросхемах, изготовленных по технологии 45 нм, однако поиск и исследование новых материалов для подзатворных диэлектриков остается актуальной проблемой современной микро- и наноэлектроники.

Электрофизические параметры структур определяются на основе вольт-амперных (ВАХ) и вольтфарадных (ВФХ) характеристик, измеряемых одновременно для их корректного анализа. Высокие требования к локальности измерений обусловливают малый размер металлических контактных площадок к диэлектрику (до 1 × 1 мкм). Зондовые станции, совмещенные с оптическим микроскопом, не обеспечивают требуемой точности позиционирования зондов, поэтому представляет интерес использование атомно-силового микроскопа (АСМ) в качестве позиционера зонда при измерении электрофизических характеристик микро- и наноструктур. Дополнительным преимуществом такого подхода является возможность количественного исследования ВФХ МДП-структур на основе сверхтонких диэлектрических слоев (<10 нм), где высокий уровень утечек не позволяет определить электрофизические параметры подзатворного диэлектрика макроскопическими методами. Кроме того, уменьшение размера контактных площадок снижает влияние дефектов в диэлектрике, число которых, как правило, значительно на ранних стадиях отработки технологии нанесения диэлектрического слоя.

Существует ряд подходов к измерению емкости и ВФХ, в частности, с помощью АСМ. Бесконтактные методы [4] имеют низкие локальность и чувствительность. Высокочастотные контактные методы [5, 6] требуют использования дополнительного оборудования и специальных зондов, которые неприменимы для измерения ВАХ. Кроме того, перечисленные методы ориентированы на визуализацию контраста емкости (изменения емкости по поверхности исследуемого образца) и не предполагают измерения емкости с заданной точностью.

В большинстве коммерческих АСМ предусмотрена возможность измерения электрического тока в диапазоне 10^{-12} ... 10^{-6} А, что позволяет применять для измерения емкости и ВФХ квазистатический метод [7]. Использование данного метода дает возможность одновременно измерять низкочастотные ВФХ и ВАХ с высокой локальностью. Дополнительным преимуществом данного подхода является возможность получения величины и закона изменения плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник МДП-структуры по всей ширине запрещенной зоны. Целью данной работы является систематический анализ квазистатического метода измерения емкости с помощью АСМ для определения электрофизических параметров микро- и наноструктур.

Реализация квазистатического метода измерения вольт-фарадных характеристик в атомно-силовом микроскопе

Суть квазистатического метода измерения $B\Phi X$ заключается в измерении тока смещения $I_{\rm CM}$, протекающего через токопроводящий зонд ACM при известном законе изменения напряжения V(t), приложенного к структуре. Ток смещения при заданной скорости изменения напряжения v(V) = dV/dt определяется емкостью структуры C. Если емкость МДП-структуры зависит от напряжения C = C(V), то и ток смещения также будет зависеть от напряжения $I_{\rm CM} = I_{\rm CM}(V)$.

На рис. 1 приведена схема эксперимента, использовавшаяся для реализации квазистатического метода в ACM, и схематический вид исследуемой МДПструктуры. Для выполнения эксперимента был использован ACM Ntegra (NT-MDT, Россия). Зонд с токопроводящим покрытием приводился в контакт с верхним электродом (металлическим контактом), нанесенным на диэлектрический слой, и заземлялся.

При пилообразном изменении напряжения со скоростью v(V) ток регистрируется при возрастании $(I_{\uparrow}(V))$ и при уменьшении $(I_{\downarrow}(V))$ напряжения. Таким образом, в одном цикле измеряются две вольтамперных характеристики. Ток смещения $I_{cM}(V)$, протекающий в структуре, определяется как

$$U_{\rm cm}(V) = (I_{\uparrow}(V) - I_{\downarrow}(V))/2.$$
 (1)

При этом емкость структуры определяется по формуле:

$$C(V) = \frac{I_{\rm cM}(V)}{v(V)}, \qquad (2)$$

а "статическая" вольт-амперная характеристика МДП структуры определяется как

$$I_{\rm cp}(V) = (I_{\uparrow}(V) + I_{\downarrow}(V))/2.$$

Измерение емкости описанным методом включает следующие методологические этапы:

- обеспечение стабильного электрического контакта "зонд—образец";
- выбор корректной скорости развертки напряжения v, калибровка используемого оборудования. Стабильный электрический контакт "зонд—образец"

обеспечивается созданием верхних электродов (контактов) известной площади на диэлектрическом слое и специальной подготовкой зондов. В значительной степени сопротивление электрического контакта "зонд—образец" связано с площадью контакта. Идеальным является случай, когда площадь



Рис. 1. Схема эксперимента для реализации квазистатического метода в АСМ

контакта между острием зонда и образцом является неизменной. Однако вследствие возможного износа проводящего покрытия зонда в связи с использованием значительной силы прижатия зонда к образцу площадь контакта может меняться. Особенно существенным этот эффект становится для острых зондов с радиусом закругления менее 100 нм. Это приводит к появлению непредсказуемых флуктуаций тока, протекающего между иглой и образцом, и, по существу, приводит к искажению и нестабильности измерения электрофизических характеристик образца. Поскольку для ряда применений, в том числе для измерения ВФХ и ВАХ МДП-структур на основе диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, достаточно субмикрометрового латерального разрешения, для обеспечения стабильного контакта "зонд-образец" рекомендуется использовать зонды с радиусом закругления 500...1000 нм, покрытых токопроводящим слоем толщиной >100 нм [8, 9] и обеспечивающих контактную площадку радиусом не менее 100 нм [10]. В данной работе контактное сопротивление контакта "зонд-образец" составляло менее 10 кОм (охарактеризовано отдельно на образце высокоориентированного пиролитического графита).

Выбор корректной скорости развертки напряжения обусловлен физической природой исследуемой структуры. Гистерезис ВАХ, проявляющийся в несовпадении $I_{\uparrow}(V)$ и $I_{\downarrow}(V)$, может быть обусловлен не только емкостными токами смещения, но и другими факторами. Так, для МДП-структур с кремниевой подложкой ВАХ, получаемые при $v > 10^{-1}$ В/с, не являются квазистатическими, что проявляется в наличии гистерезиса ВАХ, обусловленного не только током смещения, но и неполной перезарядкой поверхностных состояний, неравновесной концентрацией неосновных носителей, связанной с относительно малой скоростью процессов генерации-рекомбинации в приповерхностном объеме полупроводника. В этом случае формула (1) неприменима, и вычисление емкости по формуле (2) некорректно.

В данной работе рассматривается случай, когда ток смещения определяется только емкостью объекта. На практике проверить, справедлив ли данный подход в каждом конкретном случае, можно, убедившись в пропорциональности $I_{\rm см}$ и v.

Помимо этого, формулы (1), (2) и дальнейшие выкладки справедливы, когда ВАХ повторяема и стабильна во времени, т. е. отсутствуют скачки и флуктуации тока либо пробойные эффекты.

Экспериментальное оборудование

Коммерческим ACM со стандартным программным обеспечением присущ ряд неустранимых особенностей, негативно влияющих на количественное измерение емкости, поэтому были использованы внешние поверенные (откалиброванные) источник напряжения и измеритель напряжения. В таком случае ACM лишь обеспечивает прецизионное позиционирование зонда и предусиление тока, протекающего через токопроводящий зонд (рис. 2). Как продемонстрировано на рис. 2, для подключения генератора переменного сигнала Tektronix AFG3021, используемого в качестве источника напряжения, и двух каналов аналого-цифрового преобразователя (АЦП) LCard E14-440, применяемого для измерения напряжения источника и напряжения на выходе предусилителя тока с нелинейным первичным преобразователем ток—напряжение (ПТН), был использован модуль внешнего доступа SAM01 (NT-MDT, Россия). Осциллограф Tektronix TDS 2015В применялся для визуального отображения регистрируемых сигналов.

Генератор переменного сигнала формирует медленно изменяющееся во времени (менее 10 В/с) напряжение в диапазоне от -10 В до +10 В с уровнем пульсаций не выше 0,1 %. Квазистатический метод измерения емкости допускает использование любого переменного сигнала, монотонно изменяющегося во времени, однако для упрощения процедуры расчета емкости и повышения точности расчетов была выбрана пилообразная форма сигнала с постоянной скоростью изменения напряжения v.

Предусилитель тока с первичным преобразователем ток—напряжение используется для измерения тока *I*, протекающего через зонд ACM, и формирует выходной сигнал напряжения V_{out} , пропорциональный току $I = kV_{out}$ в диапазоне линейного преобразования ток—напряжение. Коэффициент линейного



Рис. 2. Схема подключения внешних источника напряжения и измерителя напряжения к коммерческому ACM Ntegra для изменения емкости

преобразования ток-напряжение k и абсолютная погрешность измерения σ_k устанавливаются на этапе калибровки ПТН. В ходе калибровки также определяют градуировочную характеристику (зависимость выходного напряжения ПТН от входного тока ПТН) и диапазон линейного преобразования ток-напряжение. Для калибровки ПТН используется эталонный источник тока, который включает в себя эталонный источник напряжения и эталонные резисторы, подключаемые между выходом источника напряжения и входом ПТН. Для минимизации шума резисторы размещаются в непосредственной близости от ПТН, а выходное напряжение источника выбирается большим (до 10 В). Величина σ_k определяется погрешностью измерения выходного напряжения ПТН, погрешностью измерения сопротивления резисторов и погрешностью коэффициента линейной регрессии полученной зависимости ток-напряжение. В результате калибровки ПТН (AU006) микроскопа Ntegra (NT-MDT, Россия) было установлено значение коэффициента линейного преобразования ток-напряжение k = 49,5 нА/В с абсолютной погрешностью $\sigma_k = 0.8$ нА/В, а также диапазон линейного преобразования [-8...+8 нА]. Использование градуировочной характеристики в нелинейной области позволяет измерять ВАХ в широком диапазоне токов (от 100 пА до 1 мкА).

Относительная погрешность измерения тока ε_I определяется по формуле

$$\varepsilon_I = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Vout}}{V_{out}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2} , \qquad (3)$$

где σ_{Vout} — абсолютная погрешность измерения V_{out} (определяется приписанной погрешностью АЦП, для LCardE14-440 $\sigma_{Vout} = 0,6$ мВ). Для используемого ACM при температуре окружающей среды 23 ± 3 °С и относительной влажности воздуха 55 ± 5 % относительная погрешность измерения тока ε_I в диапазоне 100 пА...8 нА составляет не более 6 %.

Оценка систематической погрешности измерения емкости с помощью АСМ

Систематическую погрешность измерения емкости C(V) определяют по формуле

$$\varepsilon_C = \sqrt{\varepsilon_{I_{\rm CM}}^2 + \varepsilon_v^2} , \qquad (4)$$

где $\varepsilon_{I_{\rm CM}}$ — относительная погрешность измерения тока смещения; ε_v — относительная погрешность измерения v.

Относительная погрешность измерения тока смещения $\varepsilon_{I_{\rm CM}}$ определяется по формуле

$$\varepsilon_{I_{\rm CM}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{(\sigma_{Vout}k)^2}{I_{\rm CM}^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 \left(\frac{I_{\rm Cp}^2}{I_{\rm CM}^2} + 1\right)}.$$
 (5)

Для структур с малыми токами утечек, когда $I_{\rm cp}(V) < 1$ нА, относительная погрешность измерения тока смещения $\varepsilon_{I_{\rm CM}}$ составляет 2,8 % при токе смещения $I_{\rm CM} = 850$ пА и уменьшается до 1,2 % при $I_{\rm CM} = 8$ нА.

При использовании поверенного (откалиброванного) генератора пилообразного сигнала относительная погрешность измерения изменения напряжения є, определяется приписанной погрешностью генератора. Так, для генератора Tektronix AFG3021 отклонение от линейности в симметричном пилообразном сигнале составляет 0,1 % при напряжении до 90 % амплитуды сигнала. Точность задания амплитуды напряжения составляет 1 %, а точность задания периода — 1 ррт. Таким образом, суммарная погрешность задания скорости изменения напряжения v составляет $\varepsilon_v = 1$ %. При обработке ВАХ необходимо проигнорировать точки, измеренные при напряжении более 90 % амплитуды сигнала. Независимое измерение зависимости V(t)с помощью АЦП позволяет поднять точность измерения v до $\varepsilon_n = 0,1$ %.

Согласно выражениям (4) и (5) относительная погрешность измерения емкости будет тем меньше, чем больше ток смещения, что достигается увеличением скорости изменения напряжения. Для выбранной конфигурации оборудования удается уменьшить относительную погрешность измерения емкости квазистатическим методом до уровня 3 % при условии выбора оптимальной скорости изменения напряжения: не менее 1 В/с в диапазоне измеряемой емкости 200...500 пФ; не менее 5 В/с в диапазоне 80...200 пФ; не менее 10 В/с в диапазоне 40...80 пФ; не менее 50 В/с в диапазоне 10...40 пФ. При скорости развертки 100 В/с и более погрешность измерения емкости не превышает 1,5 % во всем диапазоне 10...500 пФ.

Результаты апробации

В качестве калибровочных емкостей были выбраны керамические многослойные изолированные конденсаторы с радиальными выводами номиналом 12 пФ ± 5 %, 27 пФ ± 5 % типа K10-17Б и керамические конденсаторы для поверхностного монтажа (чипконденсаторы) номиналом 10 пФ ± 5 %, 27 пФ ± 5 %, 150 пФ ± 5 %, 470 пФ ± 5 %. В данных конденсаторах использован диэлектрик типа NPO с температурным коэффициентом емкости 0 ± $3 \cdot 10^{-5}$ K⁻¹. Измерения проводили при скорости изменения напряжения v = 10 B/с для конденсаторов номиналом

Результаты апробации

Тип конденсатора	Номинал конденсатора, пФ	$C_{ m LCR}$, пФ	$σ_{LCR}$, πΦ	$C_{\rm ACM}$, пФ	σ _С , пФ	$\sigma_C^{c_{\pi}}$, п Φ	<i>C</i> ₀ , пФ	$\sigma^{c\pi}_{C0}$, п Φ
С радиальными выводами	12 ± 5 % 27 ± 5 %	11,74 26,34	0,35 0,79	12,21 26,84	0,37 0,71	0,02 0,02	0,32 0,35	0,02 0,02
Для поверхност- ного монтажа	$\begin{array}{c} 10 \pm 5 \ \% \\ 27 \pm 5 \ \% \\ 150 \pm 5 \ \% \\ 470 \pm 5 \ \% \end{array}$	10,4 28,42 151,75 465,45	0,30 0,85 1,52 1,39	10,58 30,08 150,77 466,53	0,32 0,69 4,52 8,79	0,08 0,12 0,86 1,83	0,43 0,45 0,55 0,52	0,03 0,03 0,04 0,03

150 пФ и 470 пФ и при v = 50 В/с для остальных конденсаторов.

Емкость данных конденсаторов $C_{\rm LCR}$ измерена прецизионным LCR-метром E4980A (Agilent, США). Измерение емкости чип-конденсаторов выполняли с помощью зондовой станции EPS1000 (Есогріа Согр., Южная Корея). В диапазоне частот измерительного сигнала от 1 кГц до 1 МГц значение емкости $C_{\rm LCR}$ остается постоянным в пределах приписанной погрешности прибора $\sigma_{\rm LCR}$. Результаты измерения $C_{\rm LCR}$, а также абсолютная погрешность измерений $\sigma_{\rm LCR}$ представлены в таблице.

Значение емкости конденсатора, измеренное с помощью АСМ, определено как

$$C_{\rm ACM} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} C_i$$

где N — число измерений (N = 25); C_i — значение емкости, полученное при единичном измерении. Случайная погрешность (прецизионность в условиях повторяемости) измерений емкости с помощью ACM σ_C^{cn} определена как среднеквадратичное отклонение

$$\sigma_{C}^{C\pi} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (C_{ACM} - C_{i})^{2}}.$$

Систематическая погрешность измерений емкости с помощью АСМ определена как

 $\sigma_C = C_{ACM} \varepsilon_C,$

а величина ε_C определена по формуле (4).

Для конденсаторов номиналом 10...27 пФ измеренные значения C_{ACM} отличаются от C_{LCR} на величину, большую случайной погрешности $\sigma_C^{c\pi}$. Данное различие может быть обусловлено наличием паразитной емкости C_0 между кантилевером и поверхностью исследуемого образца. Для оценки величины C_0 контакт между зондом и образцом разрывали (зонд поднимался над поверхностью образца), и проводили измерения емкости квазистатическим методом. Значение паразитной емкости C_0 и случайной погрешность измерений паразитной емкости

 σ_C^{cn} определялись аналогично C_{ACM} и σ_C^{cn} . При зазоре между зондом и поверхностью образца 3...7 мкм паразитная емкость составляет 0,32 пФ, 0,35 пФ для конденсаторов с радиальными выводами и 0,43...0,55 пФ для чип-конденсаторов, и благодаря высокой повторяемости (0,02...0,04 пФ) может быть легко учтена. Для измерения столь малых значений емкости рекомендуется устанавливать скорость изменения напряжения не менее 100 В/с.

Значение емкости конденсаторов C_{ACM} , измеренное с помощью ACM, после вычитания паразитной емкости C_0 в пределах систематической погрешности измерения σ_C совпадает со значением емкости конденсаторов C_{LCR} , измеренным LCR-метром. Случайная погрешность измерения емкости с помощью ACM составляет 0,02...0,12 пФ для конденсаторов номиналом 10...27 пФ и существенно увеличивается при увеличении номинала конденсатора, оставаясь при этом меньше систематической погрешности.

Заключение

В данной статье проанализированы возможности применения в атомно-силовой микроскопии квазистатического метода одновременного измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. Рассмотрены источники погрешности измерения емкости и тока. Относительная погрешность измерения тока ε_I в диапазоне 100 пА...8 нА составляет не более 6 %. Относительная погрешность измерения емкости квазистатическим методом с помощью ACM ε_C не превышает 3 % для емкости в диапазоне 10...500 пФ при условии выбора оптимальной скорости развертки напряжения v:

- не менее 1 В/с в диапазоне 200...500 пФ;
- не менее 5 В/с в диапазоне 80...200 пФ;
- не менее 10 B/с в диапазоне 40...80 пФ;
- не менее 50 B/с в диапазоне 10...40 пФ.

Предельная точность позиционирования определяется формой токопроводящего зонда и составляет 100 нм при обеспечении стабильности измерений.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы.

Список литературы

1. Новиков Ю. А., Раков А. В., Тодуа П. А. Калибровка атомно-силовых микроскопов // Известия Российской академии наук. Сер. физическая. 2009. Т. 73. № 4. С. 473—484.

2. Новиков Ю. А., Раков А. В., Тодуа П. А. Нанометрология в нанотехнологиях // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 12. С. 11–19.

3. Заблоцкий А. В., Батурин А. С., Бормашов В. С. Компьютерное моделирование растрового электронного микроскопа для целей нанометрологии // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 11–12. С. 40–48.

4. Lanyi S., Hruskovic M. The resolution limit of scanning capacitance microscopes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 598–602.

5. Lee D. T., Pelz J. P., Bhushan B. Instrumentation for direct, low frequency scanning capacitance microscopy, and analysis of position dependent stray capacitance // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 10. P. 3525–3533.

6. Поляков В. В. Метод компенсации паразитной емкости в сканирующей емкостной микроскопии // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 9. С. 6—10.

7. Гуртов В. А. Твердотельная электроника. М.: Техно-сфера, 2008. 512 с.

8. Чуприк А. А., Батурин А. С. Способ изготовления и восстановления зондов атомно-силового микроскопа для контактных электрических измерений // Патент RU 2381988 С1. 20.02.2010.

9. Neukermans A. P., Slater T. G., Whittlesey L. E. at el. Superhard tips for micro-probe microscopy and field emission // Patent WO9502894. 26.01.1995.

10. **Derjaguin B. V., Muller V. M., Toropov Yu. P.** Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles // J. Colloid. Interface Sci. 1975. V. 53. P. 314.

Конструирование и моделирование МНСТ

УДК 519.2:541.1

Г. А. Тарнавский, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: gennady.tarnavsky@gmail.com, Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, г. Новосибирск С. С. Чесноков, аспирант, e-mail: sergey.chesnokov@gmail.com,

Новосибирский государственный технический университет

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСТУПАЮЩЕМ ЭЛЕМЕНТЕ НАНОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВОЙ ПЛАСТИНЫ

Поступила в редакцию 09.08.10

На основе компьютерного моделирования проведено исследование технологического процесса имплантации легирующих примесей акцепторного и донорного типов (бора, фосфора и мышьяка) в кремниевую пластину с выступающим нанорельефом поверхности.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, легирование кремния, имплантация, донорные и акцепторные примеси, наноколонны рельефа

Введение

В широком спектре многообразных электрофизических, термохимических и механических процессов производства современных наноматериалов и наноустройств для полупроводниковой электроники [1, 2] легирование является одним из важных технологических этапов. Легирование (допинг) — процесс внедрения в кремниевую пластину примесей донорного и/или акцепторного типа (фосфора, мышьяка, сурьмы, бора, галлия и т. п.) в целях создания в полупроводнике зон повышенной проводимости *n*- и *р*типа для организации диодных и транзисторных каналов (см., например, [3]).

Компьютерные эксперименты, являясь по сравнению с физическими более мобильными и гораздо более дешевыми (если не считать затрат интеллектуальных усилий), с возможностью перебора сотен и даже тысяч вариантов, с быстрым и эффективным анализом их результатов, а также со способностью наращивания уровней используемых физико-математических моделей играют все более и более возрастающую роль в дизайне новых полупроводниковых материалов. В частности, в работах [4—6] на основе компьютерного моделирования было проведено исследование влияния ряда параметров технологического процесса (прицельного угла и энергии имплантации, дозы и типа имплантанта) на распределения концентраций легирующих примесей в кремниевой подложке.

Настоящая работа является продолжением этих компьютерных исследований. Ее главная цель — изучение процесса легирования наноколонн сложного рельефа поверхности пластины кремния Si. Анализируется влияние энергии имплантации на распределения концентраций донорных и акцепторных примесей (фосфора P, бора B и мышьяка As) в нанорельефе пластины.

Компьютерный инструментарий

Для проведения исследований используется Центр компьютерного моделирования [7], портал Cloud Computing, обеспечивающий решение задач в режиме удаленного доступа по сети Интернет. В состав Центра входят несколько программных ресурсов, в том числе комплекс NanoMod.

Программный комплекс NanoMod [8] предназначен для проведения научных исследований и прикладных разработок в области микроэлектроники, в том числе микропроцессорной техники. Комплекс может быть использован для дистанционного обучения специалистов, аспирантов и студентов в данной области знания.

Вычислительный инструментарий NanoMod создан и совершенствуется на базе современных оригинальных алгоритмов моделирования электрофизических, термохимических и механических процессов [9] для компьютерной поддержки автоматизированного проектирования наноструктурированных полупроводниковых материалов.

В данной статье представляются результаты, полученные при использовании одного из сегментов программного комплекса NanoMod — решателя IMPL (**impl**antation). Используемые уравнения и алгоритмика их решения достаточно подробно описаны в работе [10]. Сценарий расчета этого класса задач размещен на странице "Сегмент-3" линии "Компьютерные вычисления-2" раздела "Нано" Центра компьютерного моделирования SciShop.ru.

Формулировка задачи. Цель исследований

Одними из определяющих параметров технологического процесса легирования являются прицельный угол α_I и энергия E_I имплантации, тип имплантанта S_I и его доза D_I , а также нанорельеф поверхности легируемой пластины кремния.

В настоящей работе проводится компьютерное моделирование процесса имплантации P, B и As в Si в некоторый сектор кремниевой подложки с выступающим из планарной поверхности элементом прямоугольной формы. Этот элемент является прообразом какой-либо наноструктуры, например, частью (затвором, истоком или стоком) нанотранзистора [11], определяемой технологической производственной картой в соответствии с реализуемой интегральной схемой. На рис. 1 показана схема технологических операций. Вычислительный эксперимент проводится на участке пластины Si длиной 100 нм с исходной толщиной 40 нм (рис. 1, *a*). Часть пластины подвергается обработке в целях формирования нановыступа поверхности (рис. 1, *б*) длиной 40 нм и высотой 20 нм. Следующим этапом технологии производства является легирование полученного нанорельефа методом ионной имплантации донорной или акцепторной примеси (рис. 1, *в*).

План исследований состоит в вариации значений угла α_I (который отсчитывается от вертикальной линии, перпендикулярной основанию пластины с положительными значениями при повороте по часовой стрелке) во всем возможном диапазоне его изменения (от –90 до +90°) при различных значениях E_I для каждого из имплантируемых субстратов $S_I = (P, B, As)$. Доза имплантанта является фиксированной для всех расчетов и имеет значение $D_I = 10^{15}$ см⁻³.

Цель исследований заключается в анализе влияния α_I и E_I на глубину проникновения имплантанта в различные участки нанорельефа поверхности с образованием доменов примесей различных конфигураций. Такой анализ особенно важен при проектировании электропроводящих горизонтальных и вертикальных участков сложного нанорельефа поверхности с необходимостью минимизации внедрения примесей в дно кремниевой подложки для получения требуемых электрофизических свойств пластины.

Результаты компьютерного моделирования

Был проведен широкий спектр вычислительных экспериментов по изучению процесса легирования кремниевой пластины бором, фосфором и мышьяком. Бор, как элемент III группы Периодической системы, является акцептором при легировании кремния (элемента IV группы). В зонах имплантации В в Si возникают области дырочной проводимости (электропроводность *p*-типа). Фосфор и мышьяк как элементы V группы являются для кремния донорными примесями. В зонах имплантации Р и/или



Рис. 1. Постановка вычислительных экспериментов. Схема технологических операций:

a — исходная подложка кремния с планарной поверхностью; δ — подложка кремния после травления части материала; e — ионная имплантация примесей в подложку кремния с непланарной поверхностью при вариации прицельного угла: -90° (слева направо), 0° (сверху вниз), 45° (по диагонали) и 90° (справа налево). Все размеры приведены в нанометрах

As в Si возникают области электронной проводимости (электропроводность *n*-типа).

В связи с этим легирование фосфором и/или бором может обеспечить создание в кремниевой пластине каналов проводимости *n*- и/или *p*-типа.

На рис. 2 (см. вторую сторону обложки) сведены результаты цикла вычислительных экспериментов с вариацией типа имплантанта S_I (по горизонтали) и прицельного угла имплантации α_I (по вертикали). В левой, центральной и правой колонках рисунков помещены результаты имплантации соответственно фосфора, мышьяка и бора. Рисунки, размещенные построчно, содержат результаты имплантации при одном и том же значении прицельного угла: $\alpha_I = -90^\circ$ (первая строка), $\alpha_I = 0^\circ$ (вторая строка), $\alpha_I = 45^\circ$ (третья строка) и $\alpha_I = 90^\circ$ (четвертая строка). Такое интегрированное представление результатов вычислительных экспериментов существенно повышает эффективность их анализа.

Влияние прицельного угла имплантации. Проанализируем результаты легирования нанорельефа фосфором при вариации $\alpha_I = -90^\circ$, 0°, 45° и 90° (левый столбец рис. 2).

При $\alpha_I = -90^\circ$ (рис. 2, *a*) с направлением движения ионов имплантанта слева направо параллельно основанию пластины фосфор имплантируется только в левый край нановыступа, не проникая, естественно, в основание кремниевой подложки. При выбранном значении энергии имплантации 5 эВ (и дозы имплантанта) фосфор образует в нановыступе достаточно обширный домен шириной около 15 нм с максимальным значением концентрации $C_{\rm P} \approx 2,5 \cdot 10^{22}$ см⁻³,

или 25 нм⁻³ (вертикальная линия со значением абсциссы $x \approx 35$ нм, расположенная на расстоянии около 5 нм от левого края выступа). Отметим, что максимум $C_{\rm P}$ достаточно высок и в этой локальной области

сравним с концентрацией собственно кремния¹.

Следует отметить, что статистические характеристики, такие как концентрация, в области наномасштабных размеров становятся "не вполне" корректными, поскольку модель сплошной среды, на основе которой функционирует вычислительный алгоритм, пока еще адекватна реалиям, но приближается к границе своей применимости и при дальнейшем уменьшении области моделирования должна быть заменена дискретной моделью. При $\alpha_I = 0^{\circ}$ (вертикальная имплантация, рис. 2, *г*) происходит легирование как нановыступа, так и основания пластины. Образуются горизонтально ориентированные домены имплантированного фосфора с максимумами $C_{\rm P} \approx 8,6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (0,86 нм⁻³), расположенными на глубине примерно 10 нм от верхней границы нанорельефа. Таким образом, в пластине Si образуются горизонтальные каналы электропроводности с некоторой изолированностью (из-за ступенчатого рельефа) друг от друга. Это позволяет организовывать управление каналами (открытие или запирание) с помощью внешнего электрического поля.

При $\alpha_I = 45^\circ$ (наклонная имплантация, рис. 2, \mathscr{R}) легируются только экспонируемые стороны нанорельефа — верхняя и правая часть нановыступа и правая сторона подложки. Левая сторона подложки находится "в тени" нановыступа и поэтому не легируется.

Поскольку доза имплантанта распределяется в большем объеме Si, то максимум распределения $C_{\rm P}$ меньше, чем при вертикальном и, тем более, горизонтальном легировании, и составляет около $1.2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (0.12 нм⁻³). Соответственно и электропроводность, коэффициент который линейно зависит от $C_{\rm P}$, будет существенно ниже. Отметим также криволинейность линии максимума $C_{\rm P}$, что означает и криволинейность канала проводимости, "отслеживающего" линию поверхности нанорельефа в его центральном и правом участке.

Результаты расчета при $\alpha_I = 90^{\circ}$ (горизонтальное легирование, рис. 2, κ), с направлением движения ионов имплантанта справа налево, зеркально симметричны результатам, показанным на рис. 2, *a*, что является естественным и дополнительно служит "некоей" верификацией метода, характеризуя его качественность (изотропия алгоритма по координатным направлениям).

Этот результат дополняет общую картину имплантации фосфора (рис. 2, *a*, *c*, *ж*, *к*) в пластину кремния с исследуемым нанорельефом поверхности.

Влияние типа имплантанта. Рис. 2, *б*, *д*, *з*, *л* представляют результаты имплантации мышьяка, а рис. 2, *в*, *е*, *и*, *м* — имплантации бора в кремний с данным нанорельефом поверхности.

Сравним результаты легирования пластины кремния мышьяком (центральная колонка рисунков) и фосфора (левая колонка). Размещение рядом картин вычислительных экспериментов при одних и тех же значениях α_I (значение E_I является одинаковым для всех рис. 2) позволяет провести эффективный анализ влияния типа имплантанта на формирование доменов As и P в Si: их дислокацию, размер, конфигурацию и интенсивность.

Домены As и P дислоцируются почти на одинаковых позициях (глубина проникновения As в Si примерно на 10 % меньше, чем P). При этом ширина доменных полос (прямолинейных при $\alpha_I = -90^\circ$, 0°, 90° и криволинейных при $\alpha_I = 45^\circ$) у As значитель-

¹ Плотность кремния при нормальных условиях составляет 2,33 г/см³. Поскольку атомный вес Si равен 28, а значение атомной единицы массы $1,66 \cdot 10^{-24}$ г, то концентрация атомов кремния составляет $5 \cdot 10^{22}$ см⁻³, или 50 нм⁻³. Укажем для ориентировки, что период кристаллической решетки кремния (почти кубической формы) равен 0,543 нм, размер атома кремния 0,12 нм, длина волны де Бройля около 12 нм.

Заметим, что пересчет концентраций из см⁻³ в нм⁻³ простым отбрасыванием 21 порядка в их значениях не вполне корректен по законам математической статистики, так как для правильного функционирования статистических алгоритмов необходимо, чтобы в единице объема находилось "достаточное" число частиц-объектов учета. Однако пересчет к нм⁻³ наглядно представляет концентрацию в исследуемой области задачи.

но меньше, чем у Р. Соответственно (при одном и том же значении дозы имплантанта D_I) максимумы распределения мышьяка больше, чем максимумы распределения фосфора. Так, при $\alpha_I = \pm 90^\circ$ максимальные значения концентрации составляют²: $C_{\rm As} \approx 80$ (рис. 2, *б*, *л*), $C_{\rm P} \approx 25$ (рис. 2, *a*, κ).

При $\alpha_I = 0^{\circ}$ имеют место максимальные значения $C_{As} \approx 1,3$ (рис. 2, ∂), $C_P \approx 0,86$ (рис. 2, ϵ). При $\alpha_I = 45^{\circ}$ максимумы концентраций достигают значений: $C_{As} \approx 1,6$ (рис. 2, β), $C_P \approx 0,12$ (рис. 2, κ).

Домены примесей бора, которые сформировались при его имплантации в исследуемый нанорельеф кремниевой пластины при тех же параметрах α_I и E_I (правая колонка рисунков), резко отличаются от доменов Р и As (левая и центральная колонки соответственно).

Во-первых, В имплантируется в Si гораздо глубже, чем Р и, тем более, As. Этот эффект особенно заметен при $\alpha_I = 0^\circ$ (рис. 2, *г*, *д*, е). При данном значении $E_I = 5$ эВ бор достигает дна пластины, и часть ионов В "простреливает" ее насквозь, выходя за пределы расчетной области.

Во-вторых, образующиеся домены В имеют "неопределенную размытую" форму, в отличие от "прямоугольных" доменов Р и, в особенности, As (сравните рис. 2, e с рис. 2, a, δ ; рис. 2, e с рис. 2, e, d; рис. 2, u с рис. 2, ∞ , 3).

В-третьих, максимумы концентраций бора при всех значениях α_I (см. масштабные шкалы рис. 2) существенно меньше максимумов концентраций фосфора и мышьяка. Так, при $\alpha_I = 90^\circ C_{\rm B} \approx 16$ (рис. 2, *e*), а $C_{\rm As} \approx 80$ (рис. 2, *b*) и при $\alpha_I = 45^\circ C_{\rm B} \approx 0.6$ (рис. 2, *u*), а $C_{\rm As} \approx 1.6$ (рис. 2, *s*).

Подводя итоги данного раздела, можно констатировать высокую зависимость параметров доменов примесей (дислоцирование, конфигурация, размер, величина пиков концентраций) от типа имплантанта.

Влияние энергии имплантации. Конкретные значения энергии имплантации E_I существенно определяют, в первую очередь, глубину проникновения имплантанта в кремниевую пластину. Кроме того, величина E_I влияет на ширину и высоту распределения Гаусса, определяющего конфигурацию и размер доменов имплантированных элементов донорного (P, As) и акцепторного (B) типов.

Рассмотрим результаты имплантации фосфора, мышьяка и бора в кремниевую пластину с тем же нанорельефом поверхности (см. рис. 1, *в*) при значении $E_I = 0,5$ эВ, т. е. в 10 раз меньше анализировавшихся выше результатов.

Рис. 3 (см. вторую сторону обложки) интегрированно представляет картины распределения Р (рис.

3, *a*, *e*, *ж*, *к*), As (рис. 3, *б*, *д*, *з*, *л*) и B (рис. 3, *в*, *e*, *u*, *m*) в Si при значениях $\alpha_I = -90^{\circ}$ (рис. 3, *a*, *б*, *в*), $\alpha_I = 0^{\circ}$ (рис. 3, *e*, *d*, *e*), $\alpha_I = 45^{\circ}$ (рис. 3, *ж*, *з*, *u*) и $\alpha_I = 90^{\circ}$ (рис. 3, *к*, *л*, *m*). Таким образом, структура рис. 3 полностью аналогична структуре рис. 2, что повышает эффективность анализа.

Анализируя попарно результаты вычислительных экспериментов при различных значениях энергии имплантации (5 эВ и 0,5 эВ), т. е. сравнивая рис. 2, a и 3, a, 2, δ и 3, δ и т. д., можно сделать следующие выводы о характеристиках допинг-доменов примесей P, As и B в Si.

Во-первых, глубина имплантации примесей в кремниевую подложку при $E_I = 0,5$ эВ существенно меньше, чем при $E_I = 5$ эВ. Этот, в общем, естественный результат интересен цифровыми характеристиками. Так, например, при $\alpha_I = 0^\circ$ фосфор внедряется на глубину d_P около 3 нм (рис. 3, ϵ) и 10 нм (рис. 2, ϵ) соответственно. Подчеркнем, что здесь анализируется положение линии максимальной концентрации.

Для мышьяка (рис. 3, ∂ и 2, ∂) значения d_{As} близки к d_P (меньше приблизительно на 10 %). Однако для бора значения d_B при 0,5 эВ (рис. 3, *e*) и 5 эВ (рис. 2, *e*) отличаются кардинально: 4 нм и 17 нм соответственно.

Таким образом, можно констатировать нелинейную зависимость $d(E_I)$, причем степень этой нелинейности различна для донорных и акцепторных примесей.

Другой важной характеристикой допинг-доменов является их форма и зависимость этой формы от E_I . Проанализируем формы доменов донорных примесей Р и Аs. При значении $E_I = 0,5$ эВ формируются допинг-структуры, конфигурация которых несколько отличается от форм, возникающих при $E_I = 5$ эВ. Это различие связано со значением угла имплантации α_I . Так, если при вертикальной имплантации домены имеют четко выраженную форму прямоугольных полос и при 5 эВ (рис. 2, *г*), и при 0,5 эВ (рис. 3, *г*), то при горизонтальной имплантации при 5 эВ "квазиквадратная" допинг-структура (рис. 2, *а*) трансформируется при 0,5 эВ в прямоугольную полосу (рис. 3, *а*).

Форма допинг-доменов акцепторной примеси В весьма значительно зависит от E_I при всех значениях α_I . Так, "бесформенные" структуры доменов при $E_I = 5$ эВ существенно перестраиваются в четкие прямоугольные полосы как при горизонтальной (рис. 2, *в* и 3, *в*), так и при вертикальной имплантации (рис. 2, *е* и 3, *е*). В особенности эффект изменения формы при изменении E_I проявляется при наклонной имплантации: при 5 эВ домен имеет форму "квазиовала", не зависящего от нанорельефа (рис. 2, *и*), а при 0,5 эВ допинг-домен В имеет конфигурацию, отслеживающую форму нанорельефа поверхности пластины (рис. 3, *и*).

 $^{^{2}}$ На рисунках масштабные шкалы приведены в см $^{-3}$, но для краткости записи и удобства анализа здесь и ниже значения концентраций приводятся в нм $^{-3}$.

Кратко рассмотрим влияние вариации E_I на третью характеристику имплантированных структур максимальных значений концентраций примесей в допинг-доменах. Поскольку доза имплантанта одинакова во всех экспериментах, а образовавшиеся при $E_I = 0,5$ эВ домены имеют меньшие, чем при $E_I = 5$ эВ размеры (например, формируются более узкие полосы), то пиковые концентрации должны иметь более высокие значения. Этот эффект имеет место во всех экспериментах.

Так, при горизонтальной имплантации $C_{\rm P} \approx 26$, $C_{\rm As} \approx 80$, $C_{\rm B} \approx 16$ для энергии 5 эВ (рис. 2, *a*, *б*, *в*), а для энергии 0,5 эВ, соответственно, $C_{\rm P} \approx 130$, $C_{\rm As} \approx 200$, $C_{\rm B} \approx 100$ (рис. 3, *a*, *б*, *в*).

Аналогичны результаты вертикальной имплантации: $C_{\rm P} \approx 0.9$, $C_{\rm As} \approx 13$, $C_{\rm B} \approx 0.4$ при $E_I = 5$ эВ (рис. 2, *г*, *д*, *e*), а при $E_I = 0.5$ эВ $C_{\rm P} \approx 30$, $C_{\rm As} \approx 35$, $C_{\rm B} \approx 17$ (рис. 3, *г*, *д*, *e*).

Более детально информацию по каждому вычислительному эксперименту можно получить в цифровых таблицах программного комплекса NanoMod, входящего в Центр компьютерного моделирования SciShop.ru [7], позволяющего проводить расчеты научных и инженерных задач в режиме удаленного доступа.

Легирование нановыступа: обсуждение результатов

Проведенные циклы вычислительных экспериментов дают достаточно полное общее представление о возможности легирования подобных структур нанорельефа методом ионно-лучевой имплантации примесей некоторых типов — донорных (Р или As) и акцепторных (В). Выбор типа имплантируемой примеси определяется технологической картой, разработанной для реализации конкретной БИС, СБИС или УБИС (большой, сверхбольшой или ультрабольшой интегральной схемы) в зависимости от того, какой тип проводимости (электронной или дырочной) необходимо создать в какой-либо части нановыступа. В ней может быть достигнуто заданное значение коэффициента электропроводности, линейно зависящего от значения концентрации примеси.

Возможно создание в нанорельефе доменов проводимости одновременно и *n*-, и *p*-типа, что может быть обеспечено имплантацией в данную область последовательно донорной и акцепторной примесей, например, фосфора (или мышьяка) и бора.

При этом следует подчеркнуть, что требуются различные значения энергии имплантации E_I для Р (или As) и В.

Поэтому результаты имплантации при различных α_I , приведенные в настоящей статье, с возможностью образования фактически линейных вертикально или горизонтально расположенных допинг-полос (каналов проводимости) представляют интерес не только в теоретическом, но и практическом плане.

Заключение

Проведено компьютерное моделирование одного из важных технологических процессов, применяемых при конструировании новых полупроводниковых материалов с заданными электрофизическими свойствами, — процесса имплантации легирующих примесей в базовую подложку кремния со сложным нанорельефом поверхности.

Исследовано влияние прицельного угла и энергии имплантации на распределения концентраций примесей фосфора, бора и мышьяка в кремнии.

Список литературы

1. **Cressler J. D.** Silicon Heterostructure Handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.

2. Асеев А. Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Российские нанотехнологии. 2006. № 1. С. 97—110.

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

4. **Тарнавский Г. А.** Имплантация легирующих примесей в подложку кремния с непланарной поверхностью // Нанои микросистемная техника. 2010. № 1. С. 21—24.

5. **Тарнавский** Г. А. Имплантация фосфора, бора и мышьяка в кремний: дистанционное компьютерное моделирование нанотехнологического процесса // Инженерная физика. 2010. № 1. С.40—46.

6. **Тарнавский Г. А.** Легирование наноколонн рельефа поверхности пластины кремния // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 6. С. 20–24.

7. Тарнавский Г. А. Облачные вычисления, контент, инфраструктура и технологии организации информационных потоков Центра компьютерного моделирования SciShop.ru // Исследовано в России. 2010. Т. 13, № 001. С. 1–29. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/001.pdf

8. Тарнавский Г. А., Анищик В. С. Компьютерное проектирование наноэлектронных устройств // Электроника: наука, технология, бизнес. 2009. № 8. С. 94—98.

9. Тарнавский Г. А., Анищик В. С. Решатели процессорной системы программного комплекса NanoMod // Нано-и микросистемная техника. 2009. № 4. С. 6—13.

10. **Тарнавский Γ. А.** Компьютерное моделирование процесса легирования пластины кремния со сложным нанорельефом поверхности // Исследовано в России. 2010. Т. 13, № 005. С. 52—71. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/005.pdf

11. Адамов Д. Ю., Матвеенко О. С. Усовершенствование структур МОП-транзисторов в нанометровых технологиях // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 2. С. 53—63.

А. Г. Захаров, д-р техн. наук., проф., С. А. Богданов, канд. техн. наук, доц., А. А. Лытюк, аспирант, Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганрог E-mail: realspolock@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Поступила в редакцию 26.07.2010 г.

Моделируется газовая чувствительность кондуктометрического сенсора газа с усредненными электрофизическими характеристиками. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании кондуктометрических сенсоров газов на основе оксидов металлов.

Ключевые слова: кондуктометрический сенсор газа, газовая чувствительность, полупроводник, оксиды металлов, уравнение Пуассона, электростатический потенциал, сопротивление чувствительного слоя

Высокая степень опасности, которую несут различные виды химических загрязнений для человека и различных экологических систем, вызывает повышенный интерес к разработке и производству сенсоров химических величин, в том числе, сенсоров газов. Газовые сенсоры находят широкое применение в составе различных устройств мониторинга окружающей среды как в промышленности, так и в быту [1—4].

Кондуктометрические газовые сенсоры на основе оксидов металлов являются одним из наиболее перспективных типов газовых сенсоров [1]. По сравнению с прочими сенсорами газов они характеризуются низкой стоимостью, относительной простотой изготовления и достаточно высокими эксплуатационными характеристиками [4, 5]. Тем не менее, повышение уровня предъявляемых к ним требований стимулирует поиск новых материалов чувствительного слоя и совершенствование существующих сенсоров. В связи с этим актуальной представляется разработка методик расчета электрофизических параметров сенсоров газов на основе оксидов металлов в целях прогнозирования и оптимизации их технико-эксплуатационных характеристик (чувствительности, селективности, надежности и др.).

Принцип действия газовых сенсоров на основе оксидов металлов основан на изменении электрофизических свойств и характеристик чувствительного слоя (ЧС) сенсора в результате физико-химических процессов (сорбционных процессов, окислительновосстановительных реакций и др.) на границе раздела ЧС — газовая среда с участием анализируемого газа [1, 6—9]. Важную роль при этом играет явление химической адсорбции, при котором частицы газа накапливаются на поверхности ЧС и вступают с ней в связь, обусловленную силами обменного типа [10]. Согласно электронной теории хемосорбции, при этом могут образовываться локальные поверхностные энергетические состояния, что, в свою очередь, может вызвать перераспределение свободных носителей заряда между ними и разрешенными зонами полупроводника [7, 11]. Таким образом, влияние анализируемого газа заключается в изменении характера данного перераспределения и, как следствие, значения удельной проводимости ЧС.

Одной из основных характеристик сенсора газа является газовая чувствительность (ГЧ), которая может определяться различными способами [2, 5, 6, 12, 13]. В данной работе значение ГЧ будет определяться следующим соотношением [13]:

$$S = \frac{R - R_0}{R_0},\tag{1}$$

где R — сопротивление ЧС сенсора в присутствии анализируемого газа; R_0 — сопротивление ЧС сенсора в воздушной среде без газа.

Цель настоящей работы — моделирование ГЧ сенсоров газов на основе оксидов металлов.

Процесс моделирования будем проводить в следующей последовательности: моделирование распределения электростатического потенциала и определение концентраций носителей заряда в области пространственного заряда (ОПЗ) ЧС сенсора газа кондуктометрического типа, расчет сопротивления ОПЗ и общего сопротивления ЧС сенсора газа, моделирование газовой чувствительности сенсора и анализ полученных результатов.

Традиционно в качестве материала чувствительного слоя кондуктометрических сенсоров используются бинарные соединения (SnO_2, ZnO, TiO_2) [1, 5], из которых наиболее широкое применение получил диоксид олова. Определенные успехи достигнуты в исследовании чувствительности к газам многокомпонентных соединений (BiFeO₃, SrTiO₃) [4], а также соединений на основе оксидов нескольких металлов (SnO_x—AgO_v и др.) [14]. На практике указанные полупроводники обычно являются топологически и композиционно неупорядоченными, поэтому значения их электрофизических характеристик получаются, как правило, в результате усреднения по объему [15]. Таким образом, допустимо считать для упрощения поставленной задачи материал ЧС квазиоднородным полупроводником с усредненными значениями электрофизических характеристик.

В первом приближении структуру кондуктометрического сенсора газа на основе оксидов металлов можно представить следующим образом (рис. 1).

На диэлектрическую подложку 1 нанесен ЧС 2 полупроводникового материала на основе оксидов металлов толщиной h и длиной L. Подключение к внешней электрической цепи осуществляется с помощью металлических контактов 3 омического типа. Адсорбированные на поверхности ЧС частицы газа приводят к образованию ОПЗ толщиной W. Будем полагать, что электрофизические свойства полупро-



Рис. 1. Структура газового сенсора кондуктометрического типа

водникового материала ЧС изотропны и характеризуются определенным набором усредненных параметров. Кроме того, будем считать, что граница раздела ЧС — диэлектрик не содержит зарядов, способных оказать влияние на распределение электростатического потенциала в ЧС, а при любых взаимодействиях сенсора с газовой средой адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно и потому кинетика адсорбции в дальнейшем не рассматривается. Интегральной характеристикой физикохимических процессов на поверхности ЧС условимся считать значение поверхностного потенциала.

Для достижения поставленной цели рассмотрим двумерное уравнение Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(x, y, \varphi(x, y)), \qquad (2)$$

с граничными условиями

$$\varphi|_{x=0} = \varphi|_{x=L} = \varphi|_{y=W} = 0, \ \varphi|_{y=0} = \varphi_s,$$
 (3)

где $\varphi(x, y)$ — электростатический потенциал; ε — относительная диэлектрическая проницаемость материала ЧС; ε_0 — электрическая постоянная; $\rho(x, y, \phi(x, y))$ — плотность объемного заряда в ОПЗ; φ_s — поверхностный потенциал.

Разностная схема, аппроксимирующая (2)—(3), имеет вид [16]:

$$\frac{\varphi_{i+1,j} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i-1,j}}{h_i^2} + \frac{\varphi_{i,j+1} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i,j-1}}{h_j^2} + \frac{\beta(\varphi_{i,j})}{\varepsilon\varepsilon_0} = 0;$$

$$i = 1...n, j = 1...m, \qquad (4)$$

$$\varphi|_{i=0, j} = \varphi|_{i=n, j} = \varphi|_{i, j=m} = 0; \ \varphi_{i, j=0} = \varphi_{s},$$
 (5)

где $\varphi_{i, j}$ — значение электростатического потенциала в *i*, *j*-м узле сетки; h_i , h_j — шаг сетки по координатам *x* и *y*, соответственно; $\rho(\varphi_{i, j})$ — плотность объемного заряда в *i*, *j*-м узле сетки.

Моделирование распределения электростатического потенциала в приповерхностной области ЧС выполнялось для невырожденного полупроводника электронного типа проводимости, содержащего поверхностные уровни с зарядовым состоянием акцепторного типа. Плотность объемного заряда рассчитывалась по алгоритму, приведенному в работе [17].

Для оценки значения поверхностного потенциала φ_s использовалось условие электронейтральности полупроводника [11]. Полагая при этом, что все акцепторные поверхностные уровни находятся в заряженном состоянии и $\varphi_s \gg kT/q$, а концентрация дырок p_b в объеме ЧС пренебрежительно мала в сравнении с концентрацией электронов n_b , значение φ_s можно определить из следующего отношения [18]:

$$\varphi_s = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{q^2 N_s^2}{2\varepsilon \varepsilon_0 k T n} \right), \tag{6}$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; q — заряд электрона; N_s — поверхностная концентрация адсорбированных частиц газа.

При моделировании использовались усредненные значения исходных данных, которые сведены в таблицу (см. ниже).

Результаты моделирования распределения потенциала в ОПЗ ЧС позволяют определить концентрации свободных носителей заряда n_l и p_l в ОПЗ и выполнить расчет сопротивления R_l этой области ЧС по формуле

$$R_l = \frac{L}{qS(\mu_{nl}n_l + \mu_{pl}p_l)},\tag{7}$$

где S — площадь поперечного сечения ОПЗ ЧС; μ_{nl} , μ_{pl} — подвижности электронов и дырок в ОПЗ ЧС, соответственно.

Значения подвижностей свободных носителей заряда в объеме и приповерхностной области ЧС в действительности не совпадают, так как в приповерхностной области существуют дополнительные механизмы рассеяния носителей заряда, однако в первом приближении ими можно пренебречь [19].

Значения концентраций избыточных свободных носителей заряда n_l , p_l в области Λ пространственного заряда ЧС рассчитывали согласно следующим выражениям [20]:

$$n_l = \iint_{\Lambda} (n(x, \phi) - n_b) dx dy;$$
(8)

$$p_l = \iint_{\Lambda} (p(x, \varphi) - p_b) dx dy.$$
(9)

Сопротивление ЧС сенсора определяли следующим образом:

$$R = \frac{R_b R_l}{R_b + R_l},\tag{10}$$

где R_b — объемное сопротивление ЧС.

Исходные данные для моделирования распределения потенциала

Концентрация адсорбированных частиц газа, см ⁻²	$10^{10}10^{13}$
Концентрация электронов в объеме $4C$, см ^{-3}	$10^{15}10^{17}$
Эффективная масса электрона	0,26
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,5
Температура, К	500

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011 —

- 13



Рис. 2. Зависимость газовой чувствительности от толщины чувствительного слоя при различных значениях концентрации адсорбированных частиц газа на поверхности ЧС: $1 - N_{\rm s} = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; $2 - N_{\rm s} = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Приведенные соотношения (1), (3), (10) позволяют прогнозировать значение газовой чувствительности кондуктометрического сенсора газа. Результаты прогнозирования представлены на рис. 2, 3.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что газовая чувствительность кондуктометрического сенсора газа на основе оксидов металлов увеличивается при уменьшении толщины чувствительного слоя и концентраций свободных носителей заряда в разрешенных зонах полупроводникового материала ЧС.

Физико-химические процессы на поверхности ЧС. обусловленные хемосорбшией металлов. молулируют ширину ОПЗ, оказывая влияние на сопротивление как приповерхностной, так и объемной областей полупроводника ЧС, и, следовательно, сопротивление сенсора в целом. Эффект модуляции становится более существенным при уменьшении толщины ЧС, способствуя изменению сопротивления в более широком диапазоне.

Уменьшение концентрации свободных носителей заряда приводит к тому, что перераспределение сво-



Рис. 3. Зависимость газовой чувствительности от концентрации электронов при различных значениях концентрации адсорбированных частиц газа на поверхности ЧС:

$$1 - N_s = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$
; $2 - N_s = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

бодных носителей заряда между разрешенными зонами и поверхностными энергетическими состояниями оказывает большее влияние на сопротивление ЧС и таким образом на газовую чувствительность сенсора.

Результаты моделирования показали, что разработанная модель является физически адекватной и может быть использована для расчета газовой чувствительности сенсоров газов на основе оксидов металлов с усредненными электрофизическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (ФЦП "Научные и научнопедагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.", гос. контракт № 02.740.11.0122).

Список литературы

1. Capone S., Forleo A., Francioso L., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J., Presicce D. S., Taurino A. M. Solid state gas sensors: state of the art and future activities // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2003. Vol. 5, № 5. P. 1335–1348.

2. Moseley P. T. Solid state gas sensors // Measurement science and technology. 1997. № 8. P. 223–237.

3. **Kohl D.** Function and applications of gas sensors // Journal of physics D: applied physics. 2001. Vol. 34. P. 125–149.

4. Hooker S. A. Nanotechnology advantages applied to gas sensor development // Proc. of the 5th Annual BCC Nanoparticles Conference. 2002. P. 1–7.

5. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // Sensors. 2010. \mathbb{N}_{2} 10. P. 2088–2106.

6. Рембеза С. И. Нужен ли человечеству искусственный нос? // Природа. 2005. № 2. С. 5–12.

Мясников И. А., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., За-7. вьялов С. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.

8. Румянцева М. Н., Макеева Е. А., Гаськов А. М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материапов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // Россий-ский химический журнал. 2008. Т. LII, № 2. С. 122—129. 9. Добровольский Ю. А., Леонова Л. С., Укше А. Е., Левченко А. В., Баранов А. М., Васильев А. А. Портативные

сенсоры для анализа водорода // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 6. С. 120—127. 10. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, доп.

и перераб. М.: Химия, 1975. 512 с.

11. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 432 с. 12. Логинов В. А., Рембеза С. И., Свистова Т. В., Щер-

баков Д. Ю. Влияние лазерной обработки на газовую чув-ствительность пленок диоксида олова // Письма в ЖТФ. 1998. T. 24, № 24. – C. 57–60.

13. Петров В. В. К вопросу о чувствительности полупроводниковых химических сенсоров газов // Сенсор. № 1, 2003. C. 48-50.

14. **Petrov V. V., Nazarova T. N., Korolev A. N., Kopilova N. F.** Thin sol-gel SiO₂—SnO_x—AgO_y films for low temperature ammonia gas sensor // Sensors and actuators B: Chemical. 2008. Vol. 133, N 1. P. 291–295.

15. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич и др. М.: Наука, 1981. 383 с.

16. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1971. 552 с.

17. Захаров А. Г., Богданов С. А., Лытюк А. А. Моделирование распределения потенциала в барьерах Шоттки на основе соединения Si_{1 – x}Ge_x // Известия ЮФУ. 2009. № 8. C. 106–113.

18. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Карпенко И. В., Миронов А. Г. Сборник задач по физике полупроводников: учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 144 с.

19. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полу-проводников. М.: Наука, 1977. 672 с.

20. Овсюк В. Н. Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука, 1984. — 253 с. Н. И. Мухуров, д-р техн. наук, зав. лаб. Г. И. Ефремов, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., С. П. Жвавый, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси", г. Минск E-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ДВУХЭЛЕКТРОДНЫХ МИКРОАКТЮАТОРОВ

Поступила в редакцию 22.06.2010

Предложен обобщенный метод расчета двухэлектродных электромеханических актюаторов. Определены основные соотношения электрических и механических сил в электростатических, электротоковых, электрозарядных актюаторах в полном рабочем цикле. Приведены соответствующие графические зависимости расчетов в конкретных вариантах конструкции.

Ключевые слова: микроактюатор, электростатика, объемная конструкция, планарная конструкция, напряжение, ток, заряд

Введение

Микроустройства типа реле с электромеханическими актюаторами находят широкое применение в различных отраслях техники [1—4]. Расчет и моделирование основных характеристик микроактюатора для конкретных конструктивных вариантов является важной задачей проектирования таких устройств. Однако математические выражения, описывающие функционирование реле, были получены только для электрического напряжения срабатывания $U_{\rm p}$ в электростатических актюаторах [5—7].

Проведем исследование взаимозависимости рабочих параметров актюаторов в процессе полного рабочего цикла, состоящего из прямого хода и обратного хода [8]. Рассмотрим актюаторы трех видов: электростатические (U); электротоковые (I); электрозарядные (Q).

Действующие электрические параметры U, I, Q для простоты изложения назовем силовыми факторами и обозначим их единым символом W. Конструктивные элементы актюаторов, воспринимающие действие силовых факторов, назовем электродами, промежуток между ними — межэлектродным расстоянием t.

В целях расширения функциональных возможностей актюаторов проведем анализ рабочего цикла при равенстве и неравенстве силовых факторов *W* на электродах.

Двухэлектродные актюаторы могут быть выполнены в двух вариантах: объемном (OB) и планарном (ПВ). В них кинематика и функциональные возможности идентичны, но есть и существенные отличия. Объемная конструкция в связи с большей площадью силовых элементов имеет чувствительность выше, но сложна в изготовлении, сборке, межэлектродные промежутки имеют относительно большой разброс, что предопределяет расширенный диапазон функциональных параметров. Планарная конструкция позволяет получить высокую точность и стабильность размеров, исключает сборку. Возможность выполнения этих двух конструкций и их совмещение позволяет расширить область применения двухэлектродных систем.

Моделирование конструктивной схемы

Конструктивно актюаторы имеют единую принципиальную схему (рис. 1): плоские параллельные на основании 1 неподвижный (НЭ) 2 и на якоре 3 подвижный (ПЭ) 4 электроды. Под действием электромагнитного поля активные электрические силы (АС) перемещают ПЭ, деформируя пружины 5, которые после отключения электродов возвращают ПЭ в исходное положение за счет реактивных механических сил (РС). Перемещение ПЭ у используется для получения информации о процессах изменения внешних условий и замыкания контактов 6 и перемычек 7, что фиксируется в управляемой электрической цепи. Поэтому динамику изменения функциональных параметров: напряжения U, силы тока I, заряда Q, активной силы F, реактивной силы P, электрической емкости С — будем рассматривать в функции у.

Теоретические расчеты параметров актюаторов базируются на последовательном определении минимального действующего фактора *W*, активная сила *F* которого в процессе рабочего цикла должна плавно перевести ПЭ из исходного положения в конечное. Значение этой силы найдем из равенства

$$F = P. \tag{1}$$

Значение реактивной силы P в рассматриваемой плоскопараллельной системе (ППС) с пружинами, выполненными в виде балок прямоугольного сечения (рис. 1), определяется непосредственно из выражений, принятых в теории упругости:

$$P = k \frac{Eab^3}{12l^3} qy = K(y), \qquad (2)$$

где K — жесткость деформируемой системы; E — модуль упругости; k — число пружин; q — коэффициент закрепления концов пружин [9—11]; a, b, l ширина, толщина, длина пружины соответственно.

Из анализа электромеханических активных сил [12] следует обобщенная зависимость

$$F = W(\varepsilon_0, \mu_0, S, L, t, y),$$
(3)

где ε_0 — электрическая постоянная; μ_0 — магнитная постоянная; *S* — площадь электрода; *L* — длина рабочего участка токового проводника.

Из соотношений (1)—(3) необходимое значение действующего силового фактора определяется функцией

$$W = P(K, \epsilon_0, \mu_0, S, L, t, y).$$
(4)

- 15

Теоретически в едином цикле все параметры в скобке постоянны кроме y, поэтому разделим выражение (4) на постоянную и переменную части, при этом перейдем к относительному значению прогиба m пружин в межэлектродном промежутке [8]:

$$m = y/t, \tag{5}$$

тогда

$$W = (K, \varepsilon_0, \mu_0, S, L, t)f(m) = DW^*,$$
(6)

где D — константа, объединяющая величины, постоянные в рабочем цикле; W^* — базовая функция.

Первая часть является в рабочем цикле конструктивной константой и ее значение определяется значением входящих параметров в каждом конкретном варианте микроактюатора. Вторая часть представляет универсальную (единую для всех размеров в пределах каждого силового фактора) базовую кривую — функцию изменения W^* в процессе относительного перемещения ПЭ в нормализованном межэлектродном промежутке. Ее дифференцирование позволяет получить точное значение координат экстремальной

точки m_0 и W_{max}^* , являющихся постоянными конкретными величинами. В итоге значение срабатывания W_p рассчитывается из соотношения

$$W_{\rm p} = W_{\rm max}^* D. \tag{7}$$

Выражения (6) и (7) указывают, что методика расчета может быть использована как при проектировании микроактюатора (определение D по заданному W_p), так и при предварительных оценочных расчетах (определение W_p при заданном D). Согласно (6) варьирование параметром D может быть от-



I – основание; *2* – неподвижный электрод; *3* – якорь; *4* – подвижный электрод; 5 – пружина; 6 – контакт; 7 – перемычка; *8* – пластина конденсатора (ПК); *a*, *b*, *l* – ширина, толщина, длина пружины; *s* – ширина электрода; *p* – длина электрода, ПК; *r* – ширина ПК; *t* – межэлектродное расстояние; *d* – расстояние между ПК; *y* – смещение якоря; *F* – активная сила; *P* – реактивная сила; *P* – реактивная

носительно просто осуществлено за счет соответствующего изменения габаритных размеров пружин.

Электростатический актюатор

В случае равенства напряжений на электродах, т. е. $U_1 = U_2$ электростатическая сила при подключении актюатора к разноименным клеммам одного источника будет

$$F = \frac{\varepsilon_0 S U^2}{2t^2 (1-m)^2},\tag{8}$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$ — электрическая постоянная; U — напряжение на электродах; S = sp — площадь электрода (см. рис. 1).

Реактивная механическая сила пружин согласно (2) и (5)

$$P = Ky = Ktm.$$
(9)

Из (1), (5), (8), (9) следует

$$U = \sqrt{\frac{2Kt^3}{\varepsilon_0 S}} \cdot \sqrt{m(1-m)^2} .$$
 (10)

Представим (10) согласно (6) в унифицированном едином обобщенном для ППС виде

$$U = \sqrt{D} \cdot \sqrt{U^*} , \qquad (11)$$

где U^* — базовая универсальная функция перемещения подвижного электрода, единая для объемного и планарного вариантов. Она имеет вид несимметричной параболы с параметрами экстремальной точки $m_0 = 0,333, U^*_{\text{max}} = 0,148$ (рис. 2). Участок m = 0...0,333 является управляемым, рабочим. В реальном расчетном варианте с конкретными значениями всех параметров, приведенных в приложении, при $m > m_0$ активные силы F уже не уравновешиваются реактив-







Рис. 3. Зависимость электромеханических параметров в рабочем цикле объемных (*a*) и планарных (*б*) электростатических актюаторов при $U_1 = U_2$

ными Р и подвижный электрод коллапсирует при

 $U_{\rm max}^* = {\rm const}$, замыкая перемычкой контакты на основании. Таким образом, напряжение срабатывания $U_{\rm p}$ в общем виде составляет

$$U_{\rm p} = 0.385 \sqrt{D}$$
. (12)

В объемном и планарном вариантах U_p будет разным (рис. 3, *a*, *б*), так как площади электродов и механические характеристики не равны (8). Отметим поэтому, что сопоставление их эксплуатационных параметров здесь и далее нецелесообразно, а расчеты приведены для оценки практических возможностей реальных конструкций.

Рассмотрим взаимосвязь и соотношения параметров при неравенстве напряжений на электродах, т. е. при $U_1 \neq U_2$, которое имеет место в методике измерения изменяющегося напряжения U_1 при заданном постоянном U_2 . В этом методе на электроды подаются тоже разноименные потенциалы, но от разных источников: U_1 — от контролируемого объекта, U_2 — от базового источника.

Электростатическая сила в этом случае

$$F = \frac{\varepsilon_0 S U_1 U_2}{2(t-y)^2} = \frac{\varepsilon_0 S U_1 U_2}{2t^2 (1-m)^2}.$$
 (13)

Из (6) и (13) следует

$$U_1 = \frac{2Kt^3}{\varepsilon_0 S} m(1-m)^2 \frac{1}{U_2} = D \frac{U^*}{U_2}.$$
 (14)

Базовая кривая $U^*(m)$ осталась прежней с координатами экстремальной точки $m_0 = 0,333$, $U^*_{\text{max}} = 0,148$. Поскольку в цикле U_2 , так же как и D, остается постоянной величиной, то при любом зна-





Рис. 5. Расчетные кривые при $U_1 \neq U_2$:

а — в объемном варианте; *б* — в планарном варианте

чении U_2 управляемый участок составляет m = 0,333(рис. 4, *a*) и при всех соотношениях *U* и U_2 срабатывание актюатора будет происходить в этой точке смещения якоря (рис. 4, *б*). Вариант U_2 , рассмотренный выше, является частным случаем данного. Особенностью последнего является широкий диапазон изменения электрических напряжений ΔU , при котором небольшими значениями напряжений U_2 можно контролировать значительно большие по значению напряжения U_1 .

Расчетные кривые $U_1(U_2, m)$ представлены на рис. 5, они аналогичны соответствующим кривым рис. 3, а также свидетельствуют о том, что диапазон ΔU и, следовательно, возможности контроля существенно больше в объемном варианте.

Электротоковый актюатор

Известно, что вокруг проводника, по которому идет ток, образуется электромагнитное поле. Поля

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011 -



Рис. 6. Зависимость электромеханических параметров в рабочем цикле объемных (*a*) и планарных (δ) электротоковых актюаторов при $I_1 = I_2$

двух параллельных проводников взаимодействуют между собой, в результате между ними возникает электродинамическая сила притяжения, если ток идет в одном направлении, или отталкивания, если направления тока противоположны. Используем это явление для функционирования актюаторов.

В случае равенства токов $I_1 = I_2$ сила F определяется формулой

$$F = \frac{\mu_0 I^2 L}{2\pi (t-y)} = \frac{\mu_0 I^2 L}{2\pi t (1-m)},$$
 (15)

где $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ Гн/м — магнитная постоянная; *I* — сила тока в проводнике; *L* — длина рабочего участка проводника, выполненного в виде меандра.

Из условия равновесного состояния (1), а также соотношений (9) и (15), определяющих выражения для активных и реактивных сил и их взаимодействие, находим силу тока, необходимую постепенно перевести якорь из исходного положения в конечное:

$$I = \sqrt{\frac{2\pi Kt^2}{\mu_0 L}} \sqrt{m(1-m)} = \sqrt{D} \sqrt{I^*}, \qquad (16)$$

где D, $I^*(m)$ функционально аналогичны сомножителям (11), но имеют другое численное значение. Базовая функция $I^*(m)$ имеет вид симметричной пара-

болы с координатами вершины $m_0 = 0.5$, $I_{\text{max}}^* = 0.5$, т. е. управляемый участок составляет 0,5*t*, а ток срабатывания актюатора равен (см. рис. 2)

$$I_{\rm p} = 0.707 \sqrt{D}$$
 (17)

Расчетные кривые в рабочем цикле актюатора представлены на рис. 6.

При неравенстве токов *I*₁ ≠ *I*₂ электродинамическая сила равна

$$F = \frac{\mu_0 I_1 I_2 t}{2\pi (t - y)},$$
(18)

где I_2 — постоянный заданный ток; I_1 — ток контроля.

Сила тока

$$I_1 = \frac{2\pi K t^2}{\mu_0 L I_2} m(1-m) = D I_1^* \frac{1}{I_2}.$$
 (19)

Координата $m_0 = 0.5$ остается постоянной при всех значениях I_1 и I_2 . Сила тока срабатывания I_{1p} при $m_0 = \text{const} = 0.5$ рассчитывается по формуле

$$I_{1p} = 0.25 \frac{D}{I_2}.$$
 (20)

Электрозарядный актюатор

Расчет актюатора на основе взаимодействия пластин с разноименными зарядами основывается на законе Кулона:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{(t-y)^2},$$
 (21)

где Q_1, Q_2 — разноименные заряды на пластинах.

Формула применяется в расчетах систем с точечными зарядами, к которым вполне допустимо для практических инженерных расчетов отнести заряды на деталях микротехники.

В случае равенства зарядов $Q_1 = Q_2 = Q$ согласно (1), (2), (21), имеем

$$Ktm = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 (t-y)^2} Q^2 = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 t^2 (1-m)^2},$$
 (22)

откуда

$$Q = \sqrt{4\pi\varepsilon_0 K t^3} \sqrt{m(1-m)^2} = \sqrt{D} \sqrt{Q^*}, \qquad (23)$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011 -

19



Рис. 7. Зависимость электромеханических параметров в рабочем цикле объемных (*a*) и планарных (*б*) электрозарядных актюаторов при $Q_1 = Q_2$

где Q^* — базовая кривая, аналогичная U^* и с теми же параметрами экстремальной точки: $m_0 = 0,333$, $Q^* = 0,148$ (см. рис. 2).

Срабатывает актюатор при зарядах Q, равных

$$Q_{\rm p} = 0.385 \sqrt{D}$$
. (24)

Расчетные кривые приведены на рис. 7.

В случае неравенства зарядов $Q_1 \neq Q_2$, проведя преобразования формул (1), (4), (21), аналогичные предыдущим, получаем

$$Q_1 = 4\pi\varepsilon_0 K t^3 \frac{1}{Q_2} m(1-m)^2 = \frac{1}{Q_2} D Q_1^*.$$
 (25)

На рис. 8 представлена зависимость $Q_1(Q_2)$ при $m_0 = 0,333$

$$Q_1 = 0,148 \frac{D}{Q_2}.$$
 (26)

Обратный ход

Во включенных электромеханических актюаторах электрические силовые параметры U, I, Q в связи с малым значением рабочего промежутка (t - y), имеют достаточно большие значения, что инициирует возникновение значительных реактивных зарядов на диэлектрических участках как неподвижных, так и подвижных элементов [13, 14]. Надежное замыкание актюатором контактов управляемой цепи



Рис. 8. Зависимость $Q_1(Q_2)$ при $Q_1 \neq Q_2$, m = 0,333



Рис. 9. Электрическая схема экстренного возврата электростатических и электрозарядных актюаторов: *a* — прямой ход; *б* — обратный ход

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011



а — прямой ход; *б* — обратный ход

также требует повышенных значений активных электрических сил. Возврат якоря в исходное положение при отключении актюаторов осуществляется деформированными упругими держателями, аккумулирующими реактивную механическую силу *P*. Совместное усилие всех держателей, создающих силу *P*, должно преодолеть реактивную силу индуцированных зарядов, залипание электродов, инерционность массы подвижных элементов, но в регулирующих и частотных электрических схемах значения этой силы часто оказывается недостаточно. В результате возникают нарушения требуемого режима работы.

Увеличение силы P за счет повышения жесткости держателей влечет за собой необходимость увеличения действующего электрического параметра и, как следствие, сохранение препятствующих возврату причин.

По нашему мнению, достаточно эффективно можно решить эту задачу посредством переключения вектора электрических сил притяжения на противоположное направление, т. е. на отталкивание. Для этого в электростатических и электрозарядных актюаторах достаточно на один из электродов подать заряд обратного знака (рис. 9), а в электротоковом — изменить в одном проводнике направление тока на противоположное (рис. 10). В результате при m = 0.9 сила отталкивания в первых конструкциях возрастает в 16,4, во второй — в 2,8 раза.

Индикация прямого хода

Для индикации медленно протекающих процессов вполне реально использовать управляемый участок межэлектродного промежутка, так как в этих условиях время может быть продолжительным. Контроль целесообразно осуществлять с помощью конденсатора, пластины которого можно располагать на якоре и основании (см. рис. 1). Емкость *C* двух одинаковых прямоугольных параллельных пластин при отношениях p/d > 0.5, $1 < p/s \le 10$ в объемном и p/d > 0.5, $1 < p/2rz \le 10$ в планарном варианте (см. рис. 1), достаточно полно охватывающих диапазон размеров деталей микрореле, согласно [15, 16], определяется по следующим формулам:

$$C = \varepsilon_0 p \left[\frac{s}{d} + 4 C^* \right], \tag{27}$$

где

$$C^* = \frac{1}{\frac{p}{s} \operatorname{Arsh} \frac{s}{p} \operatorname{Arsh} \frac{p}{s}}.$$
 (28)

В объемном варианте

$$d = t - y = t(1 - m),$$
(29)



Рис. 11. Зависимость С* от соотношения сторон прямоугольной пластины



Рис. 12. Зависимость расчетной емкости *С* от *m* для объемных (*1*) и планарных (*2*) актюаторов



Рис. 13. Расчетная емкость С в управляемом диапазоне в рабочем цикле объемных (а) и планарных (б) актюаторов

в планарном варианте с учетом числа пластин конденсатора *z*

$$s = 2yz = 2ztm. \tag{30}$$

Емкость C^* зависит от соотношения сторон и краевых эффектов поля. Как следует из рис. 11, с увеличением p/s значение C^* уменьшается, поэтому в конструкциях целесообразно соотношение p/s выбирать в пределах 1,25...4. Согласно (27) и (28) емкость C определяется только геометрическими параметрами, поэтому формулы применимы в этом виде ко всем рассмотренным активным силовым факторам W.

Индикация процесса в зависимости от условий эксплуатации может осуществляться на основе функциональной связи C(m) и W(C). В объемном варианте $C \sim (1 - m)^{-1}$, поэтому с увеличением *m* кривая резко возрастает (рис. 12, кривая *1*), в планарном варианте *C* пропорционально *m* и зависи-

мость выражается прямой линией (рис. 12, кривая 2). Эффективным контроль положения подвижного электрода является только на управляемом участке кривой, т. е. до m_0 .

Зависимости W(C) всех трех силовых факторов имеют весьма близкий характер, но значительно отличаются в численном отношении (рис. 13).

Приложение

 $a = 100 \cdot 10^{-6}$ м, $b = 15 \cdot 10^{-6}$ м, $l = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $s = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $p = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м, $r_1 = 0,12 \cdot 10^{-3}$ м, $p_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ м, $t = 30 \cdot 10^{-6}$ м, d = t, $d_1 = 20 \cdot 10^{-6}$ м, k = 4, $k_1 = 2$, q = 3, z = 6, $E = 1,4 \cdot 10^{-11}$ H, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ Гн/м. Размеры с индексом 1 относятся к планарным актюаторам.

Заключение

1. Предложенный обобщенный метод теоретического моделирования обеспечивает оперативность проведения проектных и проверочных расчетов актюаторов рассмотренных типов. Его особенность заключается в разделении параметров на постоянные и переменные в рабочем цикле и преобразовании последних в безразмерные величины.

2. Процесс срабатывания всех трех типов рассмотренных актюаторов характеризуется базовой функцией, основанной на введении относительной величины m = y/t перемещения подвижного элемента в рабочем промежутке.

3. Согласно базовой функции рабочий цикл актюаторов разделяется на управляемый участок от 0 до m_0 , и неуправляемый в результате коллапса подвижного элемента от m_0 до $m \le 1$.

4. Базовая функция в электростатических и электрозарядных актюаторах имеет форму несимметричной параболы с экстремальной точкой при $m_0 = 0,333$. В электротоковом актюаторе она представляет симметричную параболу с $m_0 = 0,5$.

5. Варианты с равенством и неравенством активных факторов на силовых элементах всех актюаторов идентичны, причем первые варианты являются частным случаем вторых.

6. Для измерения емкости предпочтительны объемные конструкции, их применение целесообразно для контроля процессов с медленным изменением параметров.

7. Быстродействие актюаторов в CBЧ схемах достигается переключением вектора активных сил в конце прямого хода.

Список литературы

1. **Petersen K. E.** Dynamic micromechanics on silicon techniques // IEEE Transactions on electron devices. 1978. Vol. E-25, N 10. P. 1241–1251.

2. Дятлов В. А., Коняшкин В. В., Потапов Б. Е. и др. Пленочная электромеханика. — Новосибирск: Наука, 1991. 248 с.

3. Karkoub M., Zribi M. Robust control of an electrostatic microelectromechanical actuator // The Open Mechanics Journal. 2008. Vol. 2, N 1. P. 12-20.

4. Мухуров Н. И., Ефремов Г. И., Куданович О. Н. Устройства микромеханики и микросенсорики на нанопористом анодном оксиде алюминия. Минск: Бестпринт, 2005. 112 с.

5. König E.-R., Wachutka G. Analysis of unstable behavior occurring in electro-mechanical microdevices // Proc. MSM, Puerto Rico, 1999. P. 330–333. 6. Hong S.-C., Yoon E.-S., Ha D.-Y. USA Pat. Apl.

20020000364. Push-pull type micromachined microwave switch. 2002.

7. Dittmer F. I., Iudaschke R., Buttgenbach S. A torsional sensor for MEMS-based RMS voltage measurements // Adv. Radio Sci. 2008. Vol. 6. P. 31-34.

8. Ефремов Г. И., Мухуров Н. И. Функциональные возможности электростатических микрореле по результатам моделирования // Научно-техн. конф. "Кибернетика и тех-нологии XXI века". Воронеж, 2001. С. 499—508.

9. Драгунов В. П. Влияние формы упругого элемента на характеристики электромеханических систем // Микросистемная техника. 2004. № 1. С. 20-26.

10. Алексеенко А. Г., Балан Н. Н. Анализ эффекта схлопывания электродов электростатических актюаторов в MEMS и HEMS-устройствах // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 7. С. 31-41.

11. Мухуров Н. И., Ефремов Г. И., Жвавый С. П. Упругие элементы в микроэлектромеханических системах // Нанои микросистемная техника. 2008. № 12. С. 12-22.

12. **Кухлинг Х.** Справочник по физике. М.: Мир, 1983. 519 с. 13. Chan E. K., Carikipati K., Dutton R. W. Characterization of contact electromechanics through capacitance-voltage measurements and simulations // MEMS. 1999. Vol. 8, N 2. P. 208-217.

14. Morris F. J. Pat. USA 7474171. Method and apparatus for reducing dielectric charging in MEMS structures. 2009.

15. Иоссель Ю. Я., Кочанов Э. С., Струнский М. Г. Расчет электрической емкости. Л.: Энергоиздат, 1981. 288 с.

16. Chan E. K., Dutton R. W. Electrostatic micromechanical actuator with extended range of travel // J. Microelectromechanical System. 2000. Vol. 8, N 3. P. 321-328.

УДК 539.23:538.9

- И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, зав. каф., С. С. Карпова², аспирант, В. А. Мошников², д-р физ.-мат. наук, проф.,
- **А. С. Никулин²**, студент,
- **Р. М. Печерская**¹, д-р техн. наук, проф.,
- И. А. Пронин¹, студент,

e-mail: micro@pnzgu.ru

Пензенский государственный университет

² Санкт-Петербургский государственный

электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ПЛЕНОК

Поступила в редакцию 15.07.10

Представлены качественные и количественные закономерности процессов синтеза тонких пленок методом золь-гель-технологии, установленные на основе теоретических моделей и экспериментов. Показано влияние на морфоструктуру поверхности пленок температуры отжига, видов растворителей, типов подложек. Выработана методика синтеза пленок для чувствительных элементов газовых сенсоров на основе ортокремниевой кислоты.

Ключевые слова: стекловидные пленки, золь-гельтехнология, пористые матрицы

Современное развитие нанотехнологий позволяет создавать материалы микро- и наноэлектроники с управляемыми параметрами. Например, с помощью золь-гель-метода можно получить пористые материалы различного химического состава, имеющие вид как 2D-систем — тонких пленок, так и объемных материалов — 3D-систем. Данные системы находят широкое применение в качестве контейнеров для био- и наноматериалов, являются основой современных быстродействующих полупроводниковых приборов, применяются в качестве матрицы для чувствительных сенсоров различного назначения [1].

Поэтому разработка методики получения тонких нанопористых пленок с регулярной системой пор на основе ортокремниевой кислоты, применяемых в качестве газочувствительных сенсоров, является актуальной. Наиболее приемлема для этих целей зольгель-технология [2].

В основе методики положены:

- физико-химические модели процессов, происходящих в золе при его созревании и коагуляции;
- установление влияния условий получения (тип растворителя и подложки) на свойства полученных пленок;
- разработка методики исследования пленок методом атомно-силовой микроскопии.

Типичное изображение морфоструктуры исследуемых пленок, полученное на атомно-силовом микроскопе, представлено на рис. 1 (см. третью сторону обложки).

В рамках разработанной физико-химической модели эволюцию числа кластеров в коллоидном растворе определяет уравнение Смолуховского [3]:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K(C_0 - C_\infty)^2.$$
(1)

Здесь
$$-\frac{dC}{d\tau}$$
 — скорость убыли концентрации кла-

стеров в золе; C₀ — начальная концентрация кластеров; C_{∞} — концентрация кластеров в золе по прошествии бесконечно большого интервала времени; Кконстанта, определяемая выражением

$$K = \frac{4kT}{3\eta} W,$$
 (2)

где T — температура коагуляции; η — вязкость раствора; W — эффективная вероятность соударения. Для решения уравнения Смолуховского положим, что величина C_{∞} пренебрежимо мала по сравнению с начальной концентрацией. Тогда его решение запишется следующим образом:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 \tau K.$$
 (3)

Для применения данного уравнения к процессу фрактальной агрегации воспользуемся рядом допущений:

- начальный размер кластера в золе соответствует размеру одной молекулы (для ортокремниевой кислоты ~1 нм);
- величина $\frac{C_0}{C}$ определяет число молекул в кластере

с течением времени;

- в любой произвольный момент времени все кластеры в растворе имеют один и тот же размер нет распределения кластеров по размерам;
- время приготовления и нанесения золя пренебрежимо мало по сравнению со временем отжига;
- эффективная вероятность соударения равна единице, т. е. каждое соударение кластеров в золе ведет к его агрегации.

Тогда число частиц в кластере в зависимости от времени и температуры отжига будет определяться выражением

$$n(\tau, T) = 1 + C_0 \tau K = 1 + \frac{4kTC_0 \tau}{3\eta}.$$
 (4)

Как видно из этой зависимости, число молекул в кластере линейно растет с течением времени при заданной постоянной температуре. Найдем из данной зависимости диаметр кластера и пористость поверхности пленок.

В качестве исходного объекта рассмотрим детерминированный фрактальный агрегат — фрактал Жульена [4], характеризующий форму кластера ортокремниевой кислоты.

Поверхность реального кластера ортокремниевой кислоты, претерпевшая отжиг, представлена на рис. 2 (см. третью сторону обложки). Видно, что приближение Жульена довольно хорошо описывает реальную структуру поверхности.

На первой итерации к одной молекуле присоединяется шесть точно таких же, в результате чего получается ансамбль из семи частиц. При второй итерации к этому ансамблю присоединяется шесть таких же ансамблей. Полученный агрегат состоит из 49 частиц. На третьей и последующих итерациях происходит аналогичный процесс, приводящий к росту кластера. Опишем математически данный процесс. После *p* итераций в агрегате будет содержаться $n = \beta^p$ частиц, где для фрактала Жульена $\beta = 7$ — число частиц в первичном агрегате. Радиус самого агрегата будет определяться как $r = \gamma^p \alpha$, где α — радиус одной частицы, $\gamma = 3$ — константа, определяющая, во сколько раз увеличится диаметр кластера при очередной итерации. Тогда зависимость радиуса агрегата от числа частиц, содержащихся в нем, будет иметь вид

$$r(n) = \alpha \gamma^{\frac{\ln n}{\ln \gamma}}.$$
 (5)

В общем виде зависимость между числом частиц в сфере от ее радиуса *r* имеет вид

$$n(r) = Nr^D, (6)$$

где N — константа, определяемая как α^{-D} ; D — фрактальная размерность, рассчитанная для фрактала Жульена как $\frac{\ln \beta}{\ln \gamma}$.

Допуская, что каждая сфера имеет единичную массу, плотность фрактального агрегата можно определить уравнением

$$\rho(r) = Lr^{D-3},\tag{7}$$

где константа $L = 3N/4\pi$. Пористость фрактальной структуры найдем из отношения числа шаров в проекции фрактальной структуры на плоскость к числу шаров в плотноупакованной структуре, помещенных в данную проекцию агрегата. Ее процентное значение

$$P(r) = \begin{pmatrix} \ln(\frac{r}{\alpha}) \\ 1 - \frac{\xi^{\frac{\ln(r)}{\ln\gamma}}}{\left(\frac{r}{\alpha^2}\right)^2} \end{pmatrix} \cdot 100 \%, \qquad (8)$$

где $\xi = 5$ для фрактала Жюльена.

Из свойств фрактала Жульена и уравнения Смолуховского рассчитаем диаметр пор *а* на поверхности пленки пористого стекла в зависимости от времени и температуры отжига. Данная зависимость, представленная на рис. 3 (см. третью сторону обложки), описывается уравнением

$$a(\tau, T) = \alpha \gamma \frac{\ln\left(1 + \frac{4kTC_0\tau}{3\eta}\right)}{\ln\gamma}.$$
 (9)

Зависимость пористости пленок, описываемая уравнением (8), будет удовлетворять теоретическим представлениям модели только при умеренном отжиге (600...800 K) (рис. 4, см. четвертую сторону обложки). Это связано с процессами спекания кластеров на поверхности при высокотемпературном воздействии. Следует отметить, что температура плавления кластеров наноразмерного уровня зависит от его размера [5]. Его стабильность характеризуется изменением давления $\delta p = p_0 - p$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, соответствующим разности химического потенциала $\Delta \mu = f(p, T)$, где p_0 и T_0 — давление в среде и температура плавления массивного тела. Заменяя функцию $\Delta \mu = f(p, T)$ ее разложением в ряд Тейлора по δp в точке p_0 и с учетом того, что $\frac{\partial \mu_l}{\partial p} = V_l, \frac{\partial \mu_s}{\partial p} = V_s$, где μ_l, μ_s — химические потенциалы жидкого и твердого состояния кластера, V_l, V_s — молекулярные объемы кластера в жидком и твердом состояниях, получим

$$\Delta \mu \approx -(V_l - V_s)\delta p. \tag{10}$$

Воспользовавшись уравнением Клаузиуса— Клайперона

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{w}{T_0} \left(V_l - V_s \right),\tag{11}$$

где *w* — скрытая теплота фазового перехода, получим

$$\Delta \mu \approx -w \frac{\delta T}{T_0}.$$
 (12)

Тогда зависимость температуры плавления кластера от его размера будет иметь вид

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx -\frac{3\Delta\alpha}{pwr},\tag{13}$$

где Δα — разность поверхностных энергий для жидкого и твердого состояний кластера.

Этой зависимостью объясняется сплавление кластеров при температуре, меньшей температуры плавления объемного образца ортокремниевой кислоты. Этот факт отражает и рост фрактальной размерности [3], достигающей 2,86 при отжиге температурой 800 К.

Оценим влияние типа органического спирта на морфоструктуру поверхности пленки. Согласно уравнению (4) с ростом вязкости золя средний размер кластера уменьшается по гиперболическому закону.

Для создания пленок чувствительных элементов газовых сенсоров необходимо добиться максимальной пористости образца, т. е. максимального числа фрактально коагулировавших кластеров на единицу поверхности. Для этого необходимо подобрать в качестве растворителя органический спирт. В экспериментах исследованы четыре вида спиртов:

Cnupm				<i>Вязкость</i> (при 300 К), Па · с
Этанол				$1,096 \cdot 10^{-3}$
Пропанол-2.				$2,05 \cdot 10^{-3}$
Бутанол-1.				$2,6 \cdot 10^{-3}$
Бутанол-2.				$3,35 \cdot 10^{-3}$

Полученные образцы исследовались на атомносиловом микроскопе. Морфоструктура образца, синтезированного с использованием этанола, показана на рис. 5 (см. четвертую сторону обложки). В качестве подложки использовался кремний КЭФ 0,3 (111). Как видно, пористость образца невысока (~20 %), плотность вершин — 11 мкм⁻². Поэтому при проектировании газового сенсора данный растворитель применять неэффективно. Для более вязких спиртов, представленных выше, наблюдается уменьшение размеров кластеров и повышение пористости (рис. 6, см. четвертую сторону обложки).

Для исследования влияния подложки на морфоструктуру поверхности пленок выбрано несколько видов кристаллических и аморфных подложек кремний КЭФ 0,3 (111), КЭФ 0,3 (100), стекло, ситалл. Для моделирования процессов, происходящих в золе при его созревании и отжиге применена кинетическая формула коагуляции Смолуховского с учетом фрактальной агрегации кластеров. Полученные пленки исследовали на атомно-силовом микроскопе.

Как показали эксперименты, в качестве растворителя для процесса золь-гель оптимально применять вязкие спирты, такие как бутанол, поскольку при их использовании пленки имеют разветвленную нанопористую структуру. Подложка, на которую наносился золь, влияла на плотность вершин. На аморфных подложках (стекло, ситалл) кластеры располагались очень редко и разупорядоченно (рис. 7, см. четвертую сторону обложки). Пленки, синтезированные на кремнии, имели большую шероховатость и пористость.

Таким образом, разработаны:

- физико-химические закономерности получения тонких стекловидных пленок для газочувствительных сенсоров;
- методика получения тонких стекловидных пленок с управляемой морфоструктурой;
- методика исследования пленок на атомно-силовом микроскопе.

Список литературы

1. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Полупроводниковые сенсоры с поверхностной многобарьерной квантовой структурой // Сб. статей XIV Междунар. научнометод. конф. "Университетское образование". Пенза, 7—8 апреля 2010. С. 508—509.

2. Аверин И. А., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Использование золь-гель-технологии в наноэлектронике // Сб. статей XIV Междунар. научно-метод. конф.: "Университетское образование". Пенза 7—8 апреля 2010. С. 508—509.

3. Аверин И. А., Никулин А. С., Печерская Р. М., Пронин И. А. Зависимость фрактальной размерности стекловидных нанопленок от условий получения // Сб. статей Междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". Ульяновск 16—18 июня 2010. С. 266—267.

4. Жебрев В. А., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Федотов А. А., Шилова О. А. Золь-гель-технология: учебн. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2004. 131 с.

5. **Суздалев И. П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 541.1 + 541.451:546.631.832

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru, А. С. Строгова, мл. науч. сотр., e-mail: strogova@bsuir.by, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, В. В. Цыбульский, канд. техн. наук, нач. сектора, УП "Белмикросистемы", ОАО "Интеграл", А. А. Шевчёнок, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., ГНУ "Институт порошковой металлургии"

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР ТіSi₂ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОР РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Поступила в редакцию 23.06.10

Методом механического сплавления наноразмерных порошков титана и кремния создан наноструктурированный молекулярный полупроводниковый материал дисилицид титан как фотокатализатор для фотолиза воды. Показано, что фотокаталитическая активность TiSi₂ по отношению к реакции разложения воды повышается с уменьшением размера наночастиц твердого раствора и с увеличением энергетической освещенности падающего света на границу раздела TiSi₂ — вода. Найден ряд новых фундаментальных закономерностей фотокаталитического разложения воды на дисилициде титана как на наноструктурированном фотокатализаторе.

Ключевые слова: наноструктурированный твердый раствор, фотокатализатор, фотолиз воды, энергетическая освещенность падающего света

Введение

Использование энергии света для проведения полезных химических процессов приобретает все большую актуальность в связи с уменьшением запасов невозобновляемых источников энергии и природного химического сырья. Фотокаталитические процессы выступают как наиболее перспективный путь такого использования света.

Область гетерогенного катализа разложения воды на водород и кислород на дисилициде титана только начинает развиваться [1—3]. К настоящему времени продемонстрирована возможность прове-

дения процессов разложения воды под действием солнечного излучения при комнатной температуре [1, 2]. Растущие требования к зеленым технологиям синтеза водорода, а вместе с ним высокоэнергетического топлива для двигателей внутреннего сгорания вызвали большой интерес к разработке данного процесса разложения воды. Однако на пути к практическому применению фотокаталитического разложения воды необходимо решить ряд проблем, связанных с созданием фотокатализатора. Дело в том, что при протекании фотокаталитической реакции разложения воды кванты света поглощаются фотокатализатором. Это в принципе отличает такого плана фотокаталитические реакции от традиционных фотокаталитических реакций, в которых свет поглощается реагентами. Одной из основных проблем разложения воды на фотокатализаторе является повышение эффективности использования падающего солнечного света в десятки и тысячи раз, т. е. увеличение квантовой эффективности. Решение данной проблемы применительно к фотокаталитическому разложению воды требует разработки эффективных фотокатализаторов, оптимизации условий проведения процесса фотолиза и конструкций устройств, фокусирующих и усиливающих поток падающего солнечного света в условиях АМ1, т. е. концентратов солнечной энергии.

Под условиями AM1 понимается солнечное излучение, соответствующее излучению, прошедшему через земную атмосферу на уровне моря и имеющее интегральный поток энергии 100 мВт · см⁻², что достигается при входе в зенит солнца в летнее время.

На данный момент появилась информация [1— 3], что наиболее активным гетерогенным фотокатализатором для разложения воды может стать дисилицид титана TiSi₂. В принципе способы получения TiSi₂ и их влияние на физико-химические свойства доступны в литературе [5]. Однако остается невыясненным, как способ приготовления и свойства TiSi₂ влияют на его фотокаталитическую активность в совокупности с эффективностью падающего солнечного света. По нашему мнению, одним из перспективных путей повышения квантовой эффективности дисилицида титана может стать структурирование материала, позволяющее создать молекулярный кристалл с полупроводниковыми свойствами [2].

При использовании TiSi₂ как полупроводника в качестве катализатора квант света (фотоны) при попадании в полупроводниковую частицу превращается в электрон-дырочную пару — экситон. Далее происходит разделение зарядов и фотолиз воды таким образом, что энергия солнечного излучения с малыми потерями (обусловленными рекомбинацией экситона) передается молекулам воды и расщепляет их, в результате чего образуется водород и кислород:

$$2H_2O + hv = 2H_2 + O_2$$

где hv — квант света.

Тем не менее, известны случаи, когда структура дисилицида титана неустойчива — отдельные кристаллиты различаются как размерами параметров элементарной ячейки, так и межплоскостными расстояниями [5], а это в определенной мере может влиять на его фотокаталитические свойства.

Надежное развитие фотолиза воды может быть освоено только на ясных представлениях структурных особенностей дисилицида титана и эффекта многократного усиления энергии солнечного света непосредственно в области фотолиза.

Настоящая работа посвящена изучению указанных проблем гетерогенного фотокаталитического разложения воды с использованием наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана в качестве фотокатализатора.

Методика эксперимента

Для получения наноструктурированного дисилицида титана (TiSi₂) использовали наноразмерные порошки кремния с размером частиц 20...70 нм и порошки титана фирмы "Acros Organics" чистотой 99,5 с таким же размером частиц.

Формирование наноструктурированного дисилицида титана осуществлялось в результате механического смешивания (сплавления) наноразмерных порошков кремния и титана в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки титана и кремния перемешивались в широком наборе соотношений их масс в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с² при использовании стальных шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров и массы порошков составляло 100 : 1. Фазовый состав TiSi₂ определяли рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в CuK_{α}излучении. Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам определяли по фотографиям со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). С его помощью и с помощью электронографа ЭМР-102 исследовали структурно-морфологические характеристики наноструктурированного твердого раствора TiSi₂.

Дополнительно средние размеры наночастиц определяли посредством дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом ядре частицы.

Удельную поверхность наноструктурированного твердого раствора TiSi₂ оценивали по методу БЭТ (методу Брунауэра—Эммета—Теллера — методу полимолекулярной адсорбции).

Экспериментальная установка для разложения воды фотолизом с использованием наноструктурированного твердого раствора дисилицида титана включала набор таких приспособлений, как кварцевый сосуд — емкость для воды и фотокатализатора, два кварцевых минигазгольдера, кольцевой постоянный магнит для обеспечения сепарации образующихся продуктов и набор линз Френеля с различным фокусным расстоянием для обеспечения усиления эффективности солнечного излучения в условиях AM1 от 1 до 25 раз (от 1 до 25 солнц).

В процессе фотолиза использовали деионизированную воду (10 МОм). Образование водорода определяли в результате его сбора в газгольдере с последующим его отводом и поджигом. Его объемное количество оценивали методом вытеснения известного объема жидкости из специального приспособления, а также путем заполнения объема воздушного шара.

Результаты и их обсуждение

При формировании напоструктурированного дисилицида титана методом механического сплавления было изучено влияние соотношения масс исходных порошков титана и кремния на его фазовый состав.

Нами установлено, что только при массовом соотношении титана к кремнию 0,86 формируется наноструктурированный твердый раствор, отвечающий классическому составу дисилицида титана TiSi₂. Для обеспечения такого состава требуется тщательное в течение 6...12 ч перемешивание наноразмерных порошков титана и кремния в среде инертного газа, например аргона, при ускорении 400 м/c^2 и соотношении массы шаров к массе порошков 100 : 1. В результате такого перемешивания происходит взаимодействие наночастиц титана с наночастицами кремния по их границам. По нашему мнению, сцепление наночастиц смешиваемых материалов вследствие малой межзеренной



Рис. 1. Электронная дифрактограмма и морфология поверхности наноструктурированного твердого раствора $TiSi_2$, полученного при соотношении масс Ti/Si = 0,86 механическим сплавлением в течение 6 ч (*a*) и 12 ч (*б*)

энергии происходит, скорее всего, за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. В результате такого взаимодействия образуется слабый молекулярный кристалл, которому присущи свойства полупроводника, так как его удельное электрическое сопротивление находится в пределах 500...1000 Ом · см. Рентгено- и электронографические исследования показали, что формируются в основном частицы орторомбического TiSi2 с параметрами элементарной ячейки *a* = 0,82671 нм, *b* = 0,48 нм и с = 0,85505 нм, где *a* — размер кристаллической грани по оси "х", b размер кристаллической грани по оси "у" и *с* — размер кристаллической грани по оси "z" в прямоугольной системе координат. Кроме того, были обнаружены также отдельные частицы дисилицида титана с параметрами ячейки: a = 0,362 нм, b = 1,376 нм и c = 0,3605 нм. Это свидетельствует о том, что в условиях механического сплавления наноразмерных порошков титана и кремния образуется все-таки метастабильная фаза TiSi₂. Электронографические исследования показали, что мелкие наноразмерные частицы порошка характеризуются межплоскостными расстояниями: $d_1 =$ = 0,248 нм, $d_2 = 0,215$ нм и $d_3 = 0,356$ нм, которые характерны для метастабильной фазы TiSi₂ [5].

Особо следует отметить, что механическое сплавление наноразмерных порошков титана с наноразмерными порошками кремния приводит к дополнительному измельчению частичек порошков (рис. 1, 2) и в результате к увеличению удельной поверхности образцов фотокатализатора.

Наблюдающиеся на электронной дифрактограмме уменьшение числа дифракционных колец, а на рентгенограммах значительное снижение интенсивности и уширение линий, характерных для титана и кремния, свидетельствуют о диспергировании, т. е. измельчении исходных частиц титана и кремния.

Удельная поверхность возрастает с уменьшением содержания титана в твердом растворе до соот-



Рис. 2. Рентгенограммы образцов наноструктурированного твердого раствора TiSi_2 , полученных механическим сплавлением наноразмерных порошков титана с кремнием в течение 6 ч (*a*) и 12 ч (*б*); I — интенсивность



Рис. 3. Зависимость удельной поверхности Q твердого раствора TiSi₂ от соотношения N масс наноразмерных порошков титана и кремния при механическом сплавлении

ношения Ti/Si = 0,86 (рис. 3). Измельчение частиц кремния в процессе механического сплавления с наноразмерными частицами титана, по-видимому, связано с тем, что наноразмерные частицы титана играют роль поверхностно-активного вещества, препятствуя процессам агломерации частиц кремния.

По этим предварительно полученным результатам можно констатировать, что использование метода механического сплавления наноразмерных порошков титана с кремнием открывает пути к получению наноструктурированного дисилицида титана, производство которого иными способами более проблематично.

Одним их главных потребителей такого наноструктурированного композита — твердого раствора дисилицида титана (TiSi₂), — по-видимому, станет производство топливных элементов, генерирующих электроэнергию из водородного топлива [6, 7].

В результате проведенных исследований нами установлено, что интенсивность разложения воды повышается с уменьшением размера наночастиц твердого раствора TiSi₂ и с увеличением эффективности солнечного освещения.

Больше всего на процессе разложения молекул воды на водород и кислород сказывается уменьшение размера наночастиц TiSi₂.

Выяснилось, что уменьшение размера наночастиц композита TiSi₂ от 100 до 20 нм приводит к



Рис. 4. Закономерности изменения скорости образования водорода $V_{\rm H_2}$ в результате разложения воды на наноструктурированном твердом растворе дисилицида титана в условиях AM1 от размера *R* наночастиц (*I*) и энергетической солнечной освещенности v (2)

увеличению скорости образования водорода с $0,1 \text{ дм}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ до $0,5 \text{ дм}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ (рис. 4, кривая *1*).

Влияние условий освещения на активность разложения воды выяснялось путем изменения энергетической освещенности от 1 AM1 до 20 AM1 посредством линз Френеля с различным фокусным расстоянием, что позволяло концентрировать заданный световой поток на границе раздела TiSi₂ вода.

Установлено, что высокая активность разложения воды на солнечном свету при входе солнца в зенит в летнее время наблюдалась для образцов наноструктурированного твердого раствора TiSi₂, сформированных именно при соотношении массы наноразмерного порошка титана к массе наноразмерного порошка кремния 0,86 (рис. 4, кривая 2). При этом установлено, что с увеличением энергетической освещенности на границе раздела наноструктурированный твердый раствор TiSi₂ — вода от одного солнца до 12 солнц и выше в режиме АМ1 разложение воды достигает максимальной активности, о чем свидетельствует максимальное по количеству образование водорода в единицу времени. При размере наночастиц твердого раствора TiSi2 40 нм скорость образования водорода достигает $0,35 \,\mathrm{дм}^3 \cdot \mathrm{c}^{-1}$ (рис. 4).

При низкой энергетической освещенности скорость образования водорода в процессе фотолиза воды на наноструктурированном твердом растворе TiSi₂ с таким же размером наночастиц не превышает 0,1 дм³ · c⁻¹. При увеличении энергетической освещенности \geq 12 солнц (12 AM1) система вода — наноструктурированный твердый раствор TiSi₂ на основе наноразмерных порошков титана с кремнием, выбранных в соотношении 0,86, достигает своего максимума, о чем свидетельствует выход на плато скорости образования водорода в результате фотолиза воды (рис. 4).

Следовательно, высокая активность наноструктурированного твердого раствора TiSi_2 по отношению к реакции фотолиза воды наблюдается при энергетической освещенности ≥ 12 солнц в режиме AM1, т. е. при энергетической освещенности $\geq 1200 \text{ мBt} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис. 4).

Выводы

Метод механического сплавления наноразмерных порошков титана и кремния до наноструктурированного твердого раствора TiSi₂ открывает пути к использованию их в водородной энергетике.

Фазовый состав, морфология наночастиц твердого раствора $TiSi_2$ и энергетическая освещенность границы раздела полупроводниковый $TiSi_2$ — вода определяют эффективность фотолиза воды при комнатной температуре.

Максимальная эффективность дисилицида титана TiSi₂ как фотокатализатора наблюдается для образцов, сформированных при соотношении масс наноразмерных порошков титана к наноразмерным порошкам кремния 0,86 при энергетической освещенности ≥ 12 солнц в режиме AM1, т. е. при энергетической освещенности $\geq 1200 \text{ мBt} \cdot \text{см}^{-2}$.

Полученные результаты позволяют считать реальной задачу создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в химическую на основе фоторазложения воды на водород и кислород.

Список литературы

1. **Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp Marc-Andre** and ect. A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation — Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen // J. Angewandte Chemie Int. Ed. 2007. V. 46 (41). P. 7770—7774.

2. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Борисевич В. М. и др. Распад воды на смесях микро- и нанодисперсных порошков кремния и титана // Тр. V Российской конференции "Физические проблемы водородной энергетики". Санкт-Петербург. Россия. 16—18 ноября 2009. С. 23—24.

3. Lin Y., Zhou S., Liu X. and ect. $TiO_2/TiSi_2$ Hetero Structures for High-Efficiency Photoelectrochemical H₂O Splitting // J. American Chemical Soc. 2009. V. 131. N 8. P. 2772–2773.

 Мьюрарка М. Силицид для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
 Mahammadi F., Saraswat K. C. Properties of Sputtered Tungsten Silicide for MOS Integrated Circuit Application // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 41. N 3. P. 102–103.

6. Miller E. L., Rocheleau R. E., Deng X. M. Design consideration for a hybrid amorphous silicon/photoelectrochemical multifunction cell for hydrogen production // International journal of Hydrogen Energy. 2003. N 28. P. 615–623.

7. **Zhou S., Liu X. and Wang D.** Si/TiSi₂ Heteronanosrtuctures as High-Capacity Anode material for Ion Batteries // J. Nano Lett. 2010. V. 10. N 3. P. 860–863.

УДК 621.3.049.77

П. М. Чигирев,

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники E-mail: pavelchigirev@gmail.com

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Поступила в редакцию 19.09.2010

Рассмотрены основные физические и химические свойства графена. Описаны известные методы его получения для создания электронных приборов. Рассмотрены основные достоинства и недостатки этих методов. Также описаны существующие промышленные производства.

Ключевые слова: графен, свойства графена, методы получения графена, промышленные производства графена

Основные свойства

Графен (англ. graphene) — слой атомов углерода, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла (рис. 1) [1]. Графен имеет большую механическую жесткость и хорошую теплопроводность (3...5 \cdot 10³ Вт \cdot м⁻¹ \cdot K⁻¹) [2].

Подвижность носителей заряда слабо зависит от температуры и может достигать 15 000 см²/($\mathbf{B} \cdot \mathbf{c}$) при 300 К [1]. Столь высокая подвижность носителей заряда при комнатной температуре делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Более 70 лет назад Ландау и Перлз доказали, что двумерные кристаллы термодинамически нестабильны и не могут существовать. Их теория основывалась на том, что разный вклад температурных флуктуаций в низкоразмерных структурах приводит к смещениям атомов, которые сравнимы с межатомным расстоянием при любой конечной температуре. Позже Мермин в своем эксперименте показал, что температура плавления тонких пленок быстро снижается при уменьшении их толщины. Это приводит к нестабильности пленок (отделение островков, разрывы).

Но в 2004 году в результате эксперимента был получен графен [3] и другие двумерные кристаллы (например моноатомный слой нитрида бора). Такие кристаллы могут существовать на поверхности некристаллического материала, а также в жидкости и в виде мембран. Были также обнаружены выдающиеся свойства таких кристаллов. Позже было выяснено, что носители заряда в графене могут перемещаться на тысячи межатомных расстояний без рассеивания [4]. Более того, свойства двумерных кристаллов как составной части трехмерных были к этому моменту хорошо изучены. Показано, что на самом деле, полученные двумерные кристаллы сохраняются в метастабильном состоянии, так как они получены из трехмерных. Более того, принимая во внимание их маленькие размеры (≪1 мм) и сильные межатомные связи, можно говорить о том, что температурные колебания не могут привести к образованию дислокаций или других кристаллических дефектов, даже при высокой температуре.



Рис. 1. Графен — двумерный моноатомный слой графита. Он может сворачиваться в квантовые точки (0D, фуллерен), нанотрубки (1D), а также создавать многоатомные 3D-слои

Считается, что выделенные двумерные кристаллы являются по сути стабильными от самопроизвольного скручивания (смятия). Такие трехмерные деформации (наблюдаемые в масштабе ~10 нм) ведут к увеличению энергии упругой деформации, которая компенсируется тепловыми колебаниями (невероятно большими в двумерных кристаллах), что приводит к минимуму свободной энергии.

Методы получения

В 2004 году была опубликована работа в журнале Science [3], где сообщалось о получении графена на подложке окисленного кремния. Метод основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоев графита, где стабилизация двумерной пленки достигалась благодаря наличию связи с тонким слоем SiO₂ по аналогии с тонкими пленками, выращенными с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (рис. 2).

Метод отшелушивания является довольно простым и гибким, поскольку позволяет работать со всеми слоистыми кристаллами, т. е. теми материалами, которые представляются как слабо связанные (по сравнению с силами в плоскости) слои двумерных кристаллов. Было показано [4], что его можно использовать для получения других двумерных кристаллов: BN, MoS₂, NbSe₂, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x.

Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы [5, 6]. Для начала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы. Их превращают в хлориды с



Рис. 2. Слои графена на подложке SiO₂. Разным цветом обозначены разные толщины пленок графена



Рис. 3. Процесс получения графена на Ni

помощью тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться пленки атомарной толщины, под действием электрического поля будут перемещаться на подложку окисленного кремния [7]. Для предотвращения пробоя (между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами также помещали тонкую пластину слюды.

Пленки графена можно получить на металлических подложках, таких как Ni, Co, Ru, Ir, Cu и других, химическим осаждением из газовой фазы при атмосферном давлении (метод CVD) [8, 9, 10]. Рост пленок графена на подложках из поликристаллического Ni и Cu методом CVD может применяться для получения пленок большой площади. Одно- и двуслойный графен выращивается с помощью контролируемого осаждения углерода на поверхность тонких пленок поликристаллического никеля методом СVD при атмосферном давлении. Контроль концентрации метана и скорости охлаждения подложки в течение процесса роста графена может существенно улучшить результат (рис. 3). В итоге одно- и двухслойным графеном покрывается до 87 % пленки. Однослойным графеном покрывается около 5—11 % поверхности [11].

Еще один метод синтеза графена заключается в следующем. Графен синтезируется при высоком давлении и температуре [12] из натурального графитового источника с помощью расплавленного Fe— Ni-катализатора для разложения углерода. Полученные пленки графена большой площади затем можно переместить на кремниевую или из SiO₂ подложки. Эксперименты показывают, что техника высокого давления и температуры пригодна для получения монослоев графена с низкой концентрацией деффектов.

Одним из наиболее популярных на сегодняшний день является способ получения графена на подложке карбида кремния SiC(0001) [13—15]. Графитовая пленка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC (этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству), причем качество выращенной пленки зависит от того, какая стабилизация у кристалла: С-стабилизированная или Si-стабилизированная поверхность — в первом случае качество пленок выше.

При отжиге карбида кремния в сверхвысоком вакууме при температуре 1280 °С на его поверхности образуется слой графена неоднородной толщины — помимо монослоев присутствуют двойные слои, а также свободная от графена поверхность исходной подложки (рис. 4). Если подложку карбида кремния отжечь в атмосфере аргона (900 мбар) при 1650 °С, то на поверхности наблюдаются обширные плоские террасы шириной до 3 мкм и длиной до 50 мкм, покрытые графеновыми монослоями. Вдоль ступенек, разделяющих террасы, располагаются тонкие области двух- и трехслойного графена.

Наблюдаемым явлениям было предложено следующее объяснение [16]. Графеновые слои формируются вследствие испарения кремния с поверхности образца. В вакууме этот процесс протекает в сильно неравновесных условиях, что в результате приводит к образованию неоднородной поверхности. Наличие аргоновой атмосферы снижает скорость испарения, а также требует более высоких



Рис 4. Поверхность SiC пластины после отжига

температур синтеза. При высокой температуре за счет возросшей поверхностной диффузии происходит разглаживание исходных неровностей поверхности, после чего графеновые листы, зарождающиеся на ступеньках, разрастаются по террасам.

Еще один подход заключается в нанесении графена из жидкой фазы. Этот метод, в отличие от метода осаждения из газовой фазы, позволяет получить графен с низкой подвижностью зарядов. Однако такой графен дешевле и может найти свое применение в промышленном производстве.

Международный коллектив авторов из Великобритании и США предложил свой метод нанесения пленок моно- и многослойного графена из жидкой фазы [17]. Сначала на подложку SiO₂/Si был нанесен раствор оксида графена, который распределялся по подложке в течение некоторого времени, после чего подложка приводилась во вращение, и над ее центром продувался азот. После нанесения такой пленки, она может быть перенесена с помощью слоя полиметилметакрилата на любую подходящую подложку, а затем восстановлена до графена. Варьируя скорость вращения подложки, удается получить пленку оксида графена, состоящую из различного числа слоев.

Полученные пленки имеют максимальную прозрачность — 96 % в случае одно- и двухслойных слоев графена. Наименьшее поверхностное сопротивление 600 Ом/ было достигнуто в случае пленки, прозрачностью 40 % и толщиной 30 нм. Наилучшие оптоэлектронные свойства были обнаружены в случае пленок толщиной 5 мм (поверхностное сопротивление 2,4 кОм/ прозрачность 81 %) и 15 мм (поверхностное сопротивление 1 кОм/ прозрачность 70 %), что значительно меньше, чем в случае пленок графена, полученных методом химического осаждения из газовой фазы.

Еще одна технология, описанная в работе [18], относится к химическим методам. На подложку из золота или серебра напыляется слой углеродсодержащих циклических мономеров, которые затем сцепляются в полимеры. Система полимеров подвергается нагреву, в результате чего формируются углеродные ленты толщиной в один атом, ровные или зигзагообразные, в зависимости от состава исходных веществ. Ширина таких лент составляет от 10 до 50 нм, а ширина их запрещенной зоны достаточна для задач электроники. Более того, края таких лент ровные, с минимальными включениями сторонних атомов, а это сильно улучшает их проводимость и дает возможность исследования магнитных свойств малоразмерных объектов в зависимости от формы края. По этой же технологии в будущем планируется изготовлять ленты графена с вкрапленными атомами азота и бора. Это позволит варьировать электронные свойства лент, а также получать гетеропереходы — соединенные ленты разной толщины, т. е. с разными запрещенными зонами.

Как правило, использование графеновых материалов на практике часто требует этапа переноса, потому что подложка для роста графена обычно не подходит для участия в последующей технологии изготовления устройств. Так или иначе, дополнительный этап, предназначенный для переноса синтезируемого графена непосредственно на устройство, может вызывать много существенных проблем.

Во-первых, пленка графена может быть повреждена во время процесса переноса. Во-вторых, выравнивание тонкой пленки и основания, на которое осуществляется перенос, является дополнительной технической проблемой. В-третьих, эти процессы переноса часто выполняются в водных растворах, что вызывает проблемы при удалении жидкостей между графеном и подложкой.

В статье [19] описана одна из техник изготовления крупномасштабных многослойных пленок графена (>1 см²) с однородными электрическими свойствами непосредственно на устройстве. Подложка из SiO₂ покрывается тонким слоем меди, затем при высоком давлении и температуре выращивается пленка графена. Далее методами литографии создается геометрическая форма будущих устройств. Сверху на графеновую пленку наносятся медные электроды. Такой способ получения позволяет добиться однородных электрических свойств и приводит к понижению интенсивности отказов устройств (<5 %).

Ключевые особенности устройств, полученных с помощью такой технологии: хорошие подвижность носителей заряда, механическая и электрическая стабильность в большом интервале (>0,5 мм), значение тока насыщения и многообещающая активная междуэлектродная проводимость (~8 мкСм/мкм).

Кроме того, такая технология легко масштабируется. Размеры ограничены только размером подложки и камерой напыления. Более того, описанная технология совместима с обычной технологией напыления тонких пленок.

Промышленное производство

В заключение стоит сказать несколько слов о промышленном производстве графена. В США существуют три компании, производящие графен в промышленных масштабах [20]: Angston Materials, Vorbeck Materials и XG Science. Все они используют один и тот же подход для разделения слоев графена — интеркаляция кислот с последующей обработкой. Образовавшийся промежуточный продукт затем обрабатывается термически или механически для отделения нанопластинок, которые могут состоять из одного или нескольких слоев графена, и имеют диаметр от сотен нанометров до десятков микрометров. Кислоты могут привести к окислению графена, поэтому компания Vorbeck получила лицензию на использование разработанного в Принстонском университете способа превращения оксида графена в графен. В это время, компания Angston разработала способ, позволяющий избежать окисления при интеркаляции. Эти подходы имеют одну общую черту — низкую стоимость, что является следствием простоты и дешевизны процессов обработки и стартовых материалов: добываемый графит продается по цене несколько центов за грамм.

Компания Vorbeck фокусируется на проводящих чернилах для применения в печатной электронике, например, для радиочастотных идентификационных этикеток, дисплеев и подсветки низкого разрешения, сенсоров, гибких коннекторов и упаковки. Графен делает эти чернила хорошо проводящими, а их производство довольно простое. Компания Vorbeck фокусируется на проводящих чернилах для печати для применений в печатной электронике, например для радиочастотных идентификационных этикеток, дисплеев и подсветки низкого разрешения, сенсоров, гибких коннекторов и упаковки. Графен делает эти чернила хорошо проводящими, а их производство довольно простое.

Энергетические применения являются ключевыми для другой компании — Graphene Energy Inc., созданной в университете Texaca. Инженеры из Graphene Energy сосредоточены на суперконденсаторах, заполняющих нишу между батареями высокой энергии/низкой плотности мощности и стандартными диэлектрическими конденсаторами высокой мощности/низкой плотности энергии. Такие конденсаторы требуют наличия электродов с высокой проводимостью и большой площадью поверхности, а графен как раз отвечает этим запросам.

Список литературы

1. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme // Nature materials. 2007. Vol. 6. P. 183–191.

2. **Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E. P.** et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92, iss. 15. P. 151–154.

3. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Sciense. 2004. Vol. 306. P. 666–669.

4. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals // PNAS. 2005. Vol. 102, N 30. P. 10451–10453.

5. Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene // Journal of Materials Science Letters. 2001. Vol. 20. P. 499–500.

6. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M. E., McWilliams J. L., Hamon M. A., Haddon R. C. Solution Properties of Graphite and Graphene // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128 (40). P. 7720-7721.

7. **Sidorov A. N.** et al. Electrostatic deposition of graphene // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 135–138.

8. Gruneis A., Kummer K., Vyalikh D. Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study // New J. Phys. 2009. Vol. 11. P. 350–353.

9. Lia X., Caia W., Colombob M., Ruoffa R. S. Evolution of graphene growth on Cu and Ni studied by carbon isotope labeling // Nano Lett., 2009. Vol. 9 (12). P. 4268–4272.

10. Loginova E., Bartelt N. C., Feibelman P. J., McCarty K. F. Factors influencing graphene growth on metal surfaces // New J. Phys. 2009. Vol. 11. P. 4–20.

11. **Reina A.** et al. Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces // Nano Research. 2009. Vol. 2 (6). P. 509–516.

12. **Parvizi F.** et al. Graphene synthesis via the high pressure — high temperature growth process // Micro & Nano Letters. 2008. Vol. 3 (29). P. 232–235.

13. **Hass J.** et al. Highly ordered graphene for two dimensional electronics // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89. P. 299–301.

14. **Gaskill D. K.** et al. Epitaxial Graphene Growth on SiC Wafers // ECS Trans. 2009. Vol. 19. Iss. 5. P. 117–124.

15. **Hupalo M.** et al. Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC (0001) surfaces // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. Iss. 4. P. 401–405.

16. **Emtsev K.** et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // Nature Materials. 2009. Vol. 8. P. 203–207.

17. Yamaguchi H., Eda G., Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films // ACS Nano. 2010. Vol. 4 (1). P. 524–528.

18. Cai J., Ruffieux P., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blankenburg S., Muoth M., Seitsonen A. P., Saleh M., Feng X., Müllen K., Fasel R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons // Nature. 2010. Vol. 466. P. 470–473.

19. Levendorf M. P., Ruiz-Vargas C. S., Garg S., Park J. Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors // Nano Lett. 2009. Vol. 9 (12). P. 4479–4483.

20. Segal M. Selling graphene by the ton // Nature Nano-technology. 2009. Vol. 4. P. 612–614.

А. Г. Разумная, аспирант, Ю. В. Кабиров, канд. физ.-мат. наук, вед. инженер, А. Г. Рудская, канд. физ.-мат. наук, доц., М. Ф. Куприянов, д-р физ.-мат. наук, проф., А. В. Назаренко, аспирант, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет", г. Ростов-на-Дону E-mail: razumnayal@gmail.com

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТВЕР Δ ЫХ РАСТВОРАХ $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ И $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$

Поступила в редакцию 16.07.2010

Приведены результаты структурного анализа составов систем $Y_{1-x}Cd_xMnO_3 u Y_{1-x}Cd_xFeO_3 (x = 0,10;$ $0,33; 0,50; 0,67). Составы системы <math>Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ при комнатной температуре характеризуются фазой Рпта. Прецизионными исследованиями структур составов твердых растворов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ установлено, что составы с x = 0,10 и x = 0,33 относятся к области морфотропного фазового перехода от гексагональной фазы к орторомбической перовскитовой.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, твердые растворы, кислородно-октаэдрические структуры, реконструктивные фазовые переходы

Введение

Развернутый поиск новых мультиферроиков проводится путем исследований твердых растворов на базе хорошо известных мультиферроиков YMnO3 и BiFeO₃, которые характеризуются высокими температурами сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов. В твердых растворах, кроме монотонных концентрационных изменений физических параметров, можно ожидать их экстремальные изменения в составах, относящимся к морфотропным фазовым границам. В твердых растворах типа Y_{1 - x}A_xMnO₃, как правило, имеют место концентрационные фазовые переходы между гексагональной фазой (h) (при малых х) и орторомбическими фазами (о) перовскитового типа. Например, в работах [1, 2] установлено, что в составах Y_{1-x}Ca_xMnO₃ переход от гексагональной фазы YMnO₃ (P6₃cm) к орторомбической фазе (*Pnma*) имеет место при $x \approx 0,2$.

Как показывает анализ литературы [3—5], в твердых растворах $Y_{1-x}A_xMnO_3$ установлены концентрационные зависимости симметрии фаз и параметров элементарных ячеек, магнитных и диэлектрических параметров. Для некоторых твердых растворов определены фазовые диаграммы (*x*, *T*) [6, 7].

Во многих работах показано, что вариации условий приготовления сложных оксидных систем при-

водят к вариациям структурных состояний и физических свойств образцов одного и того же состава. Это связано с тем, что оксидные системы допускают существование различных типов и концентраций дефектов: локальных нарушений стехиометрии, различных видов кристаллохимического порядка в размещении разных ионов в идентичных позициях решетки, эффектов поверхности в нанокристаллических материалах и др. Особенно велика роль дефектов в формировании сегнетоэлектрических, сегнетоэластических и магнитных свойств, которые принято характеризовать соответствующими параметрами порядка (поляризация, деформация, намагниченность). При разработках новых мультиферроиков на базе YMnO3, необходимо определить влияние концентрации компонентов на закономерности образования структур твердых растворов.

В настоящей статье описаны результаты изучения двух систем твердых растворов Y_{1 - x}Cd_xMnO₃ и Y_{1 - x}Cd_xFeO₃. Очевидно, что магнитное упорядочение в этих системах обеспечивается взаимодействием высокоспиновых ионов ${\rm Mn}^{3+} \left(t_{2g}^3 e_g^1 \right)$ и Fe^{3+} $\left(t_{2g}^{3}e_{g}^{2}\right)$. С одной стороны, так как ионы Cd в оксидных системах являются двухвалентными катионами (Cd^{2+}) , то можно было ожидать, что с увеличением х Mn³⁺ (Fe³⁺) переходит в Mn⁴⁺ (Fe⁴⁺). С другой стороны, валентности Mn³⁺ и Fe³⁺ могут не изменяться, а структуры твердых растворов становятся лефектными (нестехиометрическими по содержанию кислорода). Хорошо известно, что ферро-, антиферромагнитные состояния в кислородно-октаэдрических структурах обеспечиваются присутствием таких d-элементов, как Cr, Mn, Fe [8-10]. Поэтому представляет интерес сравнение $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ с системой $Y_{1-x}Cd_{x}FeO_{3}$.

Эксперимент

Порошковые образцы твердых растворов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ (x = 0,10; 0,33; 0,50; 0,67) приготовлены из стехиометрических смесей оксидов Y₂O₃, Fe₂O₅, Mn₂O₃, CdO по обычной технологии твердофазного синтеза при последовательных обжигах при температурах 850, 1150, 1220 °C в течение 2 ч. Составы с *x* = 0,33; 0,50; 0,67 были выбраны потому, что они соответствуют соотношению ионов Y : Cd = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2, в которых можно предполагать локальное упорядочение ионов Y и Cd. Образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (СиК_α-излучение, Ni-фильтр) в режиме пошагового сканирования дифракционных профилей в интервале $20 \le 2\theta \le 75^\circ$. Обработка экспериментальных данных проводилась методом полнопрофильного анализа. В результате уточнений структур профильные R_p -факторы составляли 4—5 %. При температуре синтеза 1150 °C во всех изученных составах системы $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ образуется орторомбическая структура перовскитового типа с примесными фазами $Y_3Fe_5O_{12}$ и CdFe₂O₄. При температуре обжига 1220 °C, во всех составах системы $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ присутствует гексагонального типа структура, подобная структуре YMnO₃, а в системе $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ во всех составах образуется преимущественно фаза $Y_3Fe_5O_{12}$.

Элементный состав порошков твердых растворов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ проверяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре РФС-002.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек составов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ (x = 0,10; 0,33; 0,50; 0,67). В образцах $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ с x = 0,10 и 0,33 гексагональная фаза, характерная для YMnO₃, сосуществует с орторомбической перовскитовой фазой. Концентрация гексагональной фазы уменьшается с увеличением x. Для удобства сопоставления в табл. 1 приведены объемы не элементарных ячеек, а объемы, приходящиеся на одну "мо-

	Таблица 1
Структурные параметры твердых растворов Y _{1-x}	Cd _x MnO ₃
и Y ₁ _ ,Cd,FeO ₃ при комнатной температур	e

	-						
Параметры, состав, пространственная группа	<i>x</i> = 0,10	<i>x</i> = 0,33	<i>x</i> = 0,50	<i>x</i> = 0,67			
Y _{1 - x} Cd _x MnO ₃ Pnma							
a Å	5.623(3)**	5.624	5.597	5.605			
$h \overset{\alpha_0}{\overset{\beta}{}}$ Å	7 495	7 495	7 495	7 495			
с Å	5 288	5 286	5 285	5 281			
C ₀ , A	5,200	55.60	55 42	55.46			
V_o^* , Å ³	55,71	55,09	55,42	55,40			
P63cm							
a_{k} Å	6,175	6,170	_	_			
c_{h}^{n} Å	11,425	11,403	—	_			
$V_h^*, Å^3$	62,88	62,65	—	—			
Y _{1 - x} Cd _x FeO ₃ Pnma							
a, Å	5,589	5,589	5,598	5,599			
<i>b</i> _o , Å	7,600	7,607	7,610	7,617			
c. Å	5,283	5.279	5,285	5.286			
V_{*}^{*} , Å ³	56,10	56,11	56,29	56,36			
. 0 ,	I						
* <i>V</i> *— приведенный объем, приходящийся на одну "мо- лекулу" ABO ₃ . ** Точность определения параметров элементарных ческ составляет ±0 003 Å							
SHEEK COCTABJISET $\pm 0,005$ A.							

лекулу" состава ABO₃ $\left(V_{ABO_3}^{(h)} = \frac{V_h}{6}; V_{ABO_3}^{(o)} = \frac{V_o}{4} \right)$. Можно видеть, что в составах $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ $(x = 0,10; 0,33) V_{ABO_3}^{(h)} > V_{ABO_3}^{(o)}$. Подобное соотношение имеет место и в YMnO₃ для гексагональной и орторомбической фаз, что свидетельствует об относительной "рыхлости" гексагональной фазы. Соотношения a_o и $c_o/\sqrt{2}$ в орторомбической фазе по [11] соответствуют фазе $O\left(a < c_o/\sqrt{2}\right)$, а не $O'\left(a > c_o/\sqrt{2}\right)$. O-фаза характеризуется пространственной группой *Pnma* (№ 62).

Представляется важным установка пространственной группы *Pnma*, а не *Pbnm*, что связано с различиями малых смещений ионов Mn по кристаллографическим направлениям орторомбической фазы. Наблюдаемым незначительным уменьшениям параметров a_o и c_o (при $b_o \cong \text{const}$) в зависимости от x соответствует уменьшение $V_o(x)$ (рис. 1). Реконструктивный фазовый переход в составах с концентрацией x = 0,10 и $x \cong 0,33$ от гексагональной структуры к орторомбической структуре подобен тому, который имеет место в чистом YMnO₃ под давлением [12].

Наблюдаемые изменения структур твердых растворов при комнатной температуре всех изученных составов являются отражением изменений межатомных связей Mn—O и A—O. Модель поворотов недеформированных кислородных октаэдров, широко используемая для объяснения изменений структур либо с изменениями температуры и/или давления, либо с изменениями составов твердых растворов (эффект "химического давления" [13]), является большим приближением.

В табл. 2 представлены значения длин межатомных связей Mn—O в изученных составах $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ при комнатной температуре. Можно видеть, что концентрационному переходу от гексагональной к орторомбической фазе соответствуют заметные изменения связей Mn—O. В гексагональной фазе наблюдается явно выраженная анизотропия: $l_{Mn-O_{1,2}} < l_{Mn-O_{3,4}}$, которая оценивает-

ся параметром $\beta = \frac{l_{Mn-O}^{max}}{l_{Mn-O}^{min}} - 1$ (рис. 2).

В гексагональной фазе $l_{\min}^{(h)}$ короче, чем в орторомбической фазе $\left(l_{\min}^{(h)} < l_{\min}^{(o)}\right)$, в то время как $l_{\max}^{(h)} > l_{\max}^{(o)}$. В тригональной бипирамиде гексагональной фазы $l_{\text{Mn}-O}$ (короткие связи вдоль оси *z*) соответствует относительно сильной связи, а в плоскости, перпендикулярной оси *z*, связи $l_{\text{Mn}-O}$ – сла-



бые (длинные). Это может быть связано с направлением спонтанной поляризации вдоль оси *z*.

В орторомбической фазе анизотропия в уменьшается. Это позволяет предположить, что спонтанная поляризация в этих составах уменьшается (или отсутствует) при комнатной температуре. Можно отметить, что с увеличением х параметр анизотропии β монотонно уменьшается. Следует ожидать, что составы с x = 0,10 и x = 0,33, в которых сосуществуют гексагональная и орторомбическая фазы (область морфотропного перехода), скорее всего, обладают

наиболее выраженными электрическими и магнитными свойствами.

Все образцы твердых растворов Yi1 - rCdrFeO3 (*x* = 0,10; 0,33; 0,50; 0,67) после синтеза при 1150 °С при комнатной температуре характеризуются орторомбической фазой Рпта. В отличие от системы Y_{1-x}Cd_xMnO₃ в данной системе наблюдается увеличение объема перовскитовых ячеек с увеличением x, преимущественно за счет увеличения параметра b_o (рис. 3). Эта особенность позволяет предположить, что если с увеличением x валентность Fe^{3+} не изменяется, то для сохранения электронейтральности должны возникать дефекты с нарушением стехиометрии по кислороду. Как известно [14], дефекты с нарушением стехиометрии приводят к увеличению объемов ячеек. Фаза Pnma в YFeO3 и в твердых растворах $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ может рассматриваться как результат деформаций кубической перовскитовой фазы $Pm\bar{3}m$ при понижении температуры. Эти деформации структуры связываются с поворотами кислородных октаэдров. Вероятно, что при замене ионов Y^{3+} на Cd^{2+} увеличение b_o является следствием уменьшения одного из углов наклона октаэдров. Два других угла наклона при этом практически не изменяются, о чем свидетельствует постоянство отношения $a_o/c_o(x)$. Орторомбическая фаза твердых растворов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ с центросимметричной пространственной группой Рпта не является сегнетоэлектрической. Однако не исключается возможность антисегнетоэлектричества с антиполярной поляризацией на уровне перовскитовых подъячеек, подобно тому, как это имеет место









Рис. 3. Зависимость приведенных объемов ячеек $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ от концентрации *x* (*a*); концентрационные зависимости параметров a_o, b_o и c_o орторомбических ячеек $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ (*b*)

в PbZrO₃ с пространственной группой *Pbam*. Таким образом, если в результате деформаций перовскитовой структуры, связанных с наклонами кислородных октаэдров, понижается симметрия локального окружения атомов типа A, то анизотропия ковалентной связи A—O может приводить к локальным дипольным моментам, а их упорядочение соответствовать антисегнетоэлектрическому состоянию.

Заключение

Изучение структур составов твердых растворов $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ и $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ позволили выявить

область морфотропного перехода от гексагонального типа структуры к орторомбической. Составы системы $Y_{1-x}Cd_xFeO_3$ при комнатной температуре характеризуются фазой *Pnma* при всех *x*. В составах из области морфотропного перехода в системе $Y_{1-x}Cd_xMnO_3$ обнаружено резкое уменьшение анизотропии длин связи Mn—O в кислородных полиэдрах (тригональных бипирамидах и октаэдрах) при переходе от гексагональной фазы к орторомбической.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-03-00189-а).

Список литературы

1. Moure C., Villegas M., Fernandez J. F. et al. Phase transition and electrical conductivity in the system $YMnO_3$ -CaMnO₃ // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 2565–2568.

2. Разумная А. Г., Рудская А. Г., Куприянов М. Ф. и др. Фазовые состояния в системе твердых растворов Y_{1-x}Ca_xMnO₃ // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 11. С. 2171–2174.

3. Bos J. W. G., Van Aken B. B., Palstra T. T. M. Disorder induced hexagonal-orthorhombic transition in $Y_{1-x}Gd_xMnO_3$ // Chem. Mat. 2001. V. 13. P. 4804.

4. **Fu Bo, Huebner W.** Synthesis and properties of strontiumdoped yttrium manganite // J. Mater. Res. 1994. V. 9, N 10. P. 2645–2653.

5. **Tobia P., Vargas J., Winkler E.** et al. High-temperature magnetization in $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ // Physica B. 2006. V. 384. P. 41–43.

6. **Causa M. T., Winkler E., Tobia D.** et al. Electron Spin Resonance study of $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ // Physica B. 2007. V. 398. P. 464–467.

7. Kitayama K., Sakaguchi M., Takahara Y. et al. Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100 $^{\circ}$ C // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1933–1938.

8. Samal S. L., Green W., Lofland S. E. et al. Study on the solid solution of $YFe_{1-x}Mn_xO_3$: Structural, magnetic and dielectric properties // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 61–66.

9. Ma Y., Wu Y. J., Lin Y. Q. et al. Microstructures and multiferroic properties of YFe_{1 – x}Mn_xO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2010. V. 21, N 8. P. 838–843.

10. Ma Y., Chen X. M., Wu Y. J. et al. Dielectric relaxation and enhanced multiferroic properties in $YMn_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ ceramics prepared by in situ spark plasma sintering // Ceramics International. 2010. V. 36. P. 727–731.

11. Goodenough J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO₃ // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 564–573.

12. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. Characterization of RMnO₃ (R = Sc, Y, Dy–Lu): High-pressure synthesized metastable perovskite and their hexagonal precursor phases // Materials Chem. and Phys. 2008. V. 112. P. 1029–1034. 13. Tinte S., Rabe K. M., Vanderbilt D. Anomalous enhance-

13. **Tinte S., Rabe K. M., Vanderbilt D.** Anomalous enhancement of tetragonality in $PbTiO_3$ induced by negative pressure // Phys. Rev. B. 2003, V. 68, P. 144105.

14. **Rao M. N., Kaur N., Chaplot S. L.** et al. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite yttrium manganite, YMnO₃ // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 355–402.

Элементы МНСТ

УДК 621.363

В. А. Королева¹, инженер-исследователь, e-mail: KorolevaVA@bk.ru, A. B. Капустян¹, нач. группы инженеровисследователей, e-mail: kap_av@mail.ru, A. A. Жуков¹, д-р техн. наук, доц., нач-к отдела, K. B. Гоголинский², канд. техн. наук, нач-к отд., A. C. Усеинов², канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., e-mail: nanoscan@yandex.ru ¹ ОАО "Российская корпорация ракетнокосмического приборостроения и информационных систем" ² ФГУ "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов"

ОЦЕНКА ИЗГИБНОЙ ЖЕСТКОСТИ И ДЕФОРМАЦИИ МИКРОРАЗМЕРНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УСТРОЙСТВ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Поступила в редакцию 09.09.2010

Проведена экспериментальная оценка изгибной жесткости микроразмерных исполнительных элементов на основе монокристаллического кремния и структуры "ванадий—никель" путем сравнения зависимостей "нагрузка—деформация", измеренных на жестком конструкционном материале и подвижном исполнительном элементе из того же материала. Показано, что экспериментальные значения изгибных жесткостей исполнительных элементов близки к расчетным.

Ключевые слова: микросистемная техника, изгибная жесткость исполнительного элемента, деформация, измерительное динамическое индентирование, зависимость "нагрузка—деформация"

Введение

Устройства микросистемной техники представляют собой набор микроструктур, объединяющих механические и электронные компоненты, изготовленные, как правило, в едином технологическом цикле. Механическими компонентами устройств микросистемной техники служат деформируемые или недеформируемые мембранные и консольные исполнительные элементы [1]. При создании устройств микросистемной техники на этапах моделирования, про-

ектирования и практической реализации возникает необходимость количественного измерения и интерпретации физико-механических характеристик исполнительных элементов — самых критичных узлов устройств микросистемной техники, формируемых методами поверхностной или объемной микрообработки чаще всего на основе многослойных структур [2—4].

Зарубежные авторы в своих статьях уделяют особое внимание исследованию физико-механических характеристик материалов, применяемых при изготовлении исполнительных элементов и контактов устройств микросистемной техники, поскольку от них напрямую зависят электрофизические характеристики, надежность и долговечность таких устройств. При исследовании физико-механических характеристик используются различные методы: атомно-силовая микроскопия для исследования качества поверхности; измерительное динамическое индентирование для определения модуля упругости, твердости, контактной жесткости материала [5]. Получаемые в результате измерений значения физикомеханических характеристик в дальнейшем используются для расчетов и моделирования поведения и надежности устройств микросистемной техники с помощью специализированных программных пакетов [6, 7]. Систематических данных по прямым измерениям физико-механических характеристик микроразмерных исполнительных элементов — изгибной жесткости и деформаций, полученных различными технологическими методами, не обнаружено. В связи со всем перечисленным задача оценки физико-механических характеристик исполнительных элементов является актуальной.

Цель настоящей работы — оценка изгибной жесткости и деформации микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили два типа образцов: исполнительный элемент, изготовленный по технологии поверхностной микрообработки с применением "жертвенных" слоев, представляющий собой мембрану, сформированную на четырех упругих элементах, а также исполнительный элемент, изготовленный по технологии объемной микрообработки, в виде мембраны квадратной формы (рис. 1).

Исполнительный элемент, выполненный по технологии поверхностной микрообработки, сформи-



Рис. 1. Объекты исследования:

a — мембрана на основе структуры ванадий—никель (1 — средняя линия упругого элемента); δ — кремниевая мембрана; a — сечение A-A для исполнительного элемента в виде мембраны на основе структуры ванадий—никель (2 — мембрана; 3 — упругий элемент); c — сечение Б-Б для исполнительного элемента в виде кремниевой мембраны (4 — кремниевая мембрана, 5 — монокристаллический кремний)

рован на основе структуры ванадий—никель. Толщина слоя ванадия составляла приблизительно 0,06 \pm 0,02 мкм; никеля — 6 \pm 0,5 мкм, диаметр мембраны — 400 мкм, длина средней линии упругого элемента — 592 мкм.

Исполнительный элемент, выполненный по технологии объемной микрообработки, сформирован на основе монокристаллического кремния с ориентацией (100). Геометрические размеры мембраны составили: 750 × 750 мкм, толщина 20 ± 2 мкм.

Оценку изгибной жесткости и деформации проводили методом измерительного динамического индентирования с помощью сканирующего нанотвердомера "НаноСкан-3D", позволяющего измерять зависимости смещения исполнительных элементов от нагрузки в диапазоне деформаций до нескольких десятков микрометров. Нанотвердомер обеспечивает возможность задания нагрузки до 200 мН, размер области сканирования составляет 100 × 100 × 10 мкм, площадь исследуемой поверхности 100 × 100 мм [9]. Чувствительным элементом нанотвердомера является пьезорезонансный датчик-кантилевер камертонной конструкции, на свободном конце которого закреплен алмазный индентор типа инвертора Берковича, представляющего трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине приблизительно 142° [10]. Особенностью пьезорезонансного кантилевера является высокая изгибная жесткость консоли, позволяющая прикладывать значительные усилия при индентировании. Работа датчика в режиме резонансных колебаний позволяет с высокой точностью осуществлять контроль контакта острия зонда с поверхностью. Изгиб консоли кантилевера контролируется с помощью высокоточного датчика перемещений, позволяющего измерять силу нагружения в процессе наноиндентирования.

Метод измерительного динамического индентирования заключается в следующем: индентор вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью, при достижении заданной нагрузки индентор отводится в обратном направлении. В процессе такого испытания записываются значения нагрузки Pи соответствующего ей смещения индентора h (рис. 2) [11].

Авторами проведена оценка изгибной жесткости и деформации подвижных исполнительных элементов устройств микросистемной техники, которая включает в себя измерение зависимостей деформации исполнительных элементов от нагрузки, создаваемой индентором, с дальнейшим расчетом их изгибной жесткости.

Изгибную жесткость *S* в произвольной точке *I* зависимостей "нагрузка— деформация" исполнительного элемента при нагружении и разгрузке рассчитывали по формуле

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_I,\tag{1}$$

где P — значение приложенной нагрузки; h — прогиб исполнительного элемента; S — угол наклона касательной к кривой разгрузки в точке I.

В работе проведен расчет изгибной жесткости исполнительных элементов исходя из их геометрии и свойств конструкционных материалов. Изгибную жесткость S_{расч} исполнительного элемента в виде кремниевой мембраны рассчитывали по формуле [1]

$$S_{\text{pacy}} = \frac{8\pi^4 D}{A_{_{\Im\Pi}}},\tag{2}$$

где $A_{\mathfrak{IJ}}$ — площадь исполнительного элемента; D — цилиндрическая жесткость исполнительного элемента.

Цилиндрическую жесткость исполнительного элемента определяли из выражения [4]

$$D = \frac{Ec^3}{12\left(1 - \gamma^2\right)},\tag{3}$$

где E — модуль Юнга конструкционного материала; c — толщина исполнительного элемента; $\gamma = 0,28$ — коэффициент Пуассона для монокристаллического кремния с ориентацией (100) [12].



Рис. 2. Принцип измерительного динамического индентирования: a — типичный вид кривой зависимости нагрузка—деформация исполнительного элемента при нагружении и разгрузке, δ схема контакта индентора с поверхностью; 1 —кривая нагружения; 2 — кривая разгрузки, h_f — глубина остаточного отпечатка; h_i —расстояние, соответствующее пересечению касательной к кривой разгружения в начальной части с осью внедрения; h_c — наибольшая глубина внедрения индентора в поверхность; A_c — площадь контакта при максимальной нагрузке

Жесткость *S*_{расч} исполнительного элемента в виде мембраны на основе структуры ванадий—никель рассчитывали по формуле [4]

$$S_{\text{pacy}} = \frac{48EI}{l^3},\tag{4}$$

где *Е* — модуль Юнга конструкционного материала; *I* — момент инерции; *l* —длина поперечного сечения упругого элемента.

Момент инерции исполнительного элемента рассчитывали по формуле [1]

$$I = \frac{h^3 b}{12},\tag{5}$$

где *h* — толщина упругого элемента; *b* — ширина упругого элемента.

Результаты и их обсуждение

По результатам оценки физико-механических характеристик образцов получены экспериментальные зависимости смещения исполнительных элементов от нагрузки. На рис. 3 и рис. 4 представлены характерные зависимости нагрузка—деформация конструкционных материалов и исполнительных элементов при нагружении и разгрузке.

Экспериментальная кривая структуры ванадий никель, сформированной на кремниевой монокристаллической подложке, представлена на рис. 3 (кривая 1) и носит типичный характер упруго-пластической деформации покрытий [11]. Экспериментальная кривая нагрузка—деформация исполнительного элемента в виде мембраны на основе структуры ванадий—никель, представленной на рис. 3 (кривая 2), характеризуется следующими участками: *АБ* — упругая деформация исполнительного элемента; точка



Рис. 3. Зависимость нагрузка-деформация при нагружении и разгрузке:



E — в ней происходит касание подвижным элементом подложки; EB — вдавливание индентора в материал элемента. Малая изгибная жесткость исполнительного элемента до точки E определяется упругими свойствами конструкции исполнительного элемента, а ее рост после точки E — влиянием свойств конструкционного материала, идентичного характеристикам материала, сформированного на кремниевой монокристаллической подложке (рис. 3, кривая I).

Полученные данные свидетельствуют о том, что после упругой деформации исполнительного элемента (до момента соприкосновения с жесткой подложкой) происходит упруго-пластическая деформация материала мембраны. Таким образом, участок *АБ* характеризует изгибную жесткость исполнительного элемента.

Зависимость нагрузка—деформация кремниевой монокристаллической подложки (рис. 4, кривая 1) и исполнительного элемента в виде кремниевой мембраны (рис. 4, кривая 2) содержит только один участок *АБ*. Кривая 2 имеет более пологий наклон, обусловленный вкладом упругой деформации конструкции. Различие в углах наклона касательных к кривым в точке максимального нагружения характеризует изгибную жесткость исполнительного элемента.

Расчетно-экспериментальные значения деформации и изгибной жесткости исполнительных эле-



Рис. 4. Зависимость нагрузка-деформация при нагружении и разгрузке:

1 — для конструкционного материала; 2 — для исполнительного элемента в виде кремниевой мембраны

Леформация и изгибная жесткость исполнительных элементов

Исполнительный элемент	Прогиб исполни- тельного элемента, мкм	Изгибная жесткость исполни- тельного элемента (расчетная), кН/м	Изгибная жесткость исполни- тельного элемента (экспери- ментальная), кН/м	
Мембрана на осно-	1,25	23,9	18,3	
дий—никель Мембрана на осно- ве кремния	0,48	133,5	121,95	

ментов, определенные по формулам (2)-(5) и на основании анализа кривых (рис. 3, 4) по формуле (1), обобщены в таблице.

Как видно из таблицы, экспериментальные значения изгибных жесткостей исполнительных элементов близки к значениям, рассчитанным с помощью формул (2)-(5), что свидетельствует об удовлетворительной точности метода измерительного динамического индентирования к оценке физико-механических характеристик микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники.

Заключение

Проведена экспериментальная оценка изгибной жесткости микроразмерных исполнительных элементов на основе монокристаллического кремния и элементов на основе структуры ванадий-никель, основанная на сравнении характерных кривых нагрузка-деформация жесткого конструкционного материала и подвижного исполнительного элемента, на основе того же материала.

Прогиб кремниевой мембраны с геометрическими размерами: 750 × 750 мкм, толщиной 20 \pm 2 мкм составил 0,5 мкм при усилии 20 мН, экспериментальное значение изгибной жесткости — 121,9 кН/м; для мембраны диаметром 400 мкм, длиной средней линии упругого элемента 592 мкм, толщиной 7 ± 0.5 мкм на основе структуры ванадий-никель при усилии 15 мН, соответственно, 1,2 мкм и 18,3 кН/м. Рассчитанные значения изгибной жесткости составили для кремниевой мембраны 133,5 кН/м, для мембраны на основе структуры ванадий-никель — 23,9 кН/м.

Сравнительная оценка экспериментальных и расчетных данных, полученных исходя из геометрических размеров и свойств материалов подвижных исполнительных элементов, показала что экспериментальные значения изгибных жесткостей исполнительных элементов близки к расчетным.

Работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках госконтракта № 16.740.11.0080.

Список литературы

1. Распонов В. Я. Микромеханические приборы. М.: Машиностроение, 2007. 400 с.

2. Бабаевский П. Г., Резниченко Г. М., Жуков А. А., Жукова С. А., Гринькин Е. А. Электромеханические преобразователи сенсорных микро- и наносистем: физические основы и масштабные эффекты. Часть 1. Чувствительные механические элементы и актюаторы // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 11. С. 32-44

3. Бабаевский П. Г., Резниченко Г. М., Жуков А. А., Жукова С. А., Гринькин Е. А. Электромеханические преобразователи сенсорных микро- и наносистем: физические основы и масштабные эффекты. Часть 2. Детекторы, источники и характеристики шумов // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 12. С. 27—37.

4. Варадан В., Виной К., Джозе К. ВЧ МЭМС и их при-менение. М.: Техносфера, 2004. 528 с.

5. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in un-derstanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3.

6. Qing Ma, Quan Tran, Tsung-Kuan A. Chou, John Heck, Hanan Bar, Rishi Kant. Metal contact reliability of RF MEMS switches // Proc. SPIE. 2007. Vol. 6463. P. 646305-646305-13.

7. Yang Z., Lichtenwalner D., Morris A., Menzel S., Nauenheim C., Gruverman A., Krim J. A new test facility for efficient evaluation of MEMS contact materials // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. 1788–1795.

8. Ballestra A., Brusa E., De Pasquale G., Munteanu M. G., Soma A. RF-MEMS beam components: FEM modelling and experimental identification of pull-in in presence of residual stress // Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS. 2008. P. 232–235.

9. Наноскан-3Д // Информационный ресурс Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов. URL: http://www.nanoscan.info/продукция/приборы/наноскан-3д/ (дата обращения: 29.01.2010).

10. Kese K. O., Li Z. C., Bergman B. Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip // Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 404, N 1. P. 1–8.

11. Гоголинский К. В., Львова Н. А., Усеинов А. С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне // Заводская лаборатория. Диагно-стика материалов. 2007. Том 73, № 6. С. 45–49. 12. **Beeby S., Ensell G., Kraft M., White N.** MEMS mecha-nical sensors // Artech House MEMS library, 2004. Р. 9.

УДК 621.375.826

А. А. Дудин, магистр, мл. науч. сотр., Учреждение Российской академии наук Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, e-mail: alexanderdudin@msn.com

ЛАЗЕРЫ НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Поступила в редакцию 05.07.10

Рассматривается влияние размера квантовых точек на их фундаментальные свойства. Приведены примеры практического использования этого эффекта и самих квантовых точек на примере лазерных приборов на GaAs. Были изучены некоторые виды квантовых точек и получены экспериментальные зависимости. Была выведена зависимость энергии квантовой точки от ее размера. В последнее время применение таких приборов стало широко распространенным, и изучение данной проблемы является достаточно важным для современной электроники.

Ключевые слова: квант, лазер, квантовая точка

Введение. Квантовая точка (КТ) — это своеобразный макроатом, в котором на каждом энергетическом уровне могут находиться не более двух электронов. Использование большого массива квантовых точек в одном лазере значительно повышает его мощность и позволяет создавать многоэлектронные лазеры большой эффективности и малых размеров. Также квантовая точка — потенциальная яма для квантовой частицы, ограничивающая ее движение в трех направлениях, и с размерами, сравнимыми с длиной волны де-Бройля.

Физически КТ могут быть реализованы в виде двойной гетероструктуры, в которой узкозонный полупроводник вставлен в матрицу широкозонного в виде малого включения. Тогда трехмерная квантовая яма (или КТ) образуется для носителей заряда в области узкозонного полупроводника.

Такие КТ могут быть получены, например, в методе МПЭ (молекулярно-пучковая эпитаксия) при выращивании узкозонного рассогласованного по шагу кристаллической решетки материала на широкозонном материале. При этом образуются островки узкозонного материала малого размера. Островки должны быть покрыты широкозонным материалом. В работах [1, 2, 3] была развита теория строения оболочек кластеров.

Наночастицы и кластеры больших размеров в большинстве случаев имеют структуру основных кристаллических типов. Это кубические структуры: примитивная (ПК), объемноцентрированная (ОЦК), гранецентрированная (ГЦК). Особенно интересны структуры типа алмаза и лонсдейлита и связанные с ними структуры сфалерита и вюрцита. **Теория.** Изменение размера кластера приводит к сдвигу зонной структуры, а именно изменению энергии поглощения и люминесценции оптического излучения полупроводниковых нанокластеров. Это свойство используется в таких оптических наноустройствах, как светоперестраиваемые диоды. В качестве примера приведем светоперестраиваемые диоды на основе CdSe [15].

Светоизлучающая ячейка организована следующим образом: нанокластеры CdSe находятся в тонком слое на поверхности люминесцирующего полимера (поли-*n*-фениленвинилена), сам полимер выращен на слое оксида индия и олова, способном пропускать носители в виде дырок, с другой стороны нанокластеры CdSe покрыты пленкой магния и алюминия для инжекции в нанокластеры CdSe электронов. Приложение напряжения к такой системе вызывает электролюминесценцию, длину волны которой можно изменять путем варьирования размера кластера.

Нанокластеры позволяют создавать лазерные устройства с регулируемой длиной волны за счет размера нанокластера. Как известно, в массивном твердом теле со свойствами полупроводника электроны могут находиться на энергетических уровнях, образующих зоны. Возбуждение электрона за счет наложения электрического напряжения или светового воздействия может перенести электрон с нижней по энергии валентной зоны через запрещенную зону в зону проводимости. Такой перенос должен сопровождаться возникновением дырки в валентной зоне. Через некоторое время, определяемое временем люминесценции, возбужденный электрон может упасть в соответствующую дырку, выделяя энергию, равную разности энергий между зоной проводимости и валентной зоной. Эта энергия может выделиться радиационным способом в виде фотона или нерадиационным способом, например, за счет взаимодействия с фононами в твердом теле. Для массивного твердого тела эта энергия неизменна, в случае же нанокластера эта энергия может изменяться, что дает возможность создания лазера с различной цветовой гаммой излучения. Кроме того, в нанокластере ввиду квантового ограничения энергия концентрируется на малом числе уровней и соответственно на малом числе переходов, и, таким образом, за счет рекомбинации дырки и электрона высвобождается большая энергия.

Для создания лазера, использующего для генерации излучения нанокластеры (квантовые точки), необходимо получить упорядоченные наноструктуры, включающие кластеры одного размера, окруженные полупроводниковыми твердыми растворами, которые могут инициировать заселение электронами высших энергетических состояний, инжектируя электроны и дырки в нанокластеры.





Переход нанокластеров в низшее энергетическое состояние должен приводить к генерации фотонов с одинаковой длиной волны, которые фокусируются в когерентный лазерный пучок света. На рис. 1 приведена принципиальная схема такого лазерного устройства. В левой части показано изменение длины волны фотона в соответствии с размерами нанокластера, в правой части приведена схема устройства, включающего нанокластеры InAs (треугольники), среду, состоящую из электронного инжектора, дырочного инжектора и электродов. Стрелкой показан выход светового излучения.

Наложение электрического поля вызывает инжекцию электронов и дырок и заселение уровней узкозонного полупроводника арсенида индия, что затем вызывает генерацию лазерного излучения.

Все рассмотренные выше явления дают предпосылки для формирования таких упорядоченных гетероструктур, включающих моноразмерные нанокластеры. Прогресс в этой области оказался возможным благодаря разработкам и применению методов формирования полупроводниковых гетероструктур Ж. И. Алферовым, работы которого в этой области были отмечены Нобелевской премией [21].

Оптические свойства наноструктур целесообразно рассматривать вместе с условиями их самоорганизации и применением метода для их организации — молекулярно-пучковой эпитаксии. Спонтанное возникновение периодически упорядоченных наноструктур на поверхности твердых тел и в эпитаксиальных пленках активно используется для создания наноструктурных объектов нанокластеров (квантовых точек) и квантовых проволок, которые составят основу технологии оптоэлектроники и микроэлектроники нового поколения. Выделяются четыре основных группы упорядоченных наноструктур [11]:

- наноструктуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников;
- периодически фасетированные поверхности;
- периодические структуры плоских поверхностных доменов;
- упорядоченные структуры трехмерных когерентно напряженных островков (нанокластеров)
 в гетероэпитаксиальных наноструктурах поверхности подложки.

Упорядочение в таких наноструктурах происходит, в той или иной степени, как следствие влияния дальнодействующих упругих напряжений. На рис. 2 представлена экспериментально полученная

зависимость длины волны генерируемого излучения от размеров квантовых точек. Были исследованы четыре лазерных установки одинакового ти-



Рис. 2. Зависимость длины волны от размера квантовых точек InAs в лазерном приборе





Рис. 4. Проявление размерного эффекта в КТ







Рис. 6. Зависимость энергии оптических переходов (десятичный логарифм) от обратной величины размера кластеров CdTe, CdSe и InAs и совместная диаграмма размерных зависимостей для кластеров этих трех структур

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011 –

- 45

Параметры кластеров CdTe, CdSe, InAs

	CdTe	[19]			CdSe [20]			InAs	s [21]	
λ, нм	<i>L</i> , нм	a/L	<i>Е</i> , эВ	<i>L</i> , нм	a/L	<i>Е</i> , эВ	λ, нм	<i>L</i> , нм	a/L	<i>Е</i> , эВ
534	3,2	0,203	2,32	2,1	0,24	2,55	902	2	0,0083	
555	3,3	0,196	2,23	2,3	0,22	2,45	856	5		
571	3,5	0,185	2,17	2,7	0,19	2,32	988	7	0,087	1,26
592	3,6	0,180	2,10	3	0,17	2,25	1100	12	0,05	1,13
618	3,8	0,171	2,01	4	0,13	2,1	1300	17	0,036	0,95
639	4,2	0,154	1,94							
666	4,6	0,141	1,86							
692	5,3	0,122	1,79							
713	6,2	0,105	1,74							
734	7,7	0,084	1,69							
750	8,4	0,077	1,65							
755	9,1	0,071	1,64							
Кристалли- ческая струк- тура	1000	0,001	1,50	1000	0,0005	1,8		1000	0,0006	0,4

па, различными были лишь размеры квантовых точек в генерирующей зоне. Схематично зонную структуру такого лазерного прибора можно представить, как показано на рис. 3. Размерный эффект. наблюдаемый в квантовых точках. проявляет себя в виде снижения плотности состояний внутри зон и увеличения ширины запрещенной зоны по мере уменьшения размера КТ. Это происходит вследствие ослабления взаимного влияния электронных облаков соседних атомов, энергетическая структура становится более похожей на структуру отдельного атома. Данная особенность показана на рис. 4. В лазере, основанном на квантовых точках, эффект сглаживается, так как они находятся на поверхности объемного кристалла, однако ширина их запрещенных зон продолжает увеличиваться по мере уменьшения размеров. Схематично это изменение в энергетической структуре показано на рис. 5.

Ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением размеров полупроводниковых кластеров, и стремится к значению разности энергий уровней валентных электронов свободных атомов.

С учетом экспоненциальной зависимости плотности кластеров можно такой же функцией определять зависимость ширины запрещенной зоны полупроводниковых кластеров:

$$\Delta E = \Delta E_{C_r} \exp\left(\frac{b}{R^{\beta}}\right), \ R = \frac{L}{a},$$

где ΔE_{C_r} — ширина запрещенной зоны кристаллической формы полупроводникового материала; L —

размер нанокластера с параметром элементарной ячейки кристаллической структуры *a*. Константа $\beta = 1$ или $\beta = 2$ в зависимости от типа атомов и типа химической связи. Для полупроводниковых материалов $\beta = 1$. В таблице приведены параметры полупроводниковых кластеров CdTe, CdSe, InAs: длина волны поглощения λ , размер *L*, энергия переходов *E* кластеров.

Как видно из зависимости, приведенной на рис. 6, наблюдается экспоненциальная зависимость (с коэффициентом $\beta = 1$) от обратной величины размера этих трех нанокластеров.

Выводы

Использование свойств частиц нанометрового размера становится все более востребованным. Использование квантовых точек при конструкции лазерных устройств открывает новые свойства и возможности их применения, увеличивается эффективность, мощность, стабильность характеристик, снижаются затраты энергии и тепловые потери. Полученные формулы позволяют заранее рассчитать свойства тех или иных квантовых точек и получить в конечном итоге лазерный прибор с необходимыми нам свойствами. Проведенные эксперименты подтверждают наличие размерного эффекта и правильность теоретически рассчитанных данных. Данная работа позволяет вывести свойства и возможности лазеров на новый уровень.

Список литературы

1. **Kustov E. F., Nefedov V. I.** // Dokl. Phys. Chem. 2006. V. 409. Part. 1. P. 188–192 [Dokl. Acad. Nauk. 2006. V. 409. № 2. P. 202–206].

2. **Kustov E. F., Nefedov V. I.** // Dokl. Phys. Chem. 2006. V. 410. Part. 1. P. 263–268 [Dokl. Acad. Nauk. 2006. V. 410. № 2. P. 211–216].

3. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Zh. Neorg. Khim. 2006. V. 51, N 8. P. 1368–1383.

4. **Kustov E. F., Nefedov V. I.** // Zh. Neorg. Khim. 2006. V. 51, N 11. P. 1906–1915.

5. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Dokl. Phys. Chem. 2006. V. 412. Part. 2. P. 29–33. [Dokl. Acad. Nauk. 2007. V. 412.

№ 5. P. 651–655].
6. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Dokl. Phys. Chem. 2006.

V. 412. Part. 2. P. 23–28. [Dokl. Acad. Nauk. 2007. V. 412. \mathbb{N}_{2} 4. P. 507–512].

7. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Zh. Neorg. Khim. 2007. V. 52. № 2. P. 258–264.

8. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Zh. Neorg. Khim. 2007. V. 52. № 1. P. 76–87.

9. Kustov E. F., Nefedov V. I. // Dokl. Phys. Chem. 2007.

V. 416. Part. 1. P. 243–249 [Dokl. Acad. Nauk. 2007. V. 416. № 2. P. 209–215].

10. **Kustov E. F., Nefedov V. I.** // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 415. Part. 1. P. 178–182 [Dokl. Acad. Nauk. 2007. V. 415. № 2. P. 214–218].

11. **Нефедов В. И., Кустов Е. Ф.** Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации. М.: Изд. МЭИ. 2006. 35 с.

12. **Kustov E. F., Nefedov V. I., Kalinin A. V.** // Dokl. Phys. Chem. 2008. V. 420. Part. 1. P. 100–103 [Dokl. Acad. Nauk. 2008. V. 420. № 2. P. 190–192].

13. **Kustov E. F., Nefedov V. I.** // Dokl. Phys. Chem. 2007. V. 414. Part. 2. P. 150–154 [Dokl. Acad. Nauk. 2007. V. 414. № 6. P. 772–776].

14. **Kustov E. F.** // J. Comput. Theor. Nanosci. 2008. V. 5. P. 317–327.

15. Conway L. H., Sloane N. J. A. Sphere packing, Latice and Groups. 1988. N. Y., Berlin, London; Paris; Tokio: Springer-Verlag (рус. пер. Котвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990).

16. Sloane N. J. A., Boon K. Teo // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 12. P. 6520.

17. Sloane N. J. A. // J. Math. Phys. 1987. V. 28. N 7. P. 1653.

18. Heer W. A., Milani R., Chatelain A. // Phys. Rev. Letters. 1989. V. 63. P. 2834.

19. Yu W. W., Wang Y. A., Peng X. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4300.

20. Mittelman D. M., Shoenlein R. W., Shiang J. J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49.

21. Алферов Ж. И. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 1.

УДК [681.586.72:621.382.3]-022.532

С. О. Белостоцкая, науч. сотр.,

А. Е. Кузнецов, стажер,

Е. В. Кузнецов, нач. лаб.,

Е. Н. Рыбачек, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,

О. В. Чуйко, техник,

e-mail: KEV@tcen.ru

ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ, Москва

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ НАНОПРОВОЛОЧНЫХ СТРУКТУР В КАЧЕСТВЕ БИОСЕНСОРОВ

Поступила в редакцию 07.09.10

Проведено исследование изготовленных в НПК "Технологический центр" кремниевых наноразмерных чувствительных элементов (нанопроволок) для создания биосенсоров на основе КНИ-структур. Показана возможность химической модификации поверхности кремниевых чувствительных элементов для создания биосенсоров на нанопроволочных транзисторах. На примере раствора стрептавидина продемонстрирована работа подобного биосенсора в режиме реального времени.

Ключевые слова: биосенсор, кремниевые нанопроволоки, чувствительность сенсора, кремниевые нанопроволочные полевые транзисторы, Si-NW FET, КМОП-технологии

Введение

С развитием нанотехнологии появилась возможность создания датчиков, в которых используются уникальные свойства наноразмерных структур. Био-

сенсорные системы, основанные на массиве наноразмерных чувствительных элементов, могут обеспечить быстрый, дешевый и высокопроизводительный анализ биологических процессов. Основными достоинствами этих сенсоров являются их высокая чувствительность и селективность при определении большого числа химических веществ [1]. В статье [2] было проведено исследование способов увеличения чувствительности биосенсоров на основе полевого транзистора (Si-NW FET). В настоящей статье мы публикуем первые результаты экспериментальных исследований биосенсора на наноразмерных кремниевых чувствительных элементах.

Принцип работы сенсора основан на изменении проводимости наноразмерного чувствительного элемента (кремниевой проволоки) в зависимости от заряда на его поверхности. Биологические молекулы, такие как нуклеиновые кислоты и белки, как правило, имеют заряд в водном растворе. При их осаждении на поверхность изменяется проводимость структуры, которая может быть преобразована в выходной электрический сигнал. Селективность осаждения необходимых молекул достигается за счет молекул — рецепторов, предварительно иммобилизованных через линкер на рабочей поверхности сенсора. Линкер представляет собой молекулу, взаимодействующую с окисленной поверхностью кремния на одном конце и способную присоединять рецептор на другом. Если поверхность сенсора, функционализированную рецепторами, поместить В



Рис. 1. РЭМ-изображение (вид сверху) фрагмента нанопроволочной структуры

раствор с макромолекулами, которые имеют отрицательный или положительный заряд в водном растворе, произойдет специфическое связывание макромолекул с рецепторами. Это взаимодействие приводит к изменению начального заряда на поверхности и, соответственно, к изменению проводимости сенсора.

Способ изготовления

В НКП "Технологический центр" были разработаны и изготовлены кремниевые наноразмерные чувствительные элементы (нанопроволоки) для создания биосенсоров на основе КНИструктур.

Нанопроволоки были получены методом селективного изотропного травления кремния под фоторезистивной маской. Сначала на поверхности кремния, в областях размещения проволок, формируется фотолитографическая маска с набором линейных размеров рабочих элементов от 600 до 1000 нм. Затем селективно к оксиду удаляется кремний с незакрытых фоторезистивной маской поверхностей и проводится боковое травление кремния под фоторезист. После удаления фоторезистивной маски осуществляют термическое окисление кремния и жидкостное травление полученного оксида. В результате этих технологических операций конечный "диаметр" проволок составил 20...100 нм. На рис. 1 приведена фотография нанопроволоки, сделанная с помощью растрового электронного микроскопа.

Стандартный технологический цикл производства КМОП ИС состоит из следующих этапов:

- формирование областей стока и истока полевого транзистора (Si-NW FET);
- межслойная изоляция;
- металлизация и пассивация полученных структур.

На последнем этапе проводили вскрытие окон к проволокам в слоях пассивации, межслойной изоляции, термического оксида вокруг проволоки и оксида подложки, расположенного под проволокой. В результате этих технологических операций окончательно формируется чувствительный элемент датчика — подвешенная между двумя контактными площадками (стоком и истоком) нанопроволока.

Для исследования характеристик сенсора на поверхности чувствительного элемента выращивали низкотемпературный ультратонкий слой оксида кремния толщиной порядка 1 нм и проводили функционализацию кремниевой нанопроволоки.

Для демонстрации работы сенсора в качестве пары рецептор — определяемое вещество была вы-





I- подготовительная стадия; 2- скачок после добавления буферного раствора; 3- добавление стрептавидина

брана пара биотин—стрептавидин. Функционализация поверхности чувствительного элемента условно состояла из двух стадий:

- реакция линкера (3-аминопропил)-триэтоксисилана с оксидной поверхностью (стадия взаимодействия линкера с поверхностью);
- взаимодействие модифицированной поверхности с сульфосукцинимидил-биотином (стадия иммобилизации рецептора на поверхности).

Методика измерений

Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) сенсоров проводилось в составе пластин на анализаторе полупроводниковых приборов HP4145A и зондовой установке Karl Suss SOM4.

Исследуемый сенсор проверяли на работоспособность до функционализации в газовой среде (на воздухе) и в жидкости (деионизованной воде). Затем проводили химическую модификацию поверхности нанопроволок. На функционализированные образцы наносили фиксированный объем буферного раствора и измеряли силу тока стока полевого транзистора (Si-NW FET) от времени при постоянном напряжении на затворе. После стабилизации параметра тока стока наносили фиксированный объем раствора с заданной концентрацией стрептавидина и регистрировали изменение силы тока стока полевого транзистора во времени.

Анализ результатов

На рис. 2 приведена временная зависимость тока стока полевого транзистора (Si-NW FET) при добавлении в анализируемый раствор фиксированного объема раствора с заданной концентрацией стрептавидина.

Участок 1 соответствует стабилизированному сигналу на чувствительном элементе после добавления фосфатного буферного раствора. После добавления контрольной аликвоты буферного раствора происходит резкий скачок, связанный с увеличением емкости вследствие возрастания общего объема капли на поверхности биосенсора. После скачка, связанного с увеличением объема капли на поверхности, сигнал на чувствительном элементе вновь стабилизируется на новом значении, от-

меченном на рисунке областью 2, и не меняется во времени. После добавления стрептавидина (участок 3) наблюдается повторный скачок, связанный с общим увеличением объема жидкости на поверхности биосенсора. Можно заметить, что после резкого возрастания сигнал выходит на новое значение и через некоторое время начинает постепенно уменьшаться. Инкубационное время 15...20 с, в течение которого наблюдается постоянное значение сигнала, соответствует времени диффундирования первых биомолекул стрептавидина до рецепторов на поверхности чувствительного элемента. После того как стрептавидин достигает поверхности чувствительного элемента, происходит селективное связывание с поверхностью, что приводит к накоплению поверхностного отрицательного заряда на чувствительном элементе, вызывающему падение сигнала.

* * *

Таким образом, показана возможность химической функционализации поверхности кремниевых чувствительных элементов для создания биосенсоров на нанопроволочных транзисторах. На примере раствора стрептавидина продемонстрирована работа подобного биосенсора в режиме реального времени.

Список литературы

1. **Patolsky F., Zheng G., Lieber C.** Nanoware Sensors for medicine and life science // Nanomedicine. 2006. Vol. 1. P. 51–65.

2. **Кузнецов Е. В., Рыбачек Е. Н.** Биосенсоры на кремниевых нанопроволочных полевых транзисторах // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. М.: ФГУП "ВИНИ". 2010. № 3. С. 85—90.

Применение МНСТ

УДК 681.586

С. А. Анчутин¹, вед. инженер, e-mail: step305@mail.ru, **В. Н. Максимов**², аспирант, e-mail: mems@bk.ru,

Е. С. Морозова¹, аспирант,

e-mail: morozova es@inbox.ru,

А. С. Головань¹, аспирант, e-mail: tony_g@mail.ru, **В. Ф. Шилов**¹, инженер,

¹ Московский институт электронной техники (технический университет)

² Московский авиационный институт

БЛОК ИНЕРЦИАЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ

Поступила в редакцию 22.09.10

Предложены результаты разработки блока инерциальных датчиков. Изложен принцип работы блока, представлены основные характеристики, полученные в результате проведенных испытаний.

Ключевые слова: крен, тангаж, угловая скорость, ускорение, микромеханический акселерометр, микромеханический гироскоп

Блок инерциальных датчиков представляет собой устройство, предназначенное для определения крена и тангажа носителя, а также угловых скоростей и ускорений носителя по трем ортогональным осям. Внешний вид блока представлен на рис. 1.

Измеренные значения ускорений и угловых скоростей носителя по трем ортогональным осям, а также значения углов крена и тангажа передаются потребителю по шине CAN.

Блок инерциальных датчиков (БИД) состоит из трех микромеханических акселерометров и трех микромеханических гироскопов, блока питания и вычислительного модуля (рис. 2).

Для определения ускорений носителя используют три одноосевых микромеханических акселерометра, расположенных по трем ортогональным осям. *Микромеханический акселерометр* (MMA) состоит из чувствительного элемента, реагирующего на действующее ускорение, и преобразователя, преобразующего полученную от чувствительного элемента информацию в выходное напряжение [1—3]. Каждый датчик выдает сигнал, пропорциональный проекции действующего ускорения на его ось чувствительности.

Для определения угловых скоростей носителя используют три одноосевых микромеханических гироскопа (ММГ), расположенных по трем ортогональным осям. *Микромеханический гироскоп* состоит из чувствительного элемента, реагирующего на угловую скорость, и преобразователя, преобразующего полученную от чувствительного элемента информацию в выходное напряжение.

Блок питания предназначен для формирования необходимых для работы узлов БИД напряжений питания. Номинальное напряжение питания 22,5...28,5 В.

При проектировании блока питания БИД было предусмотрено сохранение работоспособности в следующих случаях:



Рис. 1. Фотография блока инерциальных датчиков (БИД)



Рис. 2. Функциональная схема БИД

- при кратковременных (длительностью до 15 с) изменениях напряжения бортовой сети от 10 до 30 В;
- после снижения напряжения бортовой сети до 10 В в течение 1 мин;
- после воздействия кратковременных провалов напряжения бортовой сети ниже 10 В (длительностью до 0,1 с);
- после воздействия кратковременных (до 1 мин) включений напряжения бортовой сети обратной полярности до 30 В.

Блок питания построен на базе импульсного преобразователя TEN6-2412 мощностью 6 Вт с входным напряжением 9...36 В и выходным напряжением 12 В. Преобразователь TEN6-2412 обеспечивает гальваническую развязку между бортовой шиной питания и внутренними шинами питания БИД. Выходное напряжение преобразователя TEN6-2412 с помощью импульсных преобразователей РТН08080 преобразуется в три внутренних напряжения питания БИД: +1,9 В (питание ядра процессора модуля вычислительного), +3,3 В (питание контроллера и интерфейсов модуля вычислительного) и 5,5 В (питание микромеханических датчиков и блока аналого-цифрового преобразования модуля вычислительного). Кроме того, с помощью импульсного гальванически развязанного преобразователя TSM1205 формируется напряжение питания (5 В, нестабилизированное) для интерфейса CAN.

Модуль вычислительный предназначен для сбора и обработки информации с микромеханических датчиков и выдачи информации потребителю. Модуль функционально включает в себя четыре блока:

- блок аналого-цифрового преобразования (АЦП) (на базе двух 24-разрядных сигмадельта АЦП АD7738);
- блок управления АЦП и формирования режимов опроса микромеханических датчиков (на базе микроконтроллера STM32F103);
- блок вычислителя для обработки выходных сигналов датчиков и выдачи информации потребителю по запросу

(на базе микропроцессора TMS320F28335);

• блок интерфейса CAN, физически реализующий прием-передачу данных по шине CAN.

Подключение по шине CAN реализовано с дублированием (подключение возможно по двум портам с независимой работой). Сигналы шины





НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2011 -

CAN гальванически развязаны от внутренних сигналов БИД.

Для определения углов крена и тангажа используют микромеханические акселерометры, алгоритм определения изложен ниже.

Обозначим углы наклона объекта, определяемые с помощью макетного образца БИД: α — угол крена и β — угол тангажа (рис. 3).

Углы наклона можно рассчитать следующим образом [3]:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{a_x}{\sqrt{a_y^2 + a_z^2}};$$
$$\beta = \operatorname{arctg} \frac{a_y}{\sqrt{a_x^2 + a_z^2}},$$

где a_x , a_y , a_z — проекции ускорения, измеренные акселерометрами, установленными по соответствующим осям.

Каждый микромеханический акселерометр определяется параметрами: смещением нуля (выходное значение микромеханического акселерометра при нулевом воздействии ускорения) и масштабным коэффициентом (крутизной преобразования). Запишем значения выходного сигнала с учетом этих параметров:

$$U_x = a_x + b_x \sin\alpha;$$
$$U_y = a_y + b_y \sin\beta;$$
$$U_z = a_z + b_z \cos\alpha = a_z + b_z \cos\beta,$$

где U_x , U_y , U_z — значение выходного сигнала микромеханического акселерометра, ось чувствительности которого расположена вдоль соответствующей оси; a_x , a_y , a_z — смещение нуля для соответствующего микромеханического акселерометра; b_x , b_y , b_z — значение масштабного коэффициента для соответствующего датчика. Значение смещения нуля и масштабного коэффициента определяют в процессе калибровки для каждого датчика.

Запишем алгоритм определения углов крена и тангажа объекта, на котором установлен макет БИД.

Для каждого акселерометра, расположенного по соответствующей оси, находим значение *m*:

n

$$n_x = \frac{U_x - a_x}{b_x};\tag{1}$$

$$m_y = \frac{U_y - a_y}{b_y}; \qquad (2)$$

$$m_z = \frac{U_z - a_z}{b_z}.$$
 (3)

Полученные значения m_x , m_y , m_z не должны превышать значений функции $|\sin \varphi| \le 1$, так как при отклонении оси чувствительности от горизонтального положения датчик выдает ускорение, пропорциональное синусу угла [4]. Для исключения случайных ошибок необходимо ввести новую величину $n_{x, y, z}$:

$$n_x = n_y = n_z = 1$$
 при $m_x > 1$, или $m_y > 1$, или $m_z > 1$,
иначе $n_x = m_x$, $n_y = m_y$, $n_z = m_z$. (4)

Основные технические характеристики БИД

Наименование характеристики	Значение
Диапазон определения угловых скоростей объекта в бортовой системе координат	Не менее ±100 °/с
Разрешение определения угловых скоростей объекта в бортовой системе координат	Не более ±0,01 °/с
Диапазон определения кажущихся ускоре- ний объекта в бортовой системе координат	Не менее ±5 g
Разрешение определения кажущихся ускоре- ний объекта в бортовой системе координат	Не более ±3,10 ^{−3} °/с
Разрешение по углам крена и тангажа	0,1°
Диапазон изменения углов крена и тангажа (в локальной системе координат)	$\pm 60^{\circ}$
Точность определения угловых координат	He хуже ±0,3°
Диапазон рабочих температур	От −20 °C до +50 °C
Время перехода в состояние готовности	Не более 60 с
Габаритные размеры	95×120×120 мм
Масса БИД	Не более 2 кг

С учетом условия (4) окончательно углы наклона объекта можно найти следующим образом:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{n_x}{\sqrt{n_v^2 + n_z^2}}; \qquad (5)$$

$$\beta = \operatorname{arctg} \frac{n_y}{\sqrt{n_x^2 + n_z^2}} \,. \tag{6}$$

Используя алгоритм (1)—(6), определяются углы наклона объекта: относительно оси 0x — угол крена α , относительно оси 0y — угол тангажа β [5, 6].

В МИЭТ был разработан и изготовлен БИД, проведены испытания работы изделия, полученные характеристики представлены в таблице.

Список литературы

1. Зотов С. А., Калугин В. В., Тимошенков С. П. и др. Особенности проектирования и изготовления чувствительного элемента микромеханического акселерометра // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2008. № 5. С. 35–37.

2. Патент РФ № 2251702. Микромеханический акселерометр. Тимошенков С. П., Рубчиц В. Г., Калугин В. В. и др. Дата публикации: 10.05.2005.

3. Luczak S. Advanced Algorithm for Measuring Tilt with MEMS Accelerometers // Recent Advancels in Mechatronics. Warsaw University of Technology. 2007. P. 511–515.

4. Власенко А. Инклинометр на базе микроконвертора ADuC845 и акселерометра ADXL103 фирмы Analog Devices // Мир электронных компонентов. 2007. № 1. С. 24–27.

5. Анчутин С. А., Плеханов В. Е., Курис Э. Д. О калибровке микромеханических датчиков // Пятая Всерос. науч.практ. конф. "Перспективные системы и задачи управления", апрель, 2010.

6. Максимов В. Н. Применение аппарата нейронных сетей для решения задач оценивания моделей погрешностей микромеханических инерциальных датчиков бесплатформенной курсовертикали // Авиакосмическое приборостроение. 2007. № 6. С. 49—54.



7-й Московский международный форум

17-19 мая

20 Mag _

ИЗМЕРЕНИЯ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ – МОСТ

К ИННОВАЦИЯМ

Москва

BBL

метрологии

МетојЕхро 7-я Выставка-конкурс средств измерений. испытательного и лабораторного

средств измерений, оборудования

3-й Симпозиум «Точность. Качество. Безопасность» BCBMHDHUH HUHHH HoHS

Организатор:

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

Содействие:

Аппарат Правительства Российской Федерации

Международные партнёры:

- · The International Bureau of Weights and Measures (BIPM),
- · International Organization of Legal Metrology (OIML),
- The European Association of National Metrology Institutes (EURAMET),
- Euro-Asian Cooperation of national metrologycal institutions (COOMET).

С участием:

Минпромторг России, Минздравсоцразвития России, Минобрнаука России, Минобороны России, Роскосмос, Государственные корпорации «Роснано», «Росатом», «Ростехнологии» и «ЖКХ», ОАО «РЖД», ОАО «ОАК», ОАО «Газпром», ОАО «Роснефть», Российские металлургические группы, Ассоциация автопроизводителей России, Российское химическое общество, НП «Росхимреактив», Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Ассоциация строителей России, Региональные ЦСМ и метрологические институты

Экпертная комиссия:

ФГУ «Ростест-Москва», 32 ГНИИИ Минобороны России

Устроитель и выставочный оператор:

Компания «Вэстстрой Экспо»

TEMOTOYM TOO PARTY Тематика выставки:

Mercagoo Contraction 3HBRO300FCWBWCC

TEXHOTOTINA

Средства измерений. Испытательное оборудование. Оборудование для диагностики и неразрушающего контроля. Лабораторное и аналитическое оборудование. Автоматика и КИП. Системы обеспечения безаварийной работы и автоматической защиты. ІТ-технологии, САПР, 3Dметрология, програмное обеспечение. Медицинское оборудование с использованием средств измерений. Высокоточное оборудование, станки и робототехника.

Основные секции симпозиума:

Энергоэффективность и ресурсосбережение. Безаварийная работа опасных производственных объектов. Ядерные технологии. Космические технологии и телекоммуникации. ІТ-технологии, САПР, програмное обеспечение, 3D-метрология. Медицинская техника и фармацевтика.

Дирекция мероприятия:

Тел./факс: +7 (495) 937-4023 • E-mail: metrol@expoprom.ru Адрес: 129223, РФ, Москва, ВВЦ, стр. 227, а/я 35

www.metrol.expoprom.ru

WHCton terting we

MEAMAN CLASS

CONTENTS

Baturin A. S., Chouprik A. A. *Metrological Aspects of Capacity Measurement by Atomic Force Microscope* . . . 2 Quasistatic method of I–V and C–V curves measurement by atomic force microscope is considered. Sources of measurement uncertainties of microstructures capacitance is analyzed systematically. Uncertainty less than 3 % have been achieved for measurements of capacitance in the range 10–500 pF with high spatial resolution. **Keywords:** AFM, C–V curves, capacity, nanometrology

Keywords: computer simulation, doping in silicon, implantation, donor and acceptor impurities, relief nanocolumns

Keywords: conductometric gas sensor, gas sensitivity, semiconductor, metal oxides, Poisson equation, electrostatic potential, sensitive layer resistivity

Keywords: microactuator, electrostatics, volume designs, planar designs, voltage, current, charge

Keywords: vitriform films, method sol-gel, porous matrixes

It has been shown that photocatalytic activity of $TiSi_2$ towards the water decomposition grows with particle size decrease of solid solution and with the increase of " $TiSi_2$ — water" interface illumination.

The series of new fundamental regularities have been found for photocatalytical water decomposition on titanium disilicide catalyst.

Keywords: nanostructured solid solution, photocatalyst, water photolysis, irradiance of incident light

Keywords: graphene, properties of graphene, methods of obtaining graphene, industrial production of graphene

Keywords: X-ray structure analysis, solid solutions, oxygen-octahedral structures, reconstructive phase transitions

Keywords: quantum, laser, quantum dot

based on SOI was developed. The possibility of chemical functionalization of Si-NW FET surface for suspended sensor structures is described. As example, streptavidin real time detection is shown.

Keywords: biosensor, suspended SiNWs, sensor sensitivity, Si-NW FET, CMOS technology

Anchutin S. A., Maksimov V. N., Morozova E. S., Golovan A. S., Shilov V. F. *Inertial Sensors Unit*....50 The article shows results of designing and making of an inertial sensors unit. Principle of operation of the unit and key features, received from tests, are shown.

Keywords: bank, pitch, angular velocity, acceleration, micromechanical accelerometer, micromechanical gyroscope

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 Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 19.11.2010. Подписано в печать 23.12.2010. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,45. Заказ 19. Цена договорная

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