1211 MIRPOGIGIETICA Nº 2(139) ♦ 2012

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. Толvа П. A Шубарев В. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

> Учредитель: Издательство "Новые технологии"

CO	ЛF	ЕРЖ	AH	ИЕ	4
\sim	ДТ	7T 7TZ	/ LI /	LKIL	-

нанотехнологии и зондовая микроскопия

Глухова О. Е., Колесникова А. С. Стабильность тонких углеродных

бамбукоподобных нанотрубок	2
Малышев К. В. Зондовый диэлектрофорез наночастиц в жидкости	6
Ерофеев А. С., Зотов Д. А., Яминский И. В., Киселев Г. А. Нановзвешивание и	
наномера	13

КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МНСТ

Гребенников Е. П., Адамов Г. Е., Порошин Н. О., Курбангалеев В. Р.,
Орлов Ю. С., Малышев П. Б., Шмелин П. С. Конструктивно-технологические
решения создания оптических многослойных 3D-структур для перспективных
информационных систем

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А.,

Мальцев П. П. Детектирование в терагерцовом диапазоне	28
Тимошенков С. П., Гаев Д. С., Бойко А. Н., Горшкова Н. М. Применение пористого кремния при создании газопоглощающих структур в составе МЭМС	35
Назарова Т. Н., Сергиенко Д. В., Петров В. В., Кравченко Е. И. Исследование	
физико-химических, электрофизических свойств и газочувствительных	
характеристик нанокомпозитных пленок состава SiO_2ZrO_r	38

Гавриленко	В. П.,	Зайцев	C. A.,	Кузин	А. Ю.,	Новиков	Ю. А.,	Раков А	A. B.,	
Тодуа П. А.	Эллип	ісометрі	ическа	я харак	териза	ция струк	тур Si-	$-SiO_2$.		

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Благов Е. В., Аравин В. В., Амеличев В. В., Гаврилов Р. О. Интегрированная	
наноэлектромеханическая система параметров движения	46
Кухаренко Б. Г., Пономарев Д. И. Дистанционный манипулятор на основе	

Кухаренко Б. Г., Пономарев Д. И. Дистанционный манипулятор на основе	
MEMS-акселерометра в качестве чувствительного элемента	49
Contents	55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (http://novtex.ru/nmst/, http://www.microsystems.ru) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 197076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

Излается с 1999 г.

17

42

ЧАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 539.4.014.11

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru, A. С. Колесникова, аспирант, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

СТАБИЛЬНОСТЬ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ БАМБУКОПОДОБНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 16.08.2011

Теоретический поиск стабильных наноструктур осуществлялся с помощью определения расстояния между атомами после процесса оптимизации структуры методом сильной связи. Поиск стабильности бамбукоподобных нанотрубок проводился путем нахождения локального напряжения атомной сетки с помощью эмпирического метода. Карта напряжений рассчитывалась для бамбукоподобных нанотрубок различного диаметра. Показано, что бамбукоподобные нанотрубки диаметром 2,024 нм являются стабильными нанотрубками наименьшего диаметра и не разрушаются после процесса оптимизации.

Ключевые слова: синтез, бамбукоподобные нанотрубки, локальное напряжение, разрушении, объемная плотность энергии

Введение

В процессе синтеза углеродных наноструктур образуются структуры сложной формы, такие как *Y-*, *X-*образные нанотрубки, бамбукоподобные нанотрубки, наностручки [1, 2]. Каждая из этих структур характеризуется своими индивидуальными свойствами. Интерес к подобным структурам вызван их необычными механическими и электронными свойствами.

Деформационное поведение *X*-образных нанотрубок зависит от типа ветвления в структуре нанотрубки в области перехода одной трубки в другую [3]. В зависимости от этого дефекта коэффициент растяжения, при котором осуществляется переход от упругой деформации к пластической, лежит в пределе 20—33 % для нанотрубки (3,3)—

(3,3), а для нанотрубки (5,0)—(5,0) коэффициент растяжения равен 0,13 независимо от формы дефекта соединения. Для Х-образных нанотрубок (3,3)—(3,3) погонная энергия растяжения изменялась в интервале 250—400 эВ/нм, а для нанотрубок (5,0)—(5,0) — в пределах 150—200 эВ/нм. В работе [4] рассмотрена модель симметричной У-трубки, образованной тремя короткими трубками типа (6,6): тубусом длиной 4,79 нм (ствол) и двумя фрагментами одинаковой длины 1,84 нм, которые формируют веточки. Деформация растяжения/сжатия такой У-образной трубки является упругой только при изменении длины в пределах от -3 до 3%. При переходе упругой деформации в пластическую линейное увеличение угла раствора с ростом деформирующей силы сменяется нелинейным.

Механические свойства бамбукоподобных нанотрубок превышают механические свойства полых нанотрубок. Экспериментально установлено, что модуль Юнга бамбукоподобных нанотрубок диаметром 10-20 нм и длиной 5-20 мм составил $4,5 \pm 0,8$ ГПа, а прочность на растяжение равна $150 \pm 35 \text{ M}$ Па [5]. В работе [6] для бамбукоподобных нанотрубок диаметром 10-45 нм и длиной $1{-}20$ мм получен модуль Юнга, равный 5,5 \pm \pm 0,8 ГПа, а для полых нанотрубок — 2,7 \pm 0,7 ГП. Эти структуры могут быть использованы как проводники электрического тока, молекулярные квантовые провода, материалы для хранения водорода, гибкие зонды в микроскопии. Интерес к исследованию механических свойств бамбукоподобных нанотрубок вызван расширенными знаниями о синтезе бамбукоподобных нанотрубок и открывающимися перспективами их применения.

Таким образом, углеродные наноструктуры сложной формы отличаются хорошими механическими свойствами и требуют дополнительного изучения для расширения области их применения.

Целью данной работы является теоретический поиск стабильных углеродных бамбукоподобных нанотрубок (УБНТ) наименьшего диаметра. Известно, что экспериментально установить наименьшее значение диаметра, при котором бамбукоподобные нанотрубки будут стабильными, очень трудно. В данной работе теоретические исследования бамбукоподобных наноструктур осуществлялись методом сильной связи [7], а также с помощью эмпирической модели Бреннера [8].

Метод сильной связи

Полная энергия системы

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{ren}, (1)$$

где E_{bond} — энергия занятых электронных состояний с учетом спина; E_{rep} — энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода. Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле

$$E_{bond} = 2\sum_{n} \varepsilon_{n}.$$
 (2)

Это выражение является суммой энергий молекулярных орбиталей, полученных в результате диагонализации гамильтониана, n — число занятых орбиталей и ε_n — энергия орбитали одиночной частицы. Химическая связь в углеродном кластере определяется валентными электронами. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя валентными электронами, находящимися в одном s и трех p состояниях.

Энергия отталкивания, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется суммой парных отталкивательных потенциалов:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep}(|r_i - r_j|), \tag{3}$$

где i, j —номера взаимодействующих атомов; r_i, r_j — декартовые координаты.

Для расчета матричных элементов гамильтониана, который учитывает четыре типа взаимодействия $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$ и энергии взаимодействия отталкивания, используются масштабирующие функции:

$$V_{ij\alpha}(r) = V_{ij\alpha}^{0} \left(\frac{p_{3}}{r}\right)^{p_{1}} \exp\left\{p_{1} \left[-\left(\frac{r}{p_{2}}\right)^{p_{4}} + \left(\frac{p_{3}}{p_{2}}\right)^{p_{4}}\right]\right\}; (4)$$

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_6} \exp\left\{p_6 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right\}, \quad (5)$$

где i, j — орбитальные моменты волновых функций; α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). На главной диагонали гамильтониана находятся атомные термы ε_s , ε_p , которые являются атомными орбитальными энергиями углерода. Параметры p_n (n=1,2,3,4,5,6), равновесные интегралы пере-

крытия V_{sss}^0 , V_{sps}^0 , V_{pps}^0 , V_{ppp}^0 и атомные термы ε_s , ε_p представлены ниже:

ε_s , $\ni B$	10,932
ε_p , \ni B	5,991
$V_{ss\sigma}^0$, $\ni \mathbf{B}$	4,344
$V_{sp\sigma}^0$, \ni B	3,969
$V_{pp\sigma}^0$, \ni B	5,457
$V^0_{pp\pi}$, $\Im \mathbf{B}$	-1,938
p_1	.2,796
p_2 , HM	.0,232
p_3 , HM	.0,154
p_4	
p_5 , $\ni B$	
p_6	

Показатели степеней p_1 , p_4 , p_6 и параметр p_2 — равновесное расстояние для перекрывания матричных элементов, а коэффициенты p_3 и p_5 определяют общую форму и крутизну функции. Для той же самой пары атомов первоначальное расстояние r является одним и тем же для матричных элементов и для энергии взаимного отталкивания ядер.

Параметры, представленные выше, подбирались так, чтобы геометрические и энергетические параметры УНТ и фуллеренов обеспечивали хорошее согласование с экспериментальными значениями длин связей и потенциала ионизации. Согласование с экспериментальными данными [9] и методом *ab initio* [10] показало, что длины связей и потенциал ионизации рассчитываются с точностью 0,002 нм и 0,02 эВ соответственно.

Математическая модель УБНТ

Исследование УБНТ осуществлялось на трех моделях нанотрубок, построенных на основе трубок (m, m), где m — это целое число от 5 до 30. Бамбукоподобные структуры моделируются присоединением к внутренней поверхности нанотрубки фрагмента фуллерена с помощью химической связи. На рис. 1, a показана модель фрагмента УБНТ, построенная на основе трубки (30,30), на рис. 1, b0 изображена отдельно перемычка УБНТ.

Поиск стабильной конфигурации УБНТ осуществлялся оптимизацией атомной структуры. Для этого проводилась минимизация полной энергии (1) УБНТ. Для трубок субнанометрового и нанометрового диаметра наблюдалось увеличение расстояния между атомами структуры на 0,16—0,2 нм. Бамбукоподобная нанотрубка (5,5) диаметром 0,66 нм имела максимальную длину связи 0,2 нм, бамбукоподобная нанотрубка (10,10) диаметром 1,36 нм—0,16 нм. Таким образом, УБНТ диаметром менее 1,36 нм не могут существовать, а УБНТ (10,10) метастабильна. Однако уже при незначительном вне-

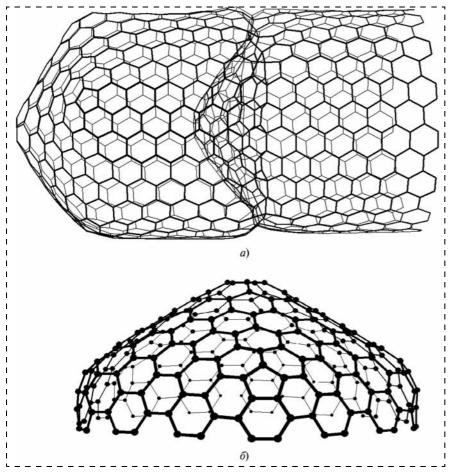


Рис. 1. УБНТ (30,30): a — общий вид; δ — фрагмент фуллерена C_{540} , создающий перемычку для нанотрубки (30,30)

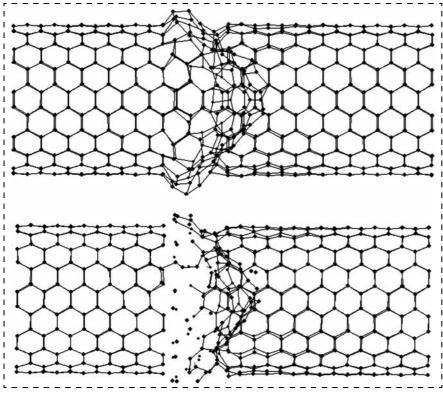


Рис. 2. Бамбукоподобная нанотрубка до разрушения и после разрушения

шнем воздействии, например, при незначительном растяжении/сжатии на несколько процентов, УБНТ (10,10) разрушится. На рис. 2 показана трубка (10,10) непосредственно перед разрушением и в момент разрушения в области, близкой к перемычке.

Для более детального изучения процесса разрушения и прогнозирования областей возможного места разрыва химических связей нами было введено понятие локального напряжения атомной сетки. Расчет поля локальных напряжений осуществлялся по следующему оригинальному алгоритму.

- 1. Оптимизация атомной структуры плоского листа графена с помощью квантово-химического метода.
- 2. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам с помощью эмпирического метода.
- 3. Поиск атомной конфигурации бамбукоподобной нанотрубки в результате минимизации энергии по координатам.
- 4. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам бамбукоподобной нанотрубки.
- 5. Расчет поля локальных напряжений атомного каркаса по разности значений объемных плотностей энергии атомов бамбукоподобной нанотрубки и плоского графенового листа.

Оптимизация структуры проводилась методом сильной связи путем минимизации полной энергии (1) структуры по координатам всех атомов. Расчет распреобъемной деления плотности энергии по атомам проводился эмпирическим методом, основывающимся на потенциале Бреннера с внесенными в многочлен энергетической функции энергиями торсионного взаимодействия и Ван-дер-Ваальсового взаимо-

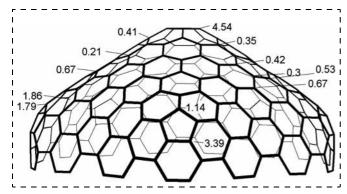


Рис. 3. Распределение напряжения в перемычке УБНТ (30,30)

действия [11]. Объемная плотность w_i энергии атома i наноленты вычислялась по формуле

$$w_{i} = \left(\sum_{j(\neq i)} (V_{R}(r_{ij}) - B_{ij}V_{A}(r_{ij})) + \sum_{j\neq i} \left(\sum_{k\neq i, j} \sum_{j\neq i, j, k} V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) + \sum_{j(\neq i)} V_{VdW}(r_{ij}) / V_{i},$$

$$(6)$$

где $V_R(r_{ii})$ и $V_A(r_{ii})$ — парные потенциалы отталкивания и притяжения химически связанных атомов, определяемые типом атомов и расстоянием между ними; r_{ij} — расстояние между атомами i и j; i и j номера взаимодействующих атомов; B_{ii} — многочастичный терм, корректирующий энергию взаимодействия пары атомов i-j с учетом специфики взаимодействия σ- и π-электронных облаков; $V_{tors}(\omega_{iikl})$ — потенциал торсионного взаимодействия, являющийся функцией линейного двугранного угла ω_{iikl} , построенного на базе атомов i, j, k, lс ребром на связи i-j (k, l — атомы, образующие химические связи с атомами i, j); $V_{VdW}(r_{ii})$ — потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса между химически несвязанными атомами; $V_i = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ объем, занимаемый атомом i; r_0 — Ван-дер-Ваальсовый радиус атома углерода, равный 0,17 нм.

Напряжение атомного каркаса вблизи атома с номером i рассчитывалось по формуле

$$\sigma_i = |w_i - w_i^0|, \tag{7}$$

где w_i^0 — объемная плотность энергии атома i листа графена, находящегося в равновесном состоянии; w_i — объемная плотность энергии атома УБНТ.

Объемная плотность энергии в графеновом листочке равна 58,3987 ГПа.

Согласно нашей методике, локальные напряжения атомов графена принимаются нулевыми. При сворачивании графенового листа в трубку напряжения становятся ненулевыми. Трубки меньшего диаметра характеризуются большими значениями напряжения. Значения напряжений для полых нанотрубок различного диаметра (5,5), (10,10) и (30,30) представлены ниже.

Полые нанотрубки													эяжение по всей
											дл	lUF	не трубки, ГПа
(5,5)													. 0,95
(10,10).													. 0,12
(30,30).													. 0.11

Была рассчитана карта напряжений УБНТ различного диаметра. Обнаружено, что значение напряжения на атомах в области перемычки возрастает. Найдено критическое значение напряжения, при котором начинается разрушение бамбукоподобных нанотрубок: ~13 ГПа.

С увеличением диаметра бамбукоподобной нанотрубки до 2,024 нм структура становится стабильной. Например, растяжение трубки (30,30) на 30 % не привело к разрушению, что также свидетельствует о высокой стабильности бамбукоподобной нанотрубки.

В целом обнаружено, что наибольшие значения напряжения достигаются вблизи стенки нанотрубки, вдоль которой расположена перемычка, а также на атомах перемычки, которые соединяются химической связью со стенкой нанотрубки. Перемычки бамбукоподобных нанотрубок (5,5) и (10,10) вытягиваются вдоль ее длины, что вызвано давлением стенок нанотрубки.

УБНТ (30,30) характеризуется равномерным распределением напряжения по кольцам перемычки и нанотрубки. На рис. З представлено распределение напряжения на атомах слоев перемычки C_{540} . Установлено, что наибольшее значение напряжения для бамбукоподобных нанотрубок достигается в области соединения трубки и перемычки.

Выводы

Впервые было установлено:

- бамбукоподобные нанотрубки диаметром 2,024 нм и более являются стабильными. В области соединения нанотрубки и перемычки напряжение достигает наибольшего значения ~4—5 ГПа. Для бамбукоподобных нанотрубок меньшего диаметра разрушения начинают происходить в области, близкой к перемычке;
- при растяжении бамбукоподобных нанотрубок диаметром 2,024 нм на 30 % разрушения не наблюдаются.

Список литературы

- 1. **Terrones M.** Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes // Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33. P. 419—501.
- 2. **Saito Y., Yoshikawa T.** Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel // J. Cryst. Growth. 1993. Vol. 134. P. 154—160.
- 3. **Liu, W. C., Meng, F. Y., Shi, S. Q.** Tensile deformation behavior of carbon nanotube junctions // Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo. 2009. Vol. 3. P. 450—453.
- 4. **Глухова О. Е.** Жесткость *У*-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микроситемная техника. 2009. № 1. С. 19—22.
- 5. Olek M., Ostrander J., Jurga S. et al. Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies // Nano letters. 2004. Vol. 4. N 10. P. 1889—1895.

- 6. **Olek M.** Dissertation Carbon nanotube composites-mechanical, electrical and optical properties. Department of Mathematics and Natural Sciences of the Rhein Friedrich Wilhelm University Bonn. 2006. P. 1—132.
- 7. **Glukhova O. E., Zhbanov A. I.** Equilibrium state of C_{60} , C_{70} and C_{72} nanoclusters and local defects of the molecular skeleton // Solid State Phys. 2003. Vol. 45. P. 189—196.
- 8. **Brenner D. W.** Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P. 9458—9471.
- 9. Copley J. R. D., Neumann D. A., Cappelletti R. L. et. al. Rotational dynamics of solid C_{70} : A neutron-scattering study // Phys. Rev. B. 1994, Vol. 49. P. 2897—2903.
- 10. **Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A. et. al.** General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Comp. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347—1363.
- 11. **Glukhova O. E., Kolesnikova A. S.** Empirical Modeling of Longitudinal Tension and Compression of Graphene Nanoparticles and Nanoribbons // Physics of the Solid State, 2011. Vol. 53. N 9. P. 1957—1962.

УДК 621.382.029; 621.38.049; 537.363

К. В. Малышев, канд. техн. наук, доц., Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, e-mail: malyshev@bmstu.ru

ЗОНДОВЫЙ ДИЭЛЕКТРОФОРЕЗ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

Поступила в редакцию 06.09.2011

Методом молекулярной динамики исследована сборка проводящих наночастиц в кластеры при зондовом диэлектрофорезе в жидкости. Диэлектрофоретическая сила рассчитывалась методом граничных элементов с применением функций Грина. Рассмотрены основные стадии сборки — медленная диффузионная и быстрая дрейфовая. Описаны преимущества зондов с большим радиусом острия 100 нм. Результаты найдут применение в зондовых методах нанотехнологии, наномеханике и нанофлюидике.

Ключевые слова: наночастица, зондовая нанотехнология, диэлектрофорез, нанофлюидика, молекулярная динамика, функция Грина

Введение

Диэлектрофорез наночастиц — один из перспективных нанотехнологических процессов, пригодный для изготовления изделий из наночастиц по двум основным направлениям нанотехнологии — "сверху — вниз" (нанопинцеты [1]) и "снизу — вверх" (самосборка и самоорганизация [2]). Диэлектрофорез микро- и наночастиц в жидкости образует основу новых технологических областей — микро- и нанофлюидики (см., например [3, р. 50]). Зондовый диэлектрофорез относится к зондовым нанотехнологическим методам [4] и применяется, например, для сборки нанонитей из углеродных нанотрубок [5].

Различают два основных режима диэлектрофоретической сборки коллоидных наночастиц в разнообразные структуры: диффузионный и реакционный (D- и R-режимы) [6]. В D-режиме скорость сборки ветвистых структур не зависит от времени, что обычно объясняют большим средним расстоянием между наночастицами (порядка 1 мкм) при характерных концентрациях коллоидных растворов. Это расстояние наночастица должна диффундировать, прежде чем она попадет в область действия диэлектрофоретической силы. R-режим проявляется в пороговом характере начала процесса сборки. На границе своей области действия диэлектрофоретическая сила должна превысить все остальные конкурирующие силы, например, броуновскую силу хаотического теплового движения (порядка 1 пН для частицы радиуса 5 нм).

Для традиционных электродов микрометровых размеров сборка наночастиц в структуру всегда начинается с зародыша в виде случайного выступа размером с наночастицу. Поэтому добавление зонда с радиусом острия порядка 10 нм к традиционной конфигурации диэлектрофоретической ячейки перспективно для управления диэлектрофорезом наночастиц по принципу "сверху — вниз". Вместе с тем, зондовый диэлектрофорез может служить для запуска процессов самосборки и самоорганизации наночастиц, с помощью которых предполагается изготавливать приборы наноэлектроники и нанофотоники [7].

Важнейшей проблемой наносборки является неконтролируемое слипание наночастиц из-за Вандер-Ваальсовского притяжения при сближении до зазора порядка 1 нм. От слипания наночастицы предохраняют тиоловым монослоем толщиной 1 нм вроде додекантиола, содержащего СН₃-группы на тиоловом хвосте, причем хвост направлен к нано-

частице, а метиловая группа — наружу [8]. Такое покрытие гидрофобно и служит смазкой, облегчая движение наночастиц по граничным поверхностям.

Для описания необратимого связывания наночастиц в кластер известен окислительно-восстановительный механизм с участием двойных электрических слоев на поверхности электродов [9]. Этот механизм дает характерное значение пороговой силы встраивания около 100 пН (для зазора 1 нм между частицами это соответствует энергии связи 1 эВ).

Если удастся собирать кластеры из проводящих наночастиц, связанных с подложкой заранее заданными силами в заранее заданных местах, то откроется возможность создания разнообразных приборов наноэлектроники и нанофотоники. В частности, возможно создание нейронной сети в виде клеточного автомата, в котором нейронами служат наночастицы, разделенные прослойками от 1 до 10 нм, а связь между соседями осуществляют плазмоны. Динамика наночастиц в жидкости интересна для создания устройств наномеханики и нанофлюидики. Таким образом, исследование основных стадий образования кластеров при жидкостном диэлектрофорезе проводящих наночастиц актуально как для нанотехнологии, так и для наноэлектроники. Перейдем к изложению полученных результатов.

Диэлектрофоретическая сила

Дипольное приближение, применяемое обычно при вычислении диэлектрофоретической силы, справедливо только при малом изменении напряженности электрического поля на длине наночастицы (см., например, [3, р. 53]). Мы рассматривали малые зазоры между зондом и наночастицами, которые сравнимы с размером наночастиц, поэтому дипольное приближение заменили приближением максвелловского тензора напряжений. Таким способом учитывалось и притяжение наночастиц изза взаимной поляризации (см. [3, р. 59]).

Для изучения зависимости диэлектрофореза от параметров зонда и наночастиц (рис. 1) были взяты такие же характерные значения, как в работе [8]. На рис. 1 показаны наночастицы на поверхности

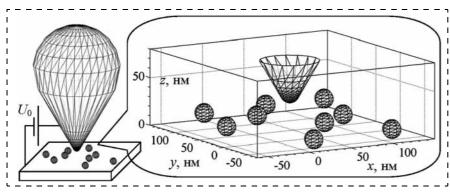


Рис. 1. Зонд и наночастицы на подложке

подложки под зондом в конце первой стадии сборки, когда частицы с периферии подложки накапливаются в окрестности зонда благодаря действию диффузии, ускоренной слабой диэлектрофоретической силой. Электростатическое поле в системе зонд — наночастицы — подложка рассчитывалось методом граничных элементов с применением функций Грина, как подробно описано в работе [10]. В этот алгоритм были внесены только изменения, обусловленные электрической изолированностью наночастиц. В отличие от [10], здесь заранее заданы не потенциалы идеально проводящих частиц, а их заряды. Поэтому в интегральном уравнении (1) относительно неизвестной нормальной компоненты E(r) напряженности электрического поля на суммарной поверхности S всех частиц значения потенциалов V(r) тоже неизвестны:

$$V(r_0) \frac{1}{2} = \iint_{S} dS(r) \{ V(r) H(r_0, r) - E(r) G(r_0, r) \}.$$
 (1)

Здесь $H(r_0, r) \equiv \partial G(r_0, r)/\partial n$ — нормальная производная функции Грина $G(r_0, r)$ в точке r на поверхности S. Произвольная точка r_0 также располагается на поверхности S. Функции H и G находятся из решения отдельной задачи для функции Грина, обращающейся в ноль в точках r на поверхностях зонда и подложки (подробности см. в работе [10]).

Для нахождения V(r) привлекаем уравнение (2), выражающее заряд Q(m) каждой m-й частицы через нормальную компоненту E(r) напряженности электрического поля на ее поверхности S_m :

$$Q(m)\frac{-4\pi}{\varepsilon} = \oint_{S_m} \int dS(r)E(r).$$
 (2)

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость среды (для воды бралось значение 80). После разбиения поверхности S всех частиц на граничные элементы уравнение (1) становится матричным, а уравнение (2) позволяет выразить одну из компонент неизвестного вектора E через его другие ком-

поненты (число компонент равно числу граничных элементов). Таким образом, все изменения в алгоритме расчета по сравнению с работой [10] сводятся к тому, что в искомом векторе E одна из его компонент для каждой частицы заменяется неизвестным значением ее потенциала V.

После нахождения нормальной компоненты E напряженности электрического поля на поверхности каждой частицы диэлектро-

форетическая сила F(m) m-й частицы вычислялась с помощью известного [11] выражения для максвелловского тензора напряжений:

$$F(m) = \frac{\varepsilon}{8\pi} \oint_{S_m} \int dS(r) E^2(r) n(r).$$

Здесь использовалось предположение об идеальной проводимости частиц, согласно которому вектор напряженности E электрического поля на поверхности направлен вдоль нормали n. После разбиения поверхностей частиц на граничные элементы интеграл в этом выражении вычислялся как сумма по всем элементам.

Молекулярная динамика наночастиц при диэлектрофорезе

Для изучения зависимости диэлектрофореза от параметров жидкости были взяты такие же характерные значения, как в работе [6]. Вязкость $\mu=10^{-3}~\mathrm{\Pi a\cdot c}$, температура $T=300~\mathrm{K}$, плотность $\rho=1~\mathrm{r/cm^3}$. Броуновская сила вычислялась как равномерно распределенный по всем направлениям случайный вектор длиной $F_B=kT/R$, где k — постоянная Больцмана, R — радиус наночастицы. Для $R=10~\mathrm{H}$ м характерные значения $F_B=0$,4 пH, коэффициент диффузии $D=kT/(6\pi\mu R)=2\cdot 10^{-11}~\mathrm{m^2/c}$.

Для динамики наночастицы в жидкости характерен передемпфированный режим движения — сила инерции много меньше силы трения (см., например [3, р. 67]). В этом режиме скорость V наночастицы всегда пропорциональна внешней силе F, действующей на частицу, и вычисляется по формуле $V = F/(6\pi\mu R)$. Характерные значения V = 2 мм/с, число Рейнольдса = $\rho V R/\mu = 2 \cdot 10^{-5} \ll 1$.

Для описания столкновений жестких сферических наночастиц применялись известные методы молекулярной динамики (МД) (см., например, [12, р. 102]). В стандартные алгоритмы МД были внесены изменения, учитывающие передемпфированность движения наночастиц в жидкости. Опишем подробно эти изменения.

Цикл МД начинается с вычисления сил, действующих на частицы. Каждая сила состоит из диэлектрофоретической силы и броуновской силы, толкающей частицу в случайном направлении. Суммарная сила дает скорость возможного движения частицы до ближайшего столкновения. Далее рассчитываются времена всех парных столкновений и из них выбирается наименьшее. Заканчивается цикл МД перемещением частиц с постоянными скоростями в течение наименьшего времени.

Вследствие передемпфированности движения частиц их скорости после столкновения целиком определяются внешней силой, а не скоростями частиц до столкновения. Поэтому массив партнеров столкновений, характерный для стандартного

метода МД жестких сфер, в нашем случае не применяется. Если внешняя сила направлена так, что способствует соединению частиц в кластер, то после столкновения для каждой пары частиц скорости раскладываются на составляющие вдоль и поперек прямой, соединяющей их центры. Поперечные компоненты одинаковых частиц остаются неизменными, а продольные усредняются. Среднее арифметическое этих продольных компонент дает продольную компоненту общей скорости обеих частиц после столкновения.

Если время до столкновения частиц нулевое (частицы соприкасаются и не будут расходиться в разные стороны), то эти частицы заносятся в список нового кластера. Если кластер с одной из частиц уже существует, то другая частица присоединяется к нему. Если нулевым оказывается время столкновения с поверхностью зонда или подложки, то частица присоединяется к спискам, соответствующим пограничным объектам "зонд" и "подложка". Частица может принадлежать одновременно к пограничным объектам и к одному из кластеров. Если сила направлена так, что частица может покинуть существующий кластер, то она его покидает беспрепятственно. Поэтому списки кластеров обнуляются перед поиском будущих столкновений частиц. Если частица находится на зонде или на подложке, то у нее обнуляется нормальная составляющая ее скорости, направленная внутрь поверхности. То есть частица может либо покинуть поверхность граничного объекта, либо двигаться вдоль нее.

После нахождения скоростей всех частиц ищется новое минимальное время до следующего столкновения. Сначала массив времен столкновений всех частиц заполняется заведомо большой величиной. Времена столкновений рассчитываются только для частиц, не входящих в один и тот же кластер. Времена столкновения частицы с граничными объектами рассчитываются, только если частица не находится на их поверхностях (т. е. не входит в список соответствующего граничного объекта). После нахождения времен столкновений для всех частиц из них выбирается наименьшее время. Если это время равно нулю, то все процедуры, начиная с поиска кластеров, повторяются, чтобы учесть новые кластеры, появившиеся вследствие изменения скоростей частиц. Эти процедуры повторяются до тех пор, пока время до ближайшего столкновения не станет отличным от нуля. Далее проверяется, не превышает ли это время верхней границы, соответствующей продвижению частицы на расстояние более половины радиуса частицы. Наконец, в течение найденного времени все частицы перемещаются каждая со своей постоянной скоростью. После этого цикл МД возвращается к нахождению внешних сил, действующих на каждую из частиц.

Медленное диффузионное накопление наночастиц

Первая стадия сборки наночастиц в кластеры — диффузионная. В этой стадии можно выделить два этапа:

- обычная тепловая диффузия наночастиц;
- диффузия, ускоренная слабым диэлектрофорезом.

Это подготовительное движение наночастиц с периферии подложки в центр к эпицентру зонда (самая близкая к острию зонда точка на поверхности подложки) занимает порядка $10~{\rm Mc}$. Наночастица в растворе должна диффундировать на расстояние примерно $L_1=1~{\rm Mkm}$, прежде чем у нее появляется шанс попасть в ту окрестность эпицентра, где диэлектрофоретическая сила сравнивается с броуновской порядка $1~{\rm nH}$. После этого диффузия все ускоряется по мере приближения к эпицентру и заканчивается на удалении от эпицентра примерно $100~{\rm hm}$, где может перейти во вторую стадию сборки — быструю дрейфовую.

На рис. 2, а внизу показана характерная траектория движения частицы радиусом R = 5 нм вдоль поверхности подложки в конце самой медленной диффузионной стадии при максимальном напряжении $U_0 = 10$ В, радиусе зонда $R_0 = 10$ нм и при зазоре H = 10 нм по вертикали между поверхностями зонда и частицы. Пунктирным кружком показано начальное положение наночастицы, а сплошным — конечное. Все расстояния отсчитываются от эпицентра. Видно, что за 150 мкс частица приблизилась к эпицентру примерно на 50 нм, что соответствует характерному коэффициенту диффузии $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{c}$. Из верхнего графика видно, что потенциал наночастицы U (пунктирная линия) имеет характерное малое значение 2 мВ из-за близости к заземленной подложке и слабо растет по мере приближения к эпицентру. Величина F_x — составляющая силы по оси х (сплошная линия) хаотически зависит от времени и принимает значения в характерном диапазоне от -1 до 1 пН. При сближении с эпицентром

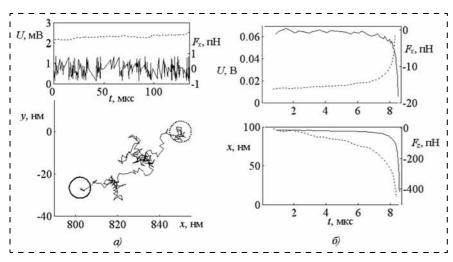


Рис. 2. Диффузионная и дрейфовая стадии сборки наночастиц

в ходе дальнейшей диффузии диэлектрофоретическая сила растет, и хаотическое диффузионное движение постепенно превращается в дрейфовое, направленное к эпицентру. Максимальная длительность T_1 процесса медленного накопления определяется чисто диффузионной стадией и равна примерно $T_1 = L_1{}^2/D = 50$ мс, что дает минимальную скорость накопления $V_1 = L_1/T_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ м/с.

При напряжении $U_0=10~{\rm B}$ и зазоре $H=10~{\rm Hm}$ на расстоянии от эпицентра $100~{\rm hm}$ сила притяжения к подложке велика ($F_z\approx-1000~{\rm nH}$), а притяжение к эпицентру вдоль поверхности заметно меньше ($F_x\approx-100~{\rm nH}$). Поэтому частица в этих условиях не двигается к эпицентру по поверхности подложки, а прилипает к ней в конце диффузионной стадии, как только добирается до окрестности $100~{\rm hm}$. Чтобы частицы продолжали движение к эпицентру и накопились около него для последующей сборки, надо уменьшать напряжение U_0 на зонде.

На рис. 2, δ показано, к чему приводит уменьшение U_0 до 1 В. Потенциал наночастицы U (пунктирная линия) по мере приближения к эпицентру возрастает от 10 до 60 мВ. Видно, что сила прилипания F_z уже достаточно слаба, чтобы не привязывать наночастицу к подложке (сплошная линия F_z не опускается ниже -100 пН). При этом притяжение наночастицы в сторону эпицентра (сплошная линия F_x) все еще достаточно сильно по сравнению с броуновским 1 пН, чтобы частица могла постепенно дрейфовать к эпицентру вдоль поверхности подложки. Таким образом, медленная накопительная стадия может перейти в быструю сборочную.

Быстрая дрейфовая сборка наночастиц

Вторая стадия сборки наночастиц в кластеры — дрейфовая. Это быстрое (порядка десятка микросекунд) соединение наночастиц в кластеры около

эпицентра зонда. В этой стадии можно выделить два этапа:

- дрейфовое ускоренное сближение частиц до столкновения с образованием временного кластера на поверхности подложки в окрестности зонда;
- импульсное повышение напряжения выше порогового значения примерно на 4—5 В, вызывающее после окончания импульса либо скрепление частиц между собой в кластере и/или с подложкой, либо развал кластера.

После развала кластера процесс может остаться локализованным на поверхности, но может начаться и

новая стадия роста наноструктур — объемная. В поверхностном процессе частицы разбегаются и диффундируют вдоль поверхности подложки, отталкиваясь взаимным диэлектрофорезом. В новой объемной стадии частицы дрейфуют в сильно неоднородном поле от поверхности подложки вверх по направлению к зонду. В этом случае на острие зонда и на всех кластерах, прикрепленных к поверхности, могут расти разнообразные наноструктуры (большие кластеры в виде комков наночастиц; нанонити в виде цепочек из наночастиц; жгуты, сети и ветвистые "деревья" из нанонитей и т. п.). В этой работе исследовались только первые поверхностные стадии сборки наночастиц.

Первая стадия быстрой сборки проводится при пониженном напряжении U_0 около 1 В. На рис. 2, δ видно, что эта стадия начинается с расстояния до эпицентра x около $L_2 = 100$ нм и занимает около 10 мкс, т. е. на три порядка меньше, чем стадия накопления. Нижняя пунктирная кривая x(t) показывает, что первую треть пути до эпицентра наночастица проходит приблизительно с постоянной скоростью $V_2 = 4$ мм/с и тратит на нее 7 мкс из общих 9 мкс. Эта скорость соответствует тянущей к эпицентру силе около 1 пН и дает оценку переходного времени между стадиями медленного накопления (индекс 1) и быстрой сборки (индекс 2) $T_{12}=(L_1-L_2)/V_2=0,2$ мс. Остальные 2/3 пути до эпицентра наночастица преодолевает с быстро растущим ускорением менее чем за 2 мкс, что дает максимальную скорость первой стадии быстрой сборки $V_{2\text{max}} = 3$ см/с.

Эта максимальная скорость сборки на практике может достигаться, если на удалении 100 нм от эпицентра с самого начала диэлектрофореза уже находится достаточное число частиц. Для этого начальную поверхностную концентрацию N_s наночастиц надо увеличить на два порядка по сравнению с обычным значением $N_s = 10^{12} \text{ 1/m}^2$. Этого можно достигнуть, если сначала добавить каплю обычного коллоидного раствора, а затем высушить его, чтобы все наночастицы высадились на поверхность. Преимущество такого бездиффузионного способа накопления — возможность проводить первую стадию быстрой сборки при напряжениях,

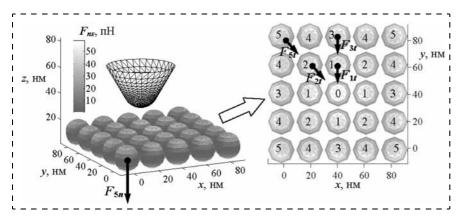


Рис. 3. Связывание наночастиц в кластер

больших 1 В. Так можно приблизить первую стадию ко второй, когда импульсное напряжение скрепляет накопленные наночастицы в кластер нужного размера. Например, при напряжении 4 В с расстояния 50 нм первая стадия быстрой сборки занимает три десятка наносекунд, т. е. ускоряется в сотни раз.

В связи с этим интересны разные способы получения высоких концентраций на расстоянии 100 нм от эпицентра без прохождения медленной накопительной стадии. Например, можно изготовить не металлические, а углеродные наночастицы с помощью самого острия механическим измельчением углеродной подложки сканированием в области 100 нм с одновременным углублением в подложку, как описано в работе [13].

Чтобы избежать развития конкурирующего процесса — локального электрохимического окисления (см. например, [4, р. 95]) — проводящие частицы не должны окисляться. Кроме благородных металлов для водного диэлектрофореза удобен и углерод благодаря летучести его оксида. Пригодность углеродных наночастиц для рассматриваемого процесса сборки подтверждается успешным диэлектрофорезом углеродных нанотрубок в воде.

Но для изготовления углеродных наночастиц с помощью механического сканирования зондом, погруженным в подложку, не годится острие радиусом 10 нм, так как оно быстро деформируется. Поэтому надо исследовать возможность диэлектрофоретической сборки с участием зондов большого радиуса порядка 100 нм, выдерживающих большие касательные усилия при измельчении подложки в ходе сканирования.

На рис. 3 показан второй этап быстрой дрейфовой стадии сборки. Накопленные вокруг эпицентра наночастицы образуют "ковер", часть которого может превратиться в прочный кластер после приложения импульсного напряжения к зонду. Стрелками показаны диэлектрофоретические силы, действующие по нормали к подложке (F с индексом n) и вдоль поверхности подложки по направлению к эпицентру (F с индексом f). Оттенками серого цвета показано распределение нормальной

компоненты F_{ns} диэлектрофоретической силы по поверхности наночастиц, разбитых на треугольные граничные элементы. Ее максимальное значение на элементе равно примерно 50 пН. Наночастица в эпицентре обозначена номером 0. Остальные частицы пронумерованы в соответствии с близостью к эпицентру — соседи 1-го, 2-го и т. д. слоев до 5-го включительно. Например, на угловую частицу действует сила F_{5n} поперек поверхности подложки и F_{5t} вдоль поверхности

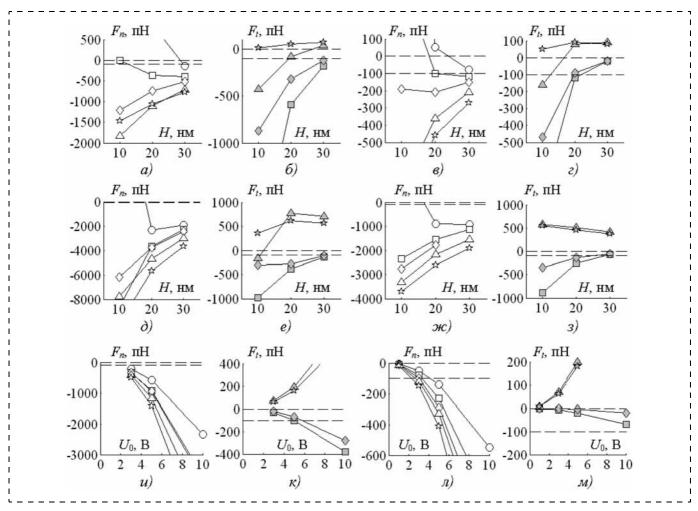


Рис. 4. Силы связи наночастиц в кластере

по направлению к эпицентру. Если F_{5n} (и/или F_{5f}) < < -100 пH, то угловая частица прочно связана с подложкой (и/или соседями по направлению к эпицентру), аналогичное положение и с другими частицами. Предполагается, что если образовалась такая связь, то она с высокой вероятностью сохранится и после исчезновения диэлектрофоретической силы, т. е. после окончания импульса напряжения на зонде.

Соединение наночастиц в кластер

На рис. 4 по оси ординат на графиках с белыми символами отложены силы связи с подложкой F_n (в пН), а на графиках с серыми символами — силы связи с соседями F_t (в пН) при разных значениях зазора H и напряжения U_0 . Символ круг отмечает 0-ю частицу, квадрат — 1-ю, ромб — 2-ю, треугольник — 3-ю и звездочка — 5-ю. На каждом графике штриховыми линиями отмечена полоса критических значений силы от 0 до —100 пН. Если точка находится внутри этой полосы, то связь неустойчива, и кластер с высокой вероятностью распадется после окончания импульса напряжения. Длительность импульса должна быть менее 10 мс, чтобы избе-

жать электрогидродинамических потоков вроде электроосмотического.

Для зонда с $R_0 = 10$ нм при максимальном напряжении $U_0 = 10$ В прочный кластер на поверхности подложки из наночастиц с R = 10 нм собирается только при H = 30 нм (рис. 4, a). Кластер состоит из центральной частицы и ее первых соседей, так как связь со вторыми соседями (рис. 4, б) слаба (серые символы располагаются на границе полосы от 0 до -100 π H), а следующие соседи сильно отталкиваются от них (серые треугольник и звездочка выше нулевой линии). При этом связь с первыми соседями незначительно превышает порог 100 пН. Диаметр образующегося кластера около 60 нм. Для наночастиц с R = 5 нм напряжение $U_0 = 10$ В слишком велико для прочного сцепления центральной частицы с подложкой при любых зазорах (рис. 4, в). Ближайшие соседи своим притяжением при зазоре H = 20 нм способствуют созданию малого кластера диаметром около 30 нм (рис. 4, г), но удержится ли он на поверхности, трудно сказать.

Переход к зонду большого радиуса $R_0 = 100$ нм (рис. 4, ∂ —3) резко усиливает как притяжение, так и отталкивание. Для наночастиц с R = 10 нм мини-

мальный кластер диаметром 60 нм, состоящий из центральной частицы и ее ближайших соседей, уверенно образуется при зазоре H=20 нм (рис. 4, $\partial-e$). Переходя к малым частицам с R=10 нм при том же зазоре, уверенно получаем малый кластер диаметром около 30 нм (рис. 4, $\mathcal{W}-3$), хотя запас по притяжению соседей уменьшается (рис. 4, 3).

Таким образом, большой радиус зонда $R_0=100$ нм дает выигрыш не только в механической прочности, но и в минимальном размере кластера, получаемого при диэлектрофоретической сборке. Немалую роль играет и практическая легкость изготовления зондов с острием $R_0=100$ нм по сравнению с $R_0=10$ нм. Увеличение радиуса зонда меняет процедуру начального диффузионного накопления наночастиц в окрестности эпицентра. Для $R_0=100$ нм напряжение 1 В, применяемое для ускорения диффузии при $R_0=10$ нм, оказывается слишком большим. На расстоянии 100 нм притяжение к подложке уже достигает порога связи 100 пН. Поэтому для начального накопления приходится увеличить зазор H с 10 до 50 нм.

На рис. 4, u—m видно, как пороговое напряжение сборки меняется с радиусом частиц при зазоре H = 20 нм и R_0 = 100 нм, когда уверенно получаются минимальные кластеры. Для наночастиц с R = 10 нм, начиная с напряжения около U_0 = 7 В, уверенно образуется средний кластер диаметром 80 нм. При этом сильно притягиваются к подложке все частицы (рис. 4, u), а к центру — первые и вторые соседи (рис. 4, κ). Понижая напряжение до U_0 = 5 В, уменьшаем диаметр кластера до 60 нм, так как уменьшается связь вторых соседей. При уменьшении напряжения до U_0 = 3 В ослабляется связь и первых соседей. При этом все частицы с хорошим запасом по прочности остаются связанными с подложкой.

Качественно эти результаты объясняют получение прочно связанных кластеров размером около 20 нм из углеродных фрагментов, полученных измельчением углеродной подложки сканирующим зондом большого радиуса [13]. Хотя в работе [13] на поверхность не добавлялась вода специально, водные слои толщиной в десятки нанометров могут образоваться вокруг острия зонда путем капиллярной адсорбции из обычной лабораторной атмосферы. Например, в [14] сообщается, что характерная толщина слоя воды, покрывающего кремниевую подложку с естественным оксидом при комнатных условиях и обычной влажности 55 %, составляет 10 нм. Роль диэлектрического гидрофобного покрытия толщиной 1 нм в условиях, приведенных в работе [13], могли играть органические загрязнения, присутствующие в поверхностных водных слоях при обычных лабораторных ус-

Обнаруженная зависимость размеров кластера от напряжения открывает возможность управлять

по отдельности соседними наночастицами в кластере с помощью диэлектрофореза. Если сила недостаточна для сцепления, то после окончания импульса напряжения кластер распадется на отдельные частицы или целиком оторвется от подложки — так можно управлять размером собираемых наноструктур и их подвижностью для последующей сборки. Управляемость отдельными наночастицами в кластере увеличивается при переходе к наночастицам с R=5 нм. Напряжением U_0 в диапазоне от 1 до 5 В можно регулировать связь соседей с подложкой (рис. 4, n), а в диапазоне от 4 до 10 В — их связь между собой (рис. 4, n).

Выводы

Диэлектрофоретическая сборка кластера из проводящих наночастиц размером около 10 нм на поверхности проводящей подложки в жидкости происходит в две стадии: медленное (за десятки миллисекунд) диффузионное накопление наночастиц в окрестности эпицентра зонда и быстрое (за десяток микросекунд) соединение наночастиц в кластеры около эпицентра. Первая медленная стадия состоит из двух этапов: диффузия наночастиц на расстояние порядка 1 мкм и диффузия, ускоренная слабым диэлектрофорезом при напряжении на зонде порядка 1 В. Вторая быстрая стадия сборки также состоит из двух этапов: дрейфовое ускоренное сближение наночастиц до образования слоя в окрестности эпицентра и скрепление наночастиц в кластер при напряжении выше порогового (примерно 5 В). При этом зонды с большим радиусом острия 100 нм имеют следующие преимущества над острыми зондами с радиусом 10 нм:

- минимальный размер устойчивого кластера понижается до 30 нм;
- напряжением около порогового значения можно регулировать связь соседних наночастиц в кластере отдельно от их связи с подложкой;
- повышенная прочность зонда позволяет механически воздействовать им на подложку и наночастицы;
- легко изготавливать зонды и поддерживать их в рабочем состоянии. Расчеты качественно согласуются с экспериментами по зондовой сборке углеродных кластеров.

Список литературы

- 1. **Brown K. A., Westervelt R. M.** Triaxial Atomic Force Microscope Contact-Free Tweezers for Nanoassembly // Nanotechnology, 2009. V. 20. N 38. 13 p.
- 2. **Mastrangeli M., Abbasi S., Varel C. et al.** Self-assembly from milli- to nanoscales: methods and applications // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2009. V. 19. 37 p.
- 3. **Morgan H., Green N. G.** AC Electrokinetics: Colloids and nanoparticles. Baldock, England: Research Studies Press. 2003. 324 p.
- 4. **Tseng A. A., ed.** Tip-Based Nanofabrication: Fundamentals and Applications. New York: Springer. 2011. 466 p.

5. **Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Горшков К. В., Данькин Д. А.** Использование метода диэлектрофореза при формировании интегральных структур на основе углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 2. С. 10—13.

6. **Bhatt K. H., Velev O. D.** Control and Modeling of the Dielectrophoretic Assembly of On-Chip Nanoparticle Wires //

Langmuir. 2004. V. 20. P. 467-476.

7. Mastrangeli M., Abbasi S., Varel C. et al. Self-assembly from milli- to nanoscales: methods and applications // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2009. V. 19. 37 p. 8. Darwich S., Mougin K., Rao A. et al. Manipulation of

8. **Darwich S., Mougin K., Rao A. et al.** Manipulation of Gold Colloidal Nanoparticles with Atomic Force Microscopy in Dynamic Mode: Influence of Particle—Substrate Chemistry and Morphology, and of Operating Conditions // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2011. V. 2. P. 85—98.

9. Ranjan N., Mertig M., Cuniberti G., Pompe W. Dielectrophoretic Growth of Metallic Nanowires and

Microwires: Theory and Experiments // Langmuir. 2010. V. 26. N 1. P. 552—559.

10. **Мальшев К. В.** Наночастицы в сканирующем туннельном микроскопе // Приборы 2011 N. 6. С. 1—7

ном микроскопе // Приборы. 2011. N 6. C. 1—7.
11. **Rosales C., Lim K. M.** Numerical Comparison between Maxwell Stress Method and Equivalent Multipole Approach for Calculation of the Dielectrophoretic Force in Single-Cell Traps // Electrophoresis 2005. V. 26. P. 2057—2065.

Electrophoresis. 2005. V. 26. P. 2057—2065.
12. **Allen M. P., Tildesley D. J.** Computer simulation of liquids. New York: Oxford University Press. 1987. 385 p.

13. **Мальшев К. В.** Измерение параметров процесса наносборки квантовых нитей из наночастиц в неоднородном электрическом поле // Измерительная техника. 2005. № 10. С. 27—29.

14. **Kim B. I., Bonander J. R., Rasmussen J. A.** Simultaneous Measurement of Normal and Friction Forces Using a Cantilever-Based Optical Interfacial Force Microscope // Review of Scientific Instruments. 2011. V. 82. 5p.

УДК 53.087

А. С. Ерофеев¹, аспирант,

e-mail: erofeev@polly.phys.msu.ru,

Д. А. Зотов¹, студент,

И. В. Яминский¹, д-р физ.-мат. наук, проф.,

Г. А. Киселев², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва

НАНОВЗВЕШИВАНИЕ И НАНОМЕРА

Поступила в редакцию 05.09.2011

Кантилевер, применяемый в атомно-силовой микроскопии, можно использовать в качестве измерительного элемента при определении массы наночастицы. Такое измерение массы основано на регистрации резонансной частоты кантилевера и обладает в зависимости от используемого резонатора чувствительностью в диапазоне от 1 до 10⁻²¹ г. На данный момент нет соответствующего метрологического обеспечения для поверки приборов с такой высокой чувствительностью. Предлагаются мера массой 0,17 нг и методика калибровки измерителя массы на основе кантилеверных весов.

Ключевые слова: кантилевер, взвешивание наночастиц, мера массы

Введение

Масса — это одна из информативных характеристик материального объекта, однако вопрос экспериментального измерения массы наночастиц не решен в достаточной для практических задач степени. К устоявшимся методам с чувствительностью определения массы не хуже 1 нг, не требующим дополнительной градуировки, можно отнести только кварцевое микровзвешивание. Но этот метод имеет ряд недостатков. Согласно данным от одного из ведущих производителей, точность измерения кварцевых микровесов не превышает 0,1 нг [1]. Масса объектов определяется по из-

менению резонансной частоты кварцевой пластины микровесов, свойства которой во многом обусловливают предел достигаемой чувствительности.

В качестве альтернативного микрорезонатора может быть использован АСМ-кантилевер. Он представляет собой кремниевую микроконсоль, закрепленную с одного конца, длина которой 50...400 мкм, ширина 30...40 мкм, а толщина — 1...5 мкм. Благодаря своим малым размерам кантилевер имеет резонансную частоту в диапазоне 5...500 кГц и высокую механическую добротность 100...1000 [2]. Если на кантилевер осаждается микроили наночастица, то происходит изменение резонансной частоты собственных колебаний кантилевера.

С использованием АСМ-кантилевера были определены массы суперпарамагнитных моноразмерных композитных частиц DynabeadsR [3]. С помощью кантилеверного сенсора массы были взвешены одиночные клетки: раковая клетка НеLa и бактериальная клетка E. coli [4—5]. Ранее было показано, что при использовании кантилевера нанометрового размера по изменению его резонансной частоты можно фиксировать присоединенную массу с чувствительностью до одного аттограмма (10^{-18} г) [6]. При использовании углеродной нанотрубки в качестве кантилевера экспериментаторам удалось создать сенсор с чувствительностью не хуже 10^{-21} г. [7]. За счет своих наноразмеров и упругих свойств нанотрубка обладает непревзойденными резонансными свойствами, которые позволяют детектировать одиночные атомы золота. На данный момент трудно привести хотя бы один пример детектора массы, обладающего такой высокой чувствительностью.

Для того чтобы измерения можно было считать достоверными, необходимо провести предварительную проверку прибора, а на данный момент не существует сертифицированных мер массы порядка нанограмм и меньше. Ниже будет предложена альтернативная методика для калибровки высокочувствительных сенсоров массы.

Формула для определения массы с помощью ACM-кантилевера

Для описания колебаний АСМ-кантилевера можно применять модель физического маятника и определять присоединенную массу по соответствующей формуле с некоторыми поправкам. В зависимости от использованной модели и допущений ранее были получены формулы, связывающие резонансную частоту кантилевера с присоединенной массой, с различными коэффициентами:

$$M = \frac{k}{4\pi^2} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2} \right) [8];$$

$$M = \frac{k}{4\pi^2} n \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2} \right) [9];$$

$$M = \frac{C_1^2}{4\pi^2} \frac{k}{3} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2} \right) [10];$$

$$M = \frac{k}{0.72\pi^2} \left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v_0^2} \right) [11],$$

где M — присоединенная масса на кантилевере; k — коэффициент жесткости кантилевера; v_0 — резонансная частота кантилевера без присоединенной массы; v — резонансная частота кантилевера с присоединенной массой; n — геометрический параметр, для прямоугольного кантилевера он равен 0.24, $C_1 \approx 1.875$ — первый положительный корень уравнения $1 + \cos C_n \operatorname{ch} C_n = 0$.

Видно, что в зависимости от сделанных модельных предположений и способа расчета формула для присоединенной массы может существенно меняться. Для случая с присоединенной массой, расположенной на самом конце кантилевера, предпочтительной является (1), как наиболее подробно обоснованная. Данное предпочтение будет подтверждено ниже экспериментальным путем.

Система определения собственных частот колебаний кантилевера

Собственные частоты колебаний кантилевера могут быть зафиксированы с помощью схемы, использованной в атомно-силовой микроскопии. В этой схеме колебания кантилевера возбуждаются

внешним образом с помощью генератора, который задает частоту колебаний от 1 Гц до 1 МГц с дискретом 0,1 Гц. Возбужденные колебания кантилевера фиксируется с помощью лазерно-оптической системы следующим образом: на отражательную поверхность кантилевера (поверхность, которая, как правило, покрыта золотом) направляется луч лазера, который отражается на фотодетектор, фиксирующий колебания кантилевера. Амплитуда колебания определяется с помощью RMS-платы (среднеквадратичный детектор переменного тока). Таким образом, строится график АЧХ кантилевера, по которой определяется его резонансная частота.

Выбор резонатора

Выбор резонатора кантилеверного сенсора массы, т. е. кантилевера, во многом определяет чувствительность и точность измерений. Чтобы повысить чувствительность системы, необходимо использовать кантилевер малых размеров [2]. Но уменьшение размеров кантилевера может ухудшать точность измерений. Это объясняется тем, что определяемое изменение резонансной частоты кантилевера прямо пропорционально зависит от расположения объекта, масса которого определяется на кантилевере [12]:

$$\Delta f = 0.279 m_{eff} \sqrt{EI/l^3 m_0^3} .$$

Здесь Δf — изменение резонансной частоты кантилевера, $m_{eff} = m(x/l)$, где m — присоединенная масса; x — место расположения адсорбированного объекта; l — длина кантилевера; E — модуль Юнга; I — момент инерции кантилевера; m_0 — начальная масса кантилевера

Таким образом, с уменьшением размеров кантилевера увеличивается дисперсия относительного положения присоединенной массы на поверхности кантилевера, что приводит к понижению точности измерений.

Из этих соображений в качестве резонатора был выбран коммерческий резонансный кремниевый двухсторонний кантилевер NSG11, покрытый золотом. Характеристики его консолей *А* и *В*, предоставляемые производителем, приведены в табл. 1.

Изменение резонансной частоты детектируется с помощью схемы, описанной в предыдущем разделе. Точность ее определения ограничивается разрешимостью пика AЧX кантилевера. Для построения AЧX колебаний кантилевера использовался

Таблица 1

Параметры кантилевера NSG11

Сторона,	Длина,	Ширина,	T	олщина, мі	KM	Резона	нсная часто	ота, кГц	Коэффиц	иент жестк	сости, Н/м
MKM	MKM	MKM	Мин.	Тип.	Макс.	Мин.	Тип.	Макс.	Мин.	Тип.	Макс.
A B	100 130	35 35	1,7 1,7	2,0 2,0	2,3 2,3	190 115	255 150	325 190	5,5 2,5	11,5 5,5	22,5 10

атомно-силовой микроскоп Фемтоскан производства ЗАО "ЦПТ" (РФ). Чувствительность такого кантилеверного сенсора, как было показано ранее, составляет 10^{-2} нг [13].

Калибровка кантилеверного сенсора массы

Кантилеверные сенсоры массы являются новыми средствами измерения массы. Для проведения достоверных измерений с использованием правильной расчетной формулы необходимо проводить предварительную калибровку кантилеверных сенсоров массы. Как было указано ранее, на данный момент практически нет прямых методов измерения массы с точностью не хуже 1 нг. В свою очередь, кантилеверные сенсоры массы благодаря механическим свойствам кантилевера позволяют достигать более высокой чувствительности по массе (менее 0,01 нг). На данный момент нет соответствующего стандартного метрологического обеспечения, т. е. сертифицированной меры массы порядка 1 нг и меньше. Поэтому для калибровки по массе кантилеверного сенсора мы предлагаем использовать полистирольные сферы регулярного размера, которые используются, например, для фагоцитоза. Для калибровки системы были использованы полистирольные сферы фирмы Merck размером 9.08 ± 0.11 мкм по данным от производителя. Полистирол — достаточно легкий материал (плотность равна 1060 кг/м^3), что позволяет сферическим частицам, выполненным из него, при достаточно больших размерах иметь массу менее 1 нг. Если рассчитывать массу частиц из соображений определения объема, то дисперсия по размеру частиц может сильно влиять на разброс по массе. Поэтому были проведены дополнительные исследования размера и формы полистирольных сферических частиц. Измерения проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа. На электронном изображении видно, что частицы имеют регулярный размер и форму. Размер частиц составляет 7.0 ± 0.1 мкм (рис. 1). Отличие данных, приведенных производителем, от полученных экспериментальным путем, можно объяснить тем, что полистирольные частицы подаются в виде жидкой взвеси. Производитель, как правило, определяет размер частиц в жидкости методом динамического рассеяния, в результате размер частиц оказывается завышенным. Поэтому правильными будем считать данные, полученные на электронном микроскопе. Считая материал сфер однородным, используя формулу $m = \frac{3}{4} \pi r^3 \rho$ (r — радиус, ρ — плотность), можно

легко получить массу одной сферы 0.17 ± 0.01 нг. Данные полистирольные сферы имеют достаточный размер, для того чтобы их можно было легко видеть

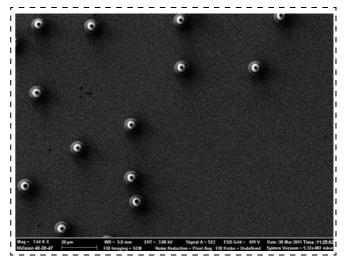


Рис. 1. Электронное изображение полистирольных частиц. Размер частиц $7,0\pm0,1$ мкм. Изображение было получено Лясковским В. Л.

в оптическом микроскопе, что позволяет легко прикреплять их к концу кантилевера.

До измерения присоединенной массы полистирольных сфер проводилось измерение резонансной частоты кантилевера с клеем, нанесенным на конец кантилевера, что соответствует кривой 1 на графике, приведенном на рис. 2.

Полистирольные сферы прикреплялись к подвижному концу кантилевера с помощью прецизионной подвижки, способной перемещаться по трем координатам и совершать вращательные движения, что позволяет подводить кантилевер свободным концом к частицам. Визуальное наблюдение осуществлялось с помощью оптического микроскопа ЛОМО с 9-кратным оптическим увеличением, совмещенного с КМОП-матрицей DCM 500 Webbers. Схематическое изображение установки приведено на рис. 3.

На рис. 4 показана процедура прикрепления полистирольных сфер на конец кантилевера. На изображении А окружностями отмечены сферы,

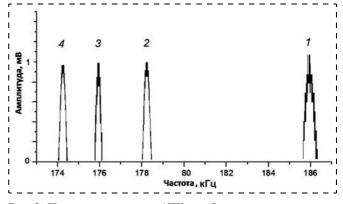


Рис. 2. Нормированные пики АЧХ колебаний кантилевера: 1 — кантилевер с клеем, нанесенным на его конец, 2 кантилевер с тремя сферами, 3 — кантилевер с четырьмя сферами, 4 — кантилевер с пятью сферами

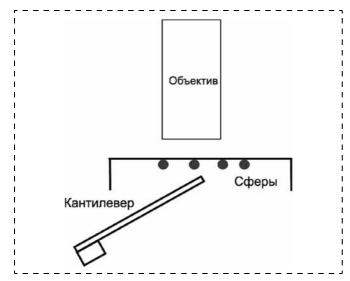


Рис. 3. Схематическое изображение установки для прикрепления сфер к кантилеверу

расположенные на чаше Петри, которые будут прикреплены к кантилеверу. Под чашей Петри вне фокуса расположен приближающийся кантилевер. На изображении В видно, что отмеченных сфер на чашке Петри нет, т. е. в процессе прикрепления на кантилевере осталось три полистирольные сферы. После этого проводилось измерение АЧХ колебаний кантилевера (см. рис. 2, кривая 2), по пику которой определялось изменение резонансной частоты. Данная прикрепленная масса соответствует изменению резонансной частоты на 7,6 кГц, что в пересчете на массу с помощью формулы (1) составляет 0,64 нг, т. е. масса одной сферы равна 0,21 нг.

В следующем эксперименте для большей наглядности проводилось прикрепление одной полистирольной сферы к концу кантилевера. Процесс прикрепления показан на изображениях С—D (рис. 4). В результате на конце кантилевера осталось ровно одна сфера. По пику АЧХ 3 (см. рис. 2), который соответствует кантилеверу с прикрепленными тремя сферами, было определено изменение резонансной частоты на 2,4 кГц, что в пересчете на массу с помощью формулы (1) составляет 0,22 нг.

Следующий эксперимент проводился аналогично предыдущему (изображение Е-F, рис. 4). В результате присоединения еще одной сферы изменение частоты составило 1,8 кГц, что соответствует присоединенной массе в 0,17 нг. Данное значение измеренной массы одной полистирольной сферы полностью соответствует расчетному значению.

В табл. 2 приведены результаты взвешивания. Некоторое отклонение по массе от расчетного значения может быть объяснено дисперсией положения частиц на кантилевере. Среднее значение измеренной массы составляет 0.20 ± 0.03 нг, что совпадает с расчетным значением в пределах погрешности.

На рис. 5 приведен график зависимости присоединенной массы от резонансной частоты канти-

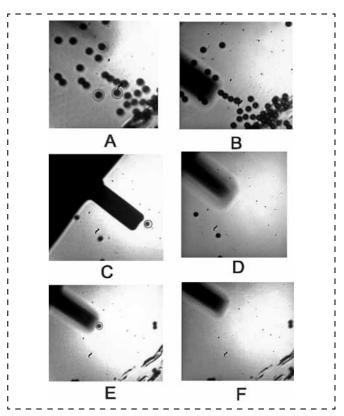


Рис. 4. Процесс прикрепления трех полистирольных сфер к кантилеверу (А, В); прикрепления по одной сфере (С-D и Е-F). Окружностями отмечены прикрепляемые сферы

левера. Так как резонансная частота значительно превышает ее изменение, то зависимость значения присоединенной массы от резонансной частоты кантилевера можно аппроксимировать прямой. Таким образом, мы получаем калибровочную прямую для измерения массы с помощью кантилеверного сенсора массы.

Результаты измерений

 v_2 , к Γ ц k, H/MM, нг Присоединенная масса 185.9 10 0.64 178.3 178,3 175,9 0,22 10 175,9 174,1 10 0,17

Таблица 2

1.2 눞 Z. Присоединенная масса 0.8 0.6 0.4 0.2 Изменение резонансной частоты F, кГц

Рис. 5. Калибровочная прямая

3 сферы

1 сфера

1 сфера

Заключение

Кантилеверные сенсоры массы являются перспективными современными средствами измерения массы с непревзойденной чувствительностью. В статье предложена мера массы и методика калибровки данного средства измерения. В процессе калибровки была измерена масса полистирольных сфер, которая совпала с расчетной в пределах погрешности 0.17 ± 0.01 нг. На основе проведенных экспериментов была построена калибровочная прямая для измерения присоединенной массы с помощью наномеханической кантилеверной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 14.740.11.0453).

Список литературы

- 1. **http://www.qsense.com** сайт производителя кварцевых микровесов.
- 2. **Newell W. E.** Miniaturization of Tuning Forks // Science 1968. Vol. 161. P. 1320.

- 3. **Dohn S., Schmid S., Amiot F. et al.** Position and mass determination of multiple particles using cantilever based mass sensor // Applied Physics Letters 2010. Vol. 97. P. 044103.
- 4. **Park K.**, **Jang J.**, **Irimia D. et al.** Living cantilever arrays for characterization of mass of single live cells in fluids // Lab on a Chip. 2008. Vol. 8. N 7. P. 1034.
- 5. Ilic B., Czaplewski D., Zalatudinov M. et al. Single cell detection with micromechanical oscillators // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. Vol. 19. N 6. P. 2825.
- 6. **Li M., Tang H. X., Roukes M. L.** Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications // Nature Nanotechnology. 2007. Vol. 2. P. 114.
- 7. Jenesen K., Kwanpyo Kim, Zettl A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor // Nature nanotechnology. 2008. Vol. 3. P 533.
- 8. **Berger R., Gerber Ch., Gimzewski J. K.** et al. Thermal analysis using a micromechanical calorimeter // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 40.
- 1996. Vol. 69. P. 40.
 9. Y. Chen, T. Thundant, E. A. Wachter et al. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance-frequency of microcantilevers // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 3618.
 10. Braun T., Barwich V., Ghatkesar M. K. et al.
- 10. **Braun T., Barwich V., Ghatkesar M. K.** et al. Micromechanical mass sensors for biomolecular detection in a physiological environment // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 72. P. 031907
- 11. Lang H. P., Berger R., Battiston F. et al. A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors // Appl. Phys. A, 1998. Vol. 66. P. S61. 12. Ерофеев А. С., Яминский И. В. Определение массы по-
- 12. **Ерофеев А. С., Яминский И. В.** Определение массы полимерных пленок с помощью АСМ кантилевера // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2011. N. 3. C. 70.

Конструирование и моделирование **МНСТ**

УДК 535.371 + 541.18

- Е. П. Гребенников, д-р техн. наук, ст. науч. сотр.,
- Г. Е. Адамов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
- Н. О. Порошин, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
- В. Р. Курбангалеев, аспирант, инженер-технолог 1 кат.,
- Ю. С. Орлов, инженер-технолог 1 кат.,
- П. Б. Малышев, аспирант, инженер-технолог 1 кат.,
- П. С. Шмелин, аспирант, инженер-технолог 1 кат.,
- ОАО ЦНИТИ "Техномаш", г. Москва,
- e-mail: ntc_technology@socket.ru

КОНСТРУКТИВНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ 3D-СТРУКТУР ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Поступила в редакцию 07.09.2011

Рассматриваются технические решения и данные исследования функциональных характеристик перспективных 3D оптических многослойных флуоресцентных носителей информации. Приведена оценка геометрических параметров области параллельного считывания данных с учетом анализа вероятности ошибки, а также определены пути совершенствования рассматриваемого устройства.

Ключевые слова: многослойный флуоресцентный носитель информации, двухфотонная запись, параллельное считывание, дифракционная решетка, планарный волновод

Введение

Одной из проблем в области развития информационных систем является разработка оптической памяти, обеспечивающей высокое быстродействие и информационную емкость. В настоящее время широкое применение нашли разного типа оптические диски для архивного хранения информации: CD-ROM — запись информации в студии и ее многократное считывание; WORM (Write Once, Read Many) — однократная запись, дозапись и многократное считывание, а также реверсивные оптические диски типа WMRM (write many, read many) — многократная запись и перезапись оптической информации, многократное считывание информации. Все указанные типы оптических носителей информации, использующиеся в настоящее время, по объему сохраняемой информации практически достигли своего физического предела.

На фоне непрерывного совершенствования электронной базы (рост производительности компьютера происходит по экспоненциальному закону практически за год производительность возрастает в 1,2—1,5 раза), можно утверждать, что развитие оптических устройств долговременного хранения информации отстает. Емкость стандартного CD-ROM остановилась на отметке 700 Мбайт. Пришедшие на смену CD-ROM, хотя так и не вытеснившие их окончательно, DVD-диски имеют объем 4,7 Гбайт. Blu-ray Disc, BD— формат оптического носителя, используемый для записи с повышенной плотностью и хранения цифровых данных, включая видео высокой четкости. Однослойный диск Blu-ray (BD) обеспечивает хранение 25 Гбайт данных, двухслойный диск — 50 Гбайт, трехслойный диск — 100 Гбайт, четырехслойный диск — 128 Гбайт [1].

В применяемых носителях (CD, DVD, Blu-Ray дисках) запись-стирание информации осуществляются за счет изменения локальных оптических свойств среды при фазовом переходе вещества в результате локального нагрева. Очевидно, что построение действительно трехмерного многослойного оптического диска на тепловом фазовом переходе невозможно ввиду поглощения оптического излучения в вышележащих слоях.

Решением данной проблемы является использование иных физических принципов, в частности, обусловленных фотоиндуцированным изменением (обратимым и необратимым) оптических свойств (преломления, спектров поглощения, пропускания, флуоресценции) ряда соединений под воздействием света с определенной длиной волны. При этом могут быть реализованы двухфотонные механизмы записи информации. В этом случае изменение оптических свойств материала происходит только при достижении определенной пороговой плотности мощности излучения, при меньших

плотностях свет проходит через фоточувствительный материал без изменения его свойств. Таким образом, обеспечивается возможность многократного увеличения числа функциональных слоев и информационной емкости устройств оптической памяти.

В настоящее время в результате проведенных исследований за рубежом [2] и в России показано, что решение задачи совершенствования запоминающих устройств возможно путем создания трехмерной (3D) многослойной (более 10 слоев) оптической памяти, за счет использования двухфотонного метода записи и флуоресцентного считывания

данных. В представленной работе рассматриваются носители типа WORM, с возможностью использования однофотонных методов параллельного считывания массивов данных.

Базовые процессы записи и считывания в 3D многослойных оптических носителях информации

Базовые процессы предлагается реализовать в функциональных материалах, выполненных в виде многослойной волноводной структуры, с чередующимися полимерными и фоточувствительными функциональными слоями (рис. $1, \delta$). В состав центрального волноводного слоя входит соединение класса хромонов [3], которое в исходном состоянии (форма А) не поглощает в видимой области спектра и поглощает в УФ диапазоне (<350 нм). Воздействие на длине волны в этой области необратимо переводит молекулу хромона в люминесцирующую форму с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм с поглощением на $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм (рис. 1, *a*). Экспериментально установлено, что вещества класса хромонов демонстрируют более высокую флуоресценцию в полимерной матрице, спектральные характеристики такой системы представлены на рис. 2.

Базовый процесс записи, пригодный для 3D многослойного оптического носителя информации, основан на явлении двухфотонного поглощения, которое реализуется при достижении достаточного значения плотности мощности P излучения (измеренное пороговое значение для применяемых материалов на $\lambda = 680$ нм составляет $\sim 3 \cdot 10^8$ Вт/см²), при этом осуществляется одновременное поглощение сразу двух одинаковых квантов света через виртуальный уровень, что соответствует удвоенной энергии кванта и $\lambda = 340$ нм. Запись реализуется с использованием острой фокусировки излучения и позволяет обеспечить локальные необратимые фотоиндуцированные превращения светочувстви-

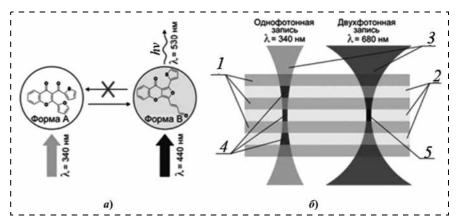


Рис. 1. Иллюстрация процесса записи информации в многослойные структуры: a — схематическое изображение процесса перехода хромона из одной формы в другую; δ — схематическое изображение базового процесса записи информации (1 — граничные слои планарных волноводов; 2 — хромонсодержащие слои; 3 — световые потоки записывающего излучения; 4 — области записи в однофотонном режиме; 5 — область записи в двухфотонном режиме)

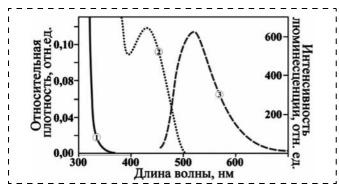


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции хромона в полимерной матрице:

1 — до облучения; 2 — после облучения поглощения; 3 — флуоресценции после облучения

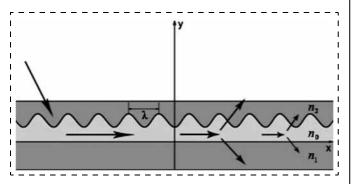


Рис. 3. Распространение считывающего излучения в волноводе λ

тельных соединений в заданной точке без изменения состояния в других областях. На рис. 1, δ схематически показано преимущество двухфотонного способа записи и невозможность использования однофотонного. Во избежание перегрева используется импульсный лазер.

Процесс считывания данных в многослойной структуре может быть реализован как последовательно на основе двухфотонного возбуждения флу-

Фотоприемная матрица

Бит записанной информации

Полимерный граничный слой

Фі

Рис. 4. Схематическое изображение процесса флуоресцентного считывания в многослойной структуре

оресценции отдельных записанных битов, так и параллельно на основе однофотонного возбуждения флуоресценции множества записанных битов в заданной области заданного слоя.

Рассмотрим более подробно многослойную структуру и процесс однофотонного флуоресцентного считывания. Процесс считывания данных в многослойной структуре реализуется параллельно (постранично) на основе однофотонного возбуждения флуоресценции множества записанных битов в заданной области заданного слоя. Излучение возбуждающего лазера длиной волны 440 нм падает на дифракционную решетку под определенным углом и вводится в волновод. Проходя по волноводу, излучение затухает и частично рассеивается, выходя за его пределы (рис. 3).

На том участке волновода, где излучение имеет максимальную интенсивность, оно вызывает люминесценцию ($\lambda = 530$ нм) фотохрома, содержащегося в слое. Излучение люминесценции регистрируется фотоприемной матрицей. Многослойная структура для оптической памяти представлясобой систему планарных волноводов. выполненных в виде чередующихся слоев определенного состава и толщины, размещенных на оптической подложке (рис. 4). Между функциональными слоями с фотохромом располагаются разделительные граничные слои, показатель преломления которых значительно меньше, чем для центрального слоя.

Каждый волновод содержит встроенную дифракционную решетку для ввода оптического излучения, изготовленную методом репликации, эта решетка расположена на границе центрального и граничного слоев. Дифракционные решетки ввода каждого волновода отличаются шагом (частотой штрихов на единицу длины), который определяет угол ввода в волновод считывающего излучения. Для каждой из дифракционных решеток различных слоев используется свой постоянный

индивидуальный шаг, значение которого лежит в диапазоне от 0,4 до 0,8 мкм через 0,05 мкм. Это позволяет селективно вводить считывающее излучение в слой простым изменением угла считывающего луча. Так как решетка покрывает всю поверхность волновода, переход к заданной области считывания осуществляется перемещением считывающего луча вдоль него. Таким образом, сплошная решетка позволяет получить доступ к любой области записанной информации в слое. Применяются дифракционные решетки с глубиной модуляции ~0,1 мкм, что позволяет решать задачу параллельного считывания данных.

Расчет параметров конструкции и технологические методы изготовления

В качестве носителей информации рассмотрены многослойные структуры в виде системы планарных одномодовых волноводов на подложке. Для обеспечения возможности обращения к любой произвольно выбранной области любого функционального слоя и ввода с указанной целью излучения, возбуждающего флуоресценцию, на всей поверхности, разделяющей граничный (полимерный) и центральный (хромонсодержащий) слои каждого планарного волновода, размещены синусоидальные дифракционные решетки (рис. 5), каждая со своим индивидуальным периодом. Выбор слоя определяется шагом дифракционной решетки и соответствующим углом ввода излучения.

Для определения конструктивных параметров исследуемых структур выполнен расчет зависимых от коэффициента преломления параметров волновода (толщина) и дифракционной решетки (период и глубина), обеспечивающих оптимальные функциональные характеристики. Допустимые значения толщины волновода h в зависимости от значений n^* (n^* — эффективный показатель преломления) определялись из решения волноводного дисперсионного уравнения [8]:

$$kh\sqrt{\left(n_0^2 - n^{*2}\right)} = \\ \pi(m-1) + \arctan\sqrt{\left(n^{*2} - n_1^2\right)/\left(n_0^2 - n^{*2}\right)} + \\ + \arctan\sqrt{\left(n^{*2} - n_2^2\right)/\left(n_0^2 - n^{*2}\right)},$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — проекция волнового вектора на ось, совпадающую с направлением распространения

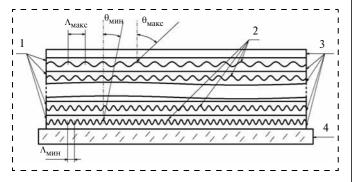


Рис. 5. Схематическое изображение многослойной структуры для 3D оптической памяти:

I — центральный фоточувствительный слой планарного волновода; 2 — дифракционные решетки; 3 — граничный слой планарного волновода; 4 — стеклянная подложка; $\Lambda_{\text{мин}} = 400$ нм и $\Lambda_{\text{макс}} = 625$ нм — период дифракционных решеток; $\theta_{\text{мин}} \approx 23.5^{\circ}$ и $\theta_{\text{макс}} \approx 52.68^{\circ}$ — углы ввода излучения, возбуждающего флуоресценцию

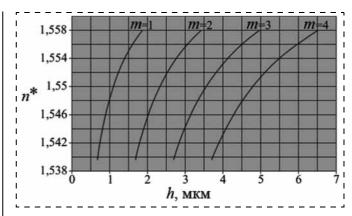


Рис. 6. График зависимости эффективного показателя преломления от толщины волноводного слоя

света в волноводе; $\pi=3,14$; n_1, n_2 — показатели преломления граничных полимерных слоев; n_0 — показатель преломления центрального функционального слоя волновода; m=1, 2, ... i — модовое число волновода.

Значения толщины центрального слоя (рис. 6) для симметричных ($n_1 = n_2$) волноводов оптимального модового состава (от 1 до 4 мод) вычислены для множества значений n^* с шагом 0,001. Предельное (критическое) значение толщины $h_{\rm KP}$ волновода [8] вычислялось по формуле: $h \leq h_{\rm KP} = 1$

новода [8] вычислялось по формуле. $n \ll n_{\rm kp} = \lambda/2\sqrt{n_0^2-n_1^2}$. Под предельным значением толщины волновода понимается толщина, обеспечивающая одномодовый состав. Значения периодов дифракционной решетки для разных углов ввода [8] излучения θ получены по формуле $\sin\theta_{1,2}=(n^*-N)/n_{1,2}$, где n^*- эффективный показатель преломления; $N=\lambda/\Lambda$ — отношение длины световой волны λ в вакууме к периоду решетки Λ ; $n_{1,2}$ — показатели преломления нижнего и верхнего слоев волновода соответственно. Некоторые результаты расчетов углов, лежащих в диапазоне оптимальных значений по условиям ввода считывающего излучения ($\lambda=440$ нм), возбуждающего люминесценцию записанных битов информации, представлены ниже:

Λ, мкм 0,4 0,425 0,45 0,475 0,5 0,525 0,55 0,575 0,6 0,625 θ₁, ° 23,5 27,66 31,43 34,96 38,26 41,39 44,37 47,23 49,99 52,68

Численное решение трансцендентного уравнения предельного значения толщины волновода и графическое построение (рис. 7), выполненные для волновода в предположении $n_1 = n_2 = 1,510$ и $1,52 \le n_0 \le 1,56$, позволяют прогнозировать модовый состав волноводов при выборе полимерных материалов. В частности, в области значений показателей преломления $n_0 = 1,540$ и $n_{1,2} = 1,510$, критическое значение толщины $h_{\rm kp} = 1,1$ мкм. Волноводы с большей толщиной будут двухмодовыми, трехмодовыми и более. Таким образом, в ре-

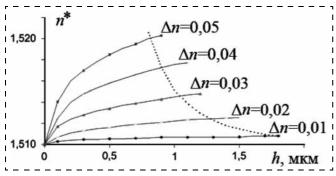


Рис. 7. Связь между толщиной волновода и эффективным показателем преломления для разных значений $\Delta n = n_0 - n_1$

зультате исследований были рассчитаны толщина функционального слоя 1,1 мкм и периоды дифракционных решеток, а также установлена зависимость угла ввода излучения от показателя преломления.

Для формирования дифракционных решеток, встроенных в полимерные планарные волноводы, разработан и изготовлен набор матриц, обеспечивающих возможность независимого ввода излучения в различные слои. Для технологической реализации предложенных конструкций с заданными параметрами используется формирование граничных слоев планарных волноводов методом репликации и отверждения под воздействием УФ излучения в присутствии фотоинициатора и в отсутствии кислорода, который является ингибитором процессов радикальной полимеризации. Для возбуждения процессов фотополимеризации при формировании граничных слоев использована осветительная система на основе твердотельных полупроводниковых светодиодов (InGaN, $\lambda_{max} = 395$ нм и полуширина 30 нм). Экспериментально установлено, что воздействие на хромон в полимере сфокусированного света ($\lambda = 395$ нм) с плотностью энергии 100 Дж/см² не приводит к аппаратноопределяемому изменению спектральных характеристик фоточувствительного слоя. Экспозиция, необходимая для отверждения фотополимерной композиции и полного разложения фотоинициатора, составляет 7,2 Дж/см 2 на $\lambda_{max} = 395$ нм. В этом случае остаточное поглощение пленки в области 320...400 нм близко к уровню шума.

Хромон, используемый при формировании функциональных волноводных слоев, эффективно

поглощает излучение в области 250...300 нм, в которой работают большинство широко используемых фотоинициаторов. Избежать в ходе технологического процесса фотоиндуцированного необратимого перехода молекул хромона с образованием флуоресцентной формы позволяет применение фотоинициатора Darocur 4265 (рабочая область поглощения $\lambda = 370...400$ нм). Экспериментально определены оптимальные вязкость и состав фотополимерной композиции. Функциональные, содержащие хромон слои толщиной $\approx 1,1$ мкм получены центрифугированием.

При формировании функционального (хромонсодержащего) слоя волновода необходимо учесть модовый состав (рис. 8) для различных толщин этого слоя. Одномодовый состав имеет острый угол ввода в волновод, в то время как использование многомодового состава, вследствие расширенного диапазона углов ввода, приводит к уменьшению функциональных слоев. Эффективность ввода излучения при оптимальной настройке на моду (>5 %) определялась отношением измеренных значений мощностей излучения, падающего на дифракционную решетку ввода и выводимого из волновода. Для формирования встроенных в волноводы решеток применяли матрицы дифракционных решеток, изготовленные в ФГУП НПО ГИПО, г. Казань и ИСОН РАН, г. Самара. Целью исследования было определение качества изготовления матриц, профиля на разной глубине решетки, измерение периода решетки матрицы и определение пригодности для применения в технологическом процессе.

Исследовались параметры (период, глубина модуляции решетки и профиль) реплик дифракционных решеток ($\Lambda=400,\,600,\,700,\,800$ нм). Исследования проводили на ACM Solver Pro и Agilent 5400 в контактном (для размеров исследуемых областей 10×10 мкм, 5×5 мкм и 2×2 мкм) и акустическом (для размеров 40×40 мкм) режимах, для каждого измерения выполняли калибровку по сертифицированной мере. Дефекты реплик, как правило, обусловлены дефектами матрицы дифракционной решетки и имеют характерные размеры $\approx0,6...1,3$ мкм при допустимом размере дефектов $<4\times10^{-4}$ % от общей площади дифракционной решетки и не влияет существенно на эффек-

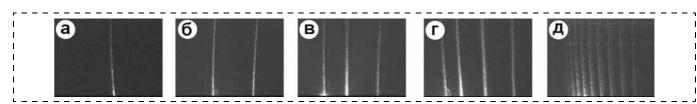


Рис. 8. Модовый состав волноводов с различными толщинами слоя: a-1,1 мкм; $\delta-1,8$ мкм; s-2,2 мкм; $\varepsilon-2,7$ мкм; $\partial-3,8$ мкм

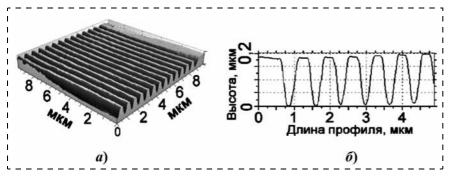


Рис. 9. Дифракционная решетка. Трехмерная реконструкция ACM-изображения (a) и профиль (б) дифракционной решетки с $\Lambda=800$ нм (область сканирования 10×10 мкм)

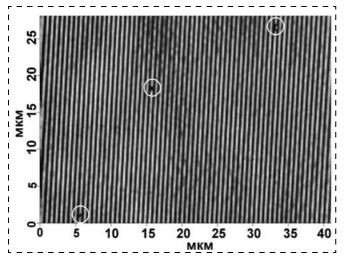


Рис. 10. АСМ-изображение реплики дифракционной решетки с $\Lambda=800\,$ нм (область сканирования $40\times40\,$ мкм). Области дефектов промаркированы белой границей

тивность ввода и вывода излучения. Отклонение периода реплики от периода матрицы решетки лежит в диапазоне 5...7 % при допустимом значении 8 % и связано с усадкой в процессе репликации.

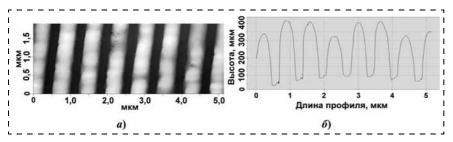


Рис. 11. Реплика дифракционной решетки. ACM-изображение (a) и профиль (б) реплики дифракционной решетки с $\Lambda = 800$ нм (область сканирования 5×5 мкм)

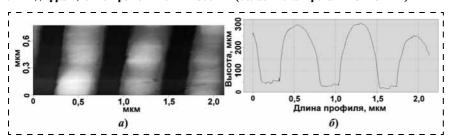


Рис. 12. Реплика дифракционной решетки. АСМ-изображение (a) и профиль (б) реплики дифракционной решетки с $\Lambda=800$ нм (область сканирования 2×2 мкм)

Глубина модуляции решеток составляет 25...41 % от Λ , что характеризует их как решетки с сильной связью (рис. 11). Отклонение профиля от синусоидальности (рис. 12) обусловлено несовершенством матрицы, а измеренные параметры дифракционных решеток (период, дефектность) подтверждаются экспериментальными данными, полученными методом РЭМ.

Для использованных в эксперименте охарактеризованных реплик

дифракционных решеток установлено: если угол падения излучения, возбуждающего флуоресценцию, отличается на ≥1° от резонансного угла ввода для данной дифракционной решетки, интенсивность "паразитного" излучения, проникающего в одномодовые волноводы, расположенные на пути потока излучения, составляет <0,1 % от интенсивности излучения, введенного в адресуемый волновод. Для значений, представленных выше, следует, что между углами ввода ~23...53° с шагом ~1° можно разместить 30 вариантов дифракционных решеток, отличающихся периодом на ~0,01 мкм. Указанное число слоев обусловлено неидеальным качеством применяемых дифракционных решеток. При достижении более правильной синусоидальной формы число вариантов дифракционных решеток, обеспечивающих параллельную адресацию, возрастает.

Методика исследования области параллельного считывания данных

Исследование образцов многослойных структур направлено на оценку эксплуатационных характеристик (плотности записи, скорости считы-

вания и геометрических размеров области флуоресцентного считывания данных в параллельном режиме), а также дальнейшую оптимизацию конструкторско-технологических решений. Существует значительное число флуоресцирующих соединений разных типов, поэтому встает вопрос их сравнения и отбора с учетом специфических требований, вытекающих из их функционирования в устройствах оптической памяти. С этой целью разрабометод и установка для сравнения и отбора таких функциональных композиционных материалов, обеспечивающих максимально высокие плотность записи и скорость считывания при ограничении на вероятность ошибочного считывания бита информации $W_{er} < 10^{-4}$ (без применения специальных алгоритмов коррекции ошибок). Для практической оценки достижимых параметров устройства, изготовлены и исследованы образцы многослойных структур, представляющих систему планарных волноводов, каждый центральный хромонсодержащий слой которой полностью "засвечен" записывающим и таким образом переведен во флуоресцирующее состояние. С помощью такого образца, меняя коэффициент увеличения оптической системы установки, можно имитировать различные значения плотности записи информации.

В условиях разработки многослойных функциональных сред для оптической памяти повышенной информационной емкости такие параметры, как плотность записи информации и скорость считывания, являются определяющими. При параллельном считывании возможна постраничная организация памяти, в этом случае скорость считывания определяется отношением объема полученной со страницы информации к полному времени его считывания. При равномерной плотности записи объем страницы информации определяется ее геометрическим размером и таким образом:

$$V_R = S(O_R)\rho_W/\Delta t_R$$

где V_R — скорость считывания информации; $S(O_R)$ — площадь области считывания информации; $\rho_{\rm H}$ — плотность записи информации; Δt_R — время считывания информации.

Время считывания включает в себя, как минимум, следующие элементы:

- продолжительность экспозиции матрицы фотоприемника, которая определяется яркостью флуоресценции и чувствительностью фотоприемника:
- продолжительность преобразования сигнал код, которая определяется АЦП фотоприемника;
- продолжительность передачи полученного цифрового массива информации, которая определяется как способом съема информации параллельный или последовательный, так и типом интерфейса, используемого фотоприемником, для обмена с компьютером.

Таким образом, получаем, что многослойные функциональные среды для оптической памяти должны обеспечивать большой размер области считывания при минимальном времени экспозиции и некотором заданном значении $\rho_{\rm u}$.

В качестве приемного (считывание) устройства использовалась камера PixeLink PL-B778G, имеющая широкий диапазон выдержек — от 100 мкс до 2 с, на основе CMOS сенсора Aptina (ранее Micron):

разрешение — $2592(\text{Ш}) \times 1944(\text{B})$ пикселей, размер пикселя — $2,2 \times 2,2$ мкм,

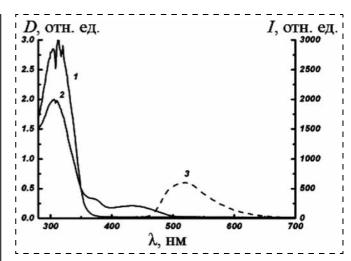


Рис. 14. Спектральные характеристики хромона. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) хромона LHC-480 в пленке полистирола до (кривая 1) и после облучения (кривые 2, 3) УФ светом. Люминесценция регистрировалась при возбуждении светом с длиной волны 440 нм

уровень шума — 4,5 отсчетов при единичном коэффициенте усиления,

глубина цвета — 8 бит.

Чувствительность (по паспорту) красного, зеленого и синего каналов матрицы показана на рис. 13 (см. третью сторону обложки).

Для сравнения на рис. 14. показаны спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) хромона LHC-480 в пленке полистирола до (1) и после облучения (2, 3) УФ светом. Из данного сравнения видно, что люминесценция материала и чувствительность зеленого канала матрицы оптимизированы. Поскольку темновой ток пикселей матрицы фотоприемника и его флуктуации имеют ненулевое значение, необходимо их прямое измерение. С этой целью получено по 100 фотографий с полностью закрытой диафрагмой и единичным коэффициентом усиления при временах экспозиции 100, 200 и 400 мс. Для красного, зеленого и синего канала каждого пикселя по этим измерениям определено выборочное среднее значение шума $\overline{N}_{\mathrm{III}}$ и выборочное стандартное отклонение для него $s_{\rm mi}$.

Образец исследования

Упрощенно схема экспериментального образца показана на рис. 15. Трехслойный планарный волновод 5 с хромоном LHC-480 в центральном слое выполнен на поверхности стеклянной пластины *I*, там же показаны области с дифракционными решетками *2* для ввода возбуждающего лазерного излучения. На врезке I к рисунку показана область *3*, регистрируемая камерой стенда — PixeLink PL-B778G и пятно ввода возбуждающего лазерного излучения *4*. Толщина центрального слоя планарного волновода с хромоном LHC-480 равна ~1 мкм. Для имитации записи непрерывного массива из "1",

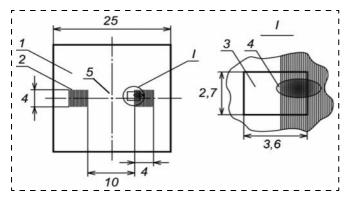


Рис. 15. Схематическое представление опытного образца: 1- стеклянная подложка; 2- дифракционная решетка; 3- область считывания камеры PixeLink PL-B778G; 4- пятно ввода возбуждающего лазерного излучения; 5- волновод с хромоном LHC-480

т. е. перевода необходимого количества хромона в флуоресцентную форму, образец равномерно облучали. В качестве светофильтра при облучении образцов использовался фильтр УФС1.

На стенде-макете получены цифровые фотографии флуоресценции экспериментальных образцов. Флуоресценция вызывалась вводом возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 440 нм в планарный волновод с хромоном LHC-480 в центральном слое. Фотографии получены камерой PixeLink PL-B778G. Для ослабления лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 440$ нм используется фильтр ЖС-18. Одна из цифровых фотографий показана на рис. 16 (см. третью сторону обложки). Для облегчения восприятия яркость и контрастность изображения увеличены. Хорошо видно яркое пятно флуоресценции под действием прямой засветки хромона LHC-480 возбуждающим лазерным излучением и характерная широкая полоса от флуоресценции под действием лазерного излучения, распространяющегося вдоль волновода с хромоном. В дальнейшем использовался сигнал только от зеленого канала матрицы фотоприемника, что объясняется соответствием его спектральной характеристики спектру флуоресценции хромона, такое соответствие обеспечивает оптимальные условия для регистрации сигнала при наличии шума в красном, зеленом и синем каналах матрицы камеры PixeLink PL-B778G. Сформировано изображение зеленого канала матрицы (рис. 17, δ), на рис. 17, в, г также представлены 3D-реконструкция канала и срез на уровне $\alpha = 3,89$ для визуализации области оптимального считывания O_R ($\alpha = 3,89$). Черным цветом выделена область оптимального считывания O_R ($\alpha = 3,89$).

Схематически интерпретация данных раскрывается на рис. 17, a. Возбуждающее лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 440$ нм падает на дифракционную решетку с периодом $\Lambda = 0,5$ мкм под углом $\theta = 38,26^{\circ}$ и не полностью вводится в планар-

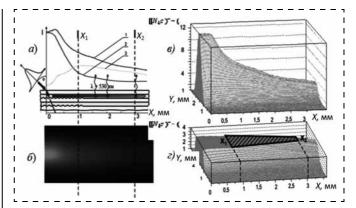


Рис. 17. Схематическое изображение процесса флуоресцентного считывания:

a — распределение интенсивности флуоресценции (I — зарегистрированной матрицей фотоприемника; 2 — вызванной возбуждающим излучением, распространяющимся вне волновода; 3 — вызванной возбуждающим излучением, распространяющимся в адресуемом волноводе; X_1 , X_2 — границы области считывания); δ — флуоресценция образца; ϵ — трехмерная реконструкция распределения интенсивности флуоресценции, отнесенной к шуму матрицы; ϵ — область считывания (заштрихована)

ный волновод, распространяется по нему и частично поглощается молекулами хромона LHC-480, перешедшими во флуоресцентную форму во время процедуры, имитирующей запись информации. Образующиеся во время флуоресценции фотоны с помощью фильтра (на схеме не показан) отсекаются от возбуждающего излучения, фокусируются оптической системой стенда макета и регистрируются матрицей фотоприемника. Кривая 1- яркость флуоресценции, кривая 2- флуоресценция при отсутствии дифракционной решетки, 3- разностная (между кривыми 1 и 2) кривая. В результате проведенных исследований определены параметры области считывания.

Метод оценки вероятности ошибочного считывания с учетом параметров применяемой матрицы фотоприемника

Предлагаемый метод основан на анализе зависимости максимально возможной скорости считывания от плотности записи информации при ограничении на вероятность неправильного считывания бита информации $W_{\rm er} \le 10^{-4}$. Таким образом, рассматриваемый метод заключается в определении области считывания O_R , обеспечивающей максимизацию отношения площади области считывания S_R к минимально необходимому времени экспозиции матрицы фотоприемника Δt при значении параметра $\alpha = 3.89$: ${\rm Max}[S_R(\alpha = 3.89)\rho_{\rm H})/\Delta t]$ в некотором заданном диапазоне плотности записи информации $\rho_{\rm H}$.

В случае, если массив записанной информации состоит из "0" и "1", то яркость флуоресценции, зарегистрированную пикселем матрицы фотоприем-

ника (N — число отсчетов АЦП камеры), необходимо сравнить с некоторым пороговым значением яркости, и если значение яркости флуоресценции, зарегистрированной пикселем выше значения яркости порога, то соответствующий пиксель будет "1", и "0" — в противном случае. Исходя из анализа данных, полученных в ходе измерений, можно описать шум пикселя матрицы фотоэлемента нормальным распределением со средним $\overline{N}_{\rm III}$ и средним квадратичным отклонением $\sigma_{\rm III} \approx s_{\rm III}$. Если обозначить собственные флуктуации сигнала $\overline{N}_{\rm C}$ — $\sigma_{\rm C}$, то распределение зарегистрированной яркости сигнала будет иметь вид распределения Гаусса с параметрами $\overline{N}_{\rm C}$ и ($\sigma_{\rm 2III}$ + $\sigma_{\rm 2C}$) $^{1/2}$.

Найдем такое значение порога яркости α , при котором будет достигнуто минимальное искажение распознанной информации из "0" и "1" в случае их равновероятного присутствия в массиве записанной информации. Для плотности вероятности $F_{\rm III}$ значений зарегистрированного шума x можно написать

$$F_{\mathrm{III}}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\mathrm{III}}}} \mathbf{e}^{-\frac{(x-\overline{N}_{\mathrm{III}})^2}{2\sigma_{\mathrm{III}}^2}},$$

а для плотности вероятности значений зарегистрированного

$$F_{c}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\left(\sigma_{c}^{2} + \sigma_{III}^{2}\right)}} e^{-\frac{\left(x - \overline{N}_{c}\right)^{2}}{2\left(\sigma_{III}^{2} + \sigma_{c}^{2}\right)}}.$$

Очевидно, что при заданном значении параметра α вероятность исходных "0", неправильно распознанных как "1", будет определяться как

$$W_{er0} = \int_{\alpha}^{\infty} F_{III}(x) dx,$$

а вероятность исходных "1", неправильно распознанных как "0"

$$W_{er1} = \int_{-\infty}^{\alpha} F_{c}(x) dx.$$

Сумма этих вероятностей и даст полную вероятность неправильно распознанной информации: $W_{er} = W_{er0} + W_{er1},$

Можно показать, что в случае $\sigma_{\rm c} \ll \sigma_{\rm III}$ из простых соображений симметрии получаем $\alpha = (\overline{N}_{\rm c} - \overline{N}_{\rm III})/2$, и чем больше разница $\overline{N}_{\rm c}$ и $\overline{N}_{\rm III}$, тем вероятность W_{er} меньше.

Для облегчения интерпретации полученного результата будем измерять значения зарегистрированной яркости флуоресценции в единицах $\sigma_{\rm III}$, а за начало отсчета примем $\overline{N}_{\rm III}$. Тогда, сделав замену переменных $u=(N-\overline{N}_{\rm III})/\sigma_{\rm III}$, в случае шума получаем точное распределение стандартизованной нормальной величины

$$F_{\text{III}}(x) = \varphi_u(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}},$$

а для сигнала

$$F_{c}(x) = \varphi_{u} \left(u - \frac{\overline{N}_{c} - \overline{N}_{III}}{\sigma_{III}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(u - \frac{\overline{N}_{c} - \overline{N}_{III}}{\sigma_{III}} \right)^{2}}{2}}.$$

В таких новых переменных распределения $F_{\rm III}$ и $F_{\rm c}$ показаны на рис. 18. Там же показаны α , W_{er0} , и W_{er1} . Тогда вероятность неправильной идентификации может быть представлена как

$$W_{er} = 2 \int_{\alpha}^{\infty} \varphi_u(u) du.$$

Вводя стандартное обозначение интеграла вероятности

$$\Phi_{u}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\alpha} \mathbf{e}^{-\frac{u^{2}}{2}} du,$$

и учитывая нормировку и симметрию $\varphi u(u)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{u}(u)du = \int_{-\infty}^{0} \varphi_{u}(u)du + \int_{0}^{\alpha} \varphi_{u}(u)du + \int_{\alpha}^{\infty} \varphi_{u}(u)du = 1,$$

после несложных преобразований можно получить $W_{er}=1-2\Phi_{u}(\alpha).$

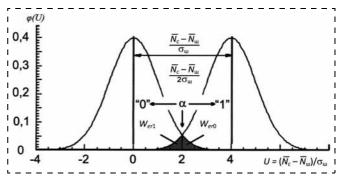


Рис. 18. Плотность вероятности для распределений $F_{\rm III}$ и $F_{\rm C}$ для случая $(N_{\rm C}-N_{\rm III})/2\sigma_{\rm III}=2$, при $\sigma_{\rm III}=1$ и $N_{\rm III}=0$

Таким образом, зная параметры шума пикселя матрицы и среднее значение зарегистрированной яркости флуоресценции, можно однозначно вычислить вероятность неправильного распознавания записанного бита информации:

$$W_{er} = 1 - 2\Phi_u \left(\frac{\overline{N}_{c} - \overline{N}_{III}}{2\sigma_{III}} \right).$$

Данные рассуждения можно применить и для случая произвольных значений $\sigma_{\text{ш}}$ и $\sigma_{\text{с}}$, при этом формулы усложняются и теряется наглядность, но и в этом случае, возможно их численное решение.

Критерий выбора оптимальной области считывания

Введем понятие области считывания. Пусть область записанной информации проецируется с коэффициентом увеличения K_Z на матрицу фотоприемника, выполненную в виде прямоугольника с числом пикселей N_x и N_y вдоль осей X и Y соответственно. Площадь пикселя — S_P . И выполняется условие — один записанный логический элемент ("0" или "1") проецируется на одни пиксель матрицы фотоприемника.

Для заданного $\alpha > 0$ областью считывания будет называться область O_R (α), внутри которой для каждого ее элемента, проецирующегося на пиксель с координатами (i,j), справедливо условие

$$\frac{\overline{N}_{\mathtt{C}}(i,j)-\overline{N}_{\mathtt{III}}(i,j)}{2\sigma_{\mathtt{III}}(i,j)}\geqslant\alpha,\ 1\leqslant i\leqslant N_{_{X}}\ \mathtt{M}\ 1\leqslant j\leqslant N_{_{y}}.$$

Или другими словами элемент принадлежит области считывания O_R (α), если для пикселя матрицы, на которую он полностью проецируется, выполняется условие

$$\frac{\overline{N}_{\mathtt{C}}(i,j) - \overline{N}_{\mathtt{III}}(i,j)}{2\sigma_{\mathtt{III}}(i,j)} \, \geqslant \alpha \, \, \mathtt{для} \, \, 1 \leqslant i \leqslant N_{\chi} \, \, \mathtt{H} \, \, 1 \leqslant j \leqslant N_{y}.$$

Если число таких пикселей N_R , то площадь области считывания можно вычислить как $S_R = N_R S_P/K_Z^2$, а плотность записи информации можно вычислить как $\rho_{\rm H} = N_R/S_R = K_Z^2/S_P$.

Из этого выражения следует, что меняя коэффициент увеличения оптической системы стендамакета, можно имитировать различные значения $\rho_{\rm u}$.

По заявлению компании ТDК [2] — мирового лидера по производству многослойных оптических дисков, которые по своим параметрам в какой-то мере могут быть сопоставимы с разрабатываемым изделием, о возможности коммерческого применении устройств записи и хранения информации можно говорить при вероятности ошибочного (неправильного) считывания информации $W_{er} \le 10^{-4}$, что соответствует $\alpha = (\overline{N}_{\rm c} - \overline{N}_{\rm III})/(2\sigma_{\rm III}) \ge 3,89$.

Таким образом, с точки зрения ограничения на вероятность неправильно считанной информации, оптимальной областью считывания будет область O_R (3,89).

Следует отметить, что лазерное излучение вводится в волновод с не 100 %-ной эффективностью, большая его часть проходит центральный слой насквозь и, в случае многослойной записи, будет вызывать флуоресценцию от битов информации, записанных в других слоях. Этот сигнал от флуоресценции из других слоев мы назовем фоновым и обозначим \overline{N}_{Φ} . Величина \overline{N}_{Φ} будет определяться информацией, записанной во всех информационных слоях, кроме считываемого, \overline{N}_{Φ} (i,j) будет достигать своего максимального значения \overline{N}_{Φ} (i,j) тах в случае, если все слои, дающие в него вклад, содержат только "1". Чтобы обобщить определение области считывания O_R (α) и на этот случай, в определении O_R (α) необходимо просто осуществить замену:

$$\overline{N}_{\text{III}}(i,j) \to \overline{N}_{\Phi}(i,j)$$
max.

Таким образом, можно выделить две естественных границы для области считывания вдоль оси X. Первая (X1) — ближняя к точке ввода возбуждающего лазерного излучения, определяется уровнем флуоресценции всех неадресуемых функциональных слоев, через которые проникает возбуждающее излучение, не распространяющееся по адресуемому волноводу. Вторая (X2) — дальняя, согласно определению O_R (α) .

Оценка и анализ результатов

Для данных параметров измерения и допущения $W_{er} < 10^{-4}$ [5], введенного ранее, область считывания можно представить в виде трапеции с высотой 2,0 мм и основаниями 0,8 и 0,3 мм. Таким образом, площадь O_R ($\alpha=3,89$) приблизительно составляет

$$S(O_R (\alpha = 3.89)) = 2(0.8 + 0.3)/2 = 1.1 \text{ mm}^2,$$

при плотности записи информации по формуле, полученной выше,

$$\rho_{\text{M}} = K_Z^2 / S_P = 1.58^2 / (4.84 \cdot 10^{-6}) =$$

= $0.52 \cdot 10^6 \text{ GuT/MM}^2$.

а объем параллельно считываемой информации равен

$$S(O_R (\alpha = 3.89))\rho_{\text{M}} = 1.1 \cdot 0.52 \cdot 10^6 =$$

= 0.57 \cdot 10^6 \text{ GHT.}

Как показано ранее, зная размер области считывания, плотность записи и время экспозиции Δt , которое в наших измерениях составляло 100 мс,

для применяемой системы считывания можно рассчитать скорость:

$$V_{\text{чт}} = S(O_R (\alpha = 3,89)) \rho_{\text{и}} / \Delta t =$$

= 1,1-0,52 · 10⁶/0,1 = 5,7 · 10⁶ бит/с.

При времени экспозиции $\Delta t=100$ мс, полученная плотность записи $\rho_{\rm H}=0.52\cdot 10^6$ бит/мм², соответствует площади записанного бита информации ≈ 2 мкм² (при ограничении на вероятность ошибочного считывания бита информации $W_{er}<10^{-4}$, без применения специальных алгоритмов коррекции ошибок). При толщине функционального информационного слоя планарного волновода ≈ 1 мкм и толщине граничного слоя ≈ 20 мкм достигается объемная плотность записи $2.5\cdot 10^7$ бит/мм³ и скорость считывания $\approx 6\cdot 10^6$ бит/с.

Пути улучшения функциональных характеристик системы считывания 3D многослойных флуоресцентных носителей информации

В ходе работы были получены следующие параметры, достигнутые для образцов многослойных структур в условиях применяемого оборудования: время экспозиции $\Delta t = 100$ мс, площадь записанного бита ~ 2 мкм 2 , площадь области считывания 1,1 мм 2 , скорость считывания $6 \cdot 10^6$ бит/с. При дальнейших исследованиях для более корректного распознавания данных целесообразно изменить поперечный профиль излучения лазерного пучка с круглого на прямоугольный, кроме того, это позволит согласовать очертания области считывания с формой матрицы фотоприемника и тем самым повысить плотность записи.

Для дальнейшего улучшения функциональных характеристик определен комплекс конструктивных приведенных ниже решений.

1. Использование специализированной фотоприемной матрицы.

Ранее для фиксирования флуоресценции использовалась универсальная камера PixeLink PL-B778G на основе КМОП-сенсора Aptina. Использование ПЗС-сенсора, специализированного для регистрации на длине волны флуоресценции, позволит увеличить уровень получаемого сигнала в 2 раза.

Уменьшение уровня шума матрицы фотоприемника.

Использование ПЗС-матрицы фотоприемника, с охлаждением ее элементом Пельтье по теоретической оценке позволит уменьшить уровень шума в 2-3 раза.

3. Использование считывающего импульсного лазера с длительностью импульса, равной длительности экспозиции, обеспечивающей распознавание с рассчитанной вероятностью ошибки и оптимальной плотностью мощности излучения, которая позволяет избежать перегрева материала. Расчеты показывают, что допустимое повышение

мощности излучения, введенного в волновод, и обусловленное этим повышение интенсивности флуоресценции приведет к снижению длительности экспозиции примерно в 100 раз, что обеспечит большее быстродействие. Реализация комплекса предложенных решений позволит уменьшить время экспозиции до $\Delta t = 50$ мкс и приведет к повышению быстродействия считывания до $1,2\cdot 10^{10}$ бит/с (12~ Гбит/с, для сравнения у Blu-гау дисков $4\cdot 10^8$ бит/с) [1]. Несомненно, задача должна решаться согласовано с развитием программно-аппаратной части управляющих информационных устройств.

При уменьшении площади информационного бита до значения 0,05 мкм² (площадь бита Blu-ray диска), время экспозиции возрастет в 40 раз при неизменном размере области считывания. Один слой Blu-ray диска может хранить 25 Гбайт информации при плотности записи $2.5 \cdot 10^7$ бит/мм² [1], в то время как оптический флуоресцентный диск при таких же параметрах информационного бита будет иметь плотность записи $2 \cdot 10^7$ бит/мм². Одно из преимуществ флуоресцентного диска — многослойность. При достигнутых в эксперименте параметрах функциональных и граничных слоев на стандартном носителе толщиной 1,2 мм и диаметром 120 мм [1] может уместиться до 57 информационных слоев, при этом объемная плотность записи составит 10^9 бит/мм³, что примерно в 20 раз больше, чем у двухслойного Blu-ray диска. В дальнейшем число адресуемых функциональных слоев может быть увеличено до 100 путем уменьшения толщины граничных слоев и одновременного уменьшения размера области фокусировки (и, соответственно, площади бита) для двухфотонной записи.

Авторы выражают благодарность К. С. Левченко, М. М. Краюшкину из Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, В. А. Барачевскому из Центра фотохимии РАН, Б. И. Западинскому из Института химической физики им. Н. Н. Сеченова.

Список литературы

- 1. http://www.mpeg.org/MPEG/DVD/Book_A/Specs.html.
- 2. http://www.ceatec.com/2009.
- 3. Краюшкин М. М., Яровенко В. Н., Левченко К. С., Заварзин И. В., Барачевский В. А., Пьянков Ю. А., Кобелева О. И., Валова Т. М., Михал Иозеф. Патент RU № 2374237 "Необратимые светочувствительные органические системы на основе производных хромона для фотоники", заявка 2008105484/04 от 15.02.2008.
- 4. Вениаминов А. В., Михайлов В. Н. Оптические системы записи, хранения и отображения информации: учеб. пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО. 2009. 94 с.
- 5. **Ландсберг Г. С**. Оптика: учеб. пособие для вузов. 6-е изд., стереот. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 848 с.
- 6. **Гребенников Е. П**. Технология получения многослойных структур и гибридных наноматериалов для молекулярной фотоники // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2009. № 1—2. С. 101—104.
- 7. **Бонч-Бруевич А. М., Ходовой В. А.** Многофотонные процессы // Успехи физических наук. 1965. Т. 85, в. 1. С. 3—67.
- 8. Унгер Х.-Г. Планарные и волоконные оптические волноводы. М.: Мир, 1980. 656 с.

Материаловедческие и технологические основы **МНСТ**

УДК 621.315.592

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., Н. А. Кульчицкий², д-р техн. наук, проф., А. А. Мельников², д-р физ.-мат. наук, проф., П. П. Мальцев³, д-р техн. наук, проф., директор, ¹Томский государственный университет, (г. Томск) e-mail vav@elefot.tsu.ru, ²Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики, ³Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, e-mail n.kulchitsky@gmail.com, a.melnikov@mirea.ru

ДЕТЕКТИРОВАНИЕВ ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Поступила в редакцию 05.09.2011

Обсуждаются проблемы, связанные с развитием технологии детекторов излучения терагерцового диапазона. Рассмотрены основные физические явления и недавний прогресс в различных методах детектирования терагерцевого излучения (прямого детектирования и гетеродинного детектирования). Обсуждаются преимущества и недостатки сенсоров прямого детектирования и сенсоров с гетеродинным детектированием.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, детекторы, прямое детектирование, гетеродинное детектирование, полоса частот, чувствительность

Введение

Терагерцовое излучение часто рассматривается как излучение в спектральной области спектра, которой соответствует интервал частот 1...10 ТГц (300...30 мкм), и этот диапазон частично перекрывает субмиллиметровый диапазон длин волн 0,1...3 ТГц (3 мм...100 мкм) [1, 2]. В данной работе принимается, что терагерцовый диапазон находится в пределах 0,1...10 ТГц и включает терагерцовую зону и субмиллиметровый диапазон длин волн.

Приборы, действующие в терагерцовом диапазоне, приобретают все большее значение в разнообразных приложениях (например, в охранном, биологическом, медицинском, для газоанализа, для формирования изображений) [1—4]. Исследование излучения в этой спектральной области иг-

рает важную роль в астрономических приложениях, поскольку это излучение содержит около половины светимости Вселенной и 98 % от всех фотонов, испускаемых с момента Большого Взрыва [1].

В настоящее время существует большое разнообразие сенсоров терагерцового излучения как относительно традиционных (например, болометров), так и основанных на различных принципах и материалах, которые появились недавно. Критическое различие между детектированием в субмиллиметровом диапазоне длин волн и детектировании в инфракрасном диапазоне заключается в малой энергии фотонов.

Серьезная проблема, которая ограничивает применение гетеродинных матриц в субмиллиметровой спектральной области, т. е. для приложений высокоразрешающей спектроскопии ($v/\Delta v \sim 10^6$, где v — частота, Δv — интервал частот) или фотометрии ($v/\Delta v \sim 3...10$) и для формирования изображений, обусловлена технологическими ограничениями твердотельного локального осциллятора (LO) мощности или гетеродина. Из-за значительного ослабления терагерцовые волны не очень полезны для дальней связи, но вследствие сильного поглощения большинством материалов терагерцовое излучение предоставляет информацию о физических свойствах материалов.

Воздух эффективно поглощает большинство терагерцовых длин волн (исключая узкие окна прозрачности около 35, 96, 140 и 220 ГГц). Терагерцовые и миллиметровые волны являются эффективными в обнаружении присутствия воды и, таким образом, позволяют эффективно различать объекты на человеческих телах (содержание воды в человеческом организме составляет около 60 %), поскольку одежды являются прозрачными.

Все терагерцовые системы обнаружения могут быть подразделены на две группы: когерентные (гетеродинные) системы обнаружения и некогерентные (прямого детектирования) системы обнаружения [1, 2]. Первые позволяют определять не только амплитуды сигналов, но также их фазы, что важно для увеличения объема информации, получаемой об объекте. Это дает возможность также реализовать наивысшие характеристики чувствительности детектора и его спектрального разрешения. Некогерентные системы обнаружения позволяют определять только амплитуды сигналов и, как

правило, являются широкополосными системами. Детекторы, используемые в этих двух системах обнаружения, сходны во многих случаях, но некоторые из них, например, низкотемпературные полупроводниковые болометры на горячих электронах невыгодно использовать в когерентных системах из-за относительно большого времени отклика ($\tau \sim 10^{-7}$ с). Это также относится и к большинству неохлаждаемых тепловых детекторов.

Сейчас большинство субмиллиметровых детекторов, действующие в определенных частотных зонах, основаны на предельно чувствительных сверхпроводящих структурах, которые характеризуются NEP ~ $10^{-18}...10^{-20}$ Вт/ Γ ц 0,5 (мощностью, эквивалентной шуму) при рабочей температуре T=100...200 мК [1, 5]. Из-за высокой чувствительности эти детекторы предпочтительны в условиях низкого фонового потока фотонов и нашли применение, в частности, в астрономии.

В большинстве миллиметровых и субмиллиметровых спектрометров со средним разрешением часто используются как охлаждаемые, так и неохлаждаемые детекторы, действующие в широкой полосе частот. Преимущества неохлаждаемых детекторов заключаются в относительной простоте действия, а также в их способности работать при комнатной температуре в широкой полосе частот. Их NEP находится в диапазоне $10^{-9}...10^{-11}$ Вт/ Γ ц^{0,5}.

Терагерцовая спектральная полоса активно осваивается космической астрономией на внешних платформах, расположенных вне атмосферы Земли. Максимум космического реликтового излучения, которое несет информацию о космическом пространстве, галактиках, звездах и формировании планет, расположен в терагерцовом диапазоне (v = 0.28 ТГц).

Когерентные системы обнаружения сигнала используют дизайн гетеродинных схем, так как до сих пор для высоких частот излучения собственных усилителей не существует. Детектируемые сигналы преобразуются в существенно более низкочастотные ($f \sim 1...30~\Gamma\Gamma$ ц), которые затем усиливаются малошумящими усилителями. В основном эти системы являются селективными (узкополосными) системами обнаружения.

Детекторы прямого обнаружения

В субмиллиметровом и миллиметровом спектральных диапазонах сенсоры с прямым детектированием подходят для применений, не требующих ультравысокого ($v/\Delta v \sim 10^6$) спектрального разрешения, которое обеспечивается гетеродинными спектроскопическими системами. Но в отличие от гетеродинных систем детектирования для них не существует проблем формирования многоэлементных матриц, обусловленных мощностью локального осциллятора или гетеродина и быстрым от-

кликом детекторов ($\tau \sim 10^{-10}...10^{-11}$ с). Поэтому даже детекторы, действующие при комнатной температуре с относительно большим временем отклика ($\tau \sim 10^{-2}...10^{-3}$ с) и умеренной чувствительностью, могут быть использованы в системах прямого детектирования.

Среди таких детекторов для формирования терагерцовых изображений применяют, например, ячейки Голея и пироэлектрические детекторы, болометры и микроболометры, которые используют антенны для связи с малыми поглощающими тепловое излучение областями. Значение NEP для неохлаждаемых детекторов обычно составляет от 10^{-10} до 10^{-9} Вт/ Γ ц $^{1/2}$ (табл. 1). В этой таблице использованы следующие обозначения: HEMT — транзисторы с высокой подвижностью электронов, MOSFET — МОП полевые транзисторы, SHEB — полупроводниковый болометр на горячих электронах.

Также используются различные виды охлаждаемых полупроводниковых детекторов (болометры на основе InSb, Si, Ge с горячими электронами, примесные Si и Ge) [6] со временем отклика (т ~ $\sim 10^{-6}...10^{-8}$ с) и NEP $\approx 10^{-13}...5 \cdot 10^{-17}$ Вт/Гц^{0,5} при рабочей температуре $T \le 4$ K. Различные разработки болометров, охлаждаемых до $T \sim 100...300$ мK, обладают наибольшей чувствительностью среди других детекторов прямого действия в субмиллиметровом и миллиметровом спектральных диапазонах, достигая NEP, ограниченной флуктуациями космического фонового излучения. Примесные фоторезисторы с прямым детектированием (Ge: Ga) чувствительны до длины волны около 400 мкм и могут быть объединены в матрицы, а также используются в субмиллиметровом спектральном диапазоне. Их пороговая мощность может

Таблица 1 Параметры некоторых неохлаждаемых терагерцовых детекторов

Тип детектора	Частота модуля- ции, Гц	Рабочая частота, ТГц	NEP, Βτ/Γц ^{0,5}
Ячейка Голея Пьезоэлектрические Микроболо-		≤30 ≤30 ≤30	$10^{-9}10^{-10}$ ≈(13) · 10^{-9} (уменьшается с увеличением v) ≈ 10^{-10} (уменьшается с
метры Nb микроболо- метры	_	≤30	увеличением v) 5 · 10 ⁻¹¹
Диоды Шоттки	≤10 ¹⁰	≤10	≤10 ⁻¹⁰ (уменьшается на несколько порядков
GaAs HEMT	≤2·10 ¹⁰	≤30	при увеличении v от $0,1$ до 10 ТГ u) 10^{-10} (зависит от длины затвора и напряжения на затворе)
Si MOSFET SHEB	$\frac{3 \cdot 10^4}{10^8}$	0,645 0,032	$3 \cdot 10^{-10}$ (зависит от v)
		- ,	(33, 33, 33, 34, 34, 34, 34, 34, 34, 34,

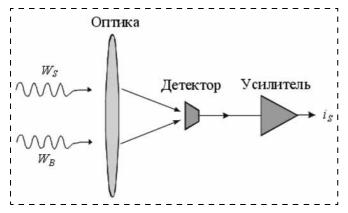


Рис. 1. Схематическое представление прямого детектирования: W_S — сигнальная мощность и W_B мощность фонового излучения; i_S — сигнальный ток [1]

достигать NEP $\approx 5 \cdot 10^{-17}~{\rm Br}/\Gamma {\rm L}^{0,5}$ при $\lambda = 150$ мкм и рабочей температуре $T=2~{\rm K}.$

Схематическое представление прямого детектирования показано на рис. 1. На детектор падает как сигнальное излучение с мощностью W_S , так и фоновое излучение с мощностью W_B . Фокусирующая оптика (линзы, зеркала и т. д.) используется для сбора излучения с большой площади и фокусировки ее на детектор. Часто оптический фильтр расположен до детектора для удаления фонового излучения в спектральном диапазоне длин волн, отличных от длины волны сигнала. Относительно малый электрический сигнал от детектора усиливается и генерируемый сигнал i_S в дальнейшем обрабатывается.

Можно показать, что для прямого детектирования с не фотопроводящими детекторами, когда преобладает шум флуктуаций фонового потока, минимально обнаруживаемый сигнал в условиях ограничения пороговых характеристик фоном (BLIP) определяется формулой

$$W_{S, dir}^{\min} = \left(\frac{2hv}{\eta} W_B \Delta f\right)^{0.5}, B_T,$$

где η — квантовая эффективность детектора (эффективность связи) и Δf — полоса частот.

Видно, что $W_{S,\,dir}^{\rm min}\sim (\Delta f)^{0,5}$ и детектируемый сигнал могут быть заметно меньше, чем W_B . Из этого выражения следует, что когда сравниваются детекторы, полезно проводить нормировку на $(\Delta f)^{0,5}$, что позволяет сравнивать NEP различных детекторов.

Способность обнаруживать малые сигналы для детекторов с прямым детектированием ограничена непреодолимым шумом фоновых фотонов, который не становится малым даже для космического фона. Характеристики этих детекторов ограничены фоновым шумом по сравнению с гетеродинными детек-

торами, характеристики которых ограничены квантовым шумом. Как правило, пороговая мощность, регистрируемая детекторами с прямым обнаружением, больше, чем для гетеродинных, что обусловлено вкладом других шумов, присутствующих в самом детекторе, в элементах схемы и усилителях.

Одной их характеристик качества для миллиметровых и субмиллиметровых детекторов является NEP, которая является функцией шума и чувствительности и определяется как среднеквадратичное значение входной мощности сигнального излучения W_S , требуемой для обеспечения среднеквадратического выходного сигнала (S), который равен среднеквадратическому значению шума N (SNR = 1). Для BLIP-детектирования (Background Limited Infrared Photodetection), когда нормируют NEP детектора на $(\Delta f)^{0.5}$,

$$NRP_{dir} = \left(\frac{2hv}{\eta} W_B\right)^{0.5}, Br/\Gamma u^{0.5}.$$

Преимуществом систем с прямым детектированием является относительная простота и возможность разработки крупноформатных матриц. Большинство систем формирования изображения используют прямое детектирование, и эти системы обычно пассивного типа.

Детекторы с гетеродинным обнаружением

В гетеродинных детекторах сигналы с терагерцовыми или субтерагерцовыми частотами преобразуются в сигналы с более низкими промежуточными частотами (*IF*), предоставляя информацию об амплитуде и фазе входного излучения. На протяжении нескольких десятилетий такие детекторы применяются для высокоразрешающих спектроскопических исследований, космического дистанционного зондирования, а относительно недавно стали использоваться для формирования изображения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах [7].

Схема гетеродинного детектирования показана на рис. 2. Вдобавок к сигналу W_S и мощности фонового излучения W_B добавляется мощность излучения W_{LO} от локального осциллятора (например, лазера или любого другого вида узкополосного источника излучения). Локальный осциллятор LO необходим для обеспечения процесса оптического смешивания. Основными элементами миллиметровых или субмиллиметровых гетеродинных детекторов является смеситель, который необходим для смешивания W_S и W_{LO} и для генерации сигнала на промежуточной частоте $\mathbf{v}_{IF} = |\mathbf{v}_S - \mathbf{v}_{LO}|$. Ключевым компонентом смесителя является нелинейный смешивающий элемент (детектор), в котором сигнальная мощность и мощность излучения локального осциллятора взаимодействуют при ис-

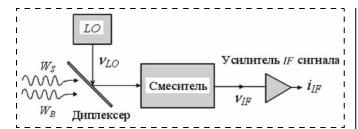


Рис. 2. Упрощенное схематическое представление гетеродинного приемника:

 W_S — мощность сигнала с частотой v_S ; W_B — мощность фонового излучения; W_{LO} — мощность излучения локального осциллятора с частотой v_{LO} и v_{IF} — промежуточная частота [1]

Таблица 2 Ограничения современных технологий с одним источником LO, действующим при 300 и 120 К

Выход- ная час- тота, ГГц	Выходная мощность (опубликованные данные)*, мкВт	Выходная мощность (возможная)*, мкВт	Число пикселей для различных смесителей**		
			Шоттки	SIS	HEB
800 1500 1800 2400	1000/2000 15/40 3/20	2000/4000 40/80 10/50 2/5	2/4	25/50 1/2	400/800 20/40 5/25 1/2

 $^{^*}$ Значения выходной мощности для температур 300 K/120 K.

** Значения числа пикселей для температур 300 K/120 K.

пользовании некоторого вида диплексера (фильтра, предназначенного для объединения сигналов различных диапазонов частот, который служит для объединения двух портов в один). При использовании миллиметровой или субмиллиметровой матрицы выбор смесителя определяется доступностью источника мощности локального осциллятора в данном спектральном диапазоне, рабочей температурой смесителя и необходимой чувствительностью.

В табл. 2 представлены ограничения современных технологий с одним источником LO, действующим при 300 и 120 К. Расчеты предполагают, что импульсная мощность LO, требуемая для смесите-

лей Шоттки, составляет 1 мВт, для смесителей сверхпроводник — диэлектрик — сверхпроводник (SIS) — 40 мкВт и для смесителей на основе болтометров с горячими электронами (НЕВ) — 2 мкВт. Предполагались потери связи локального осциллятора, равные 3 дБ [8].

Основным преимуществом систем гетеродинного детектирования является то, что информация о частоте и фазе сигнала с частотой v_S преобразуется в частоту v_{IF} , которая находится в намного более низкочастотном диапазоне ($v_{IF} \ll v_S$), соответствующем времени отклика электроники. Это преобразование ($v_S \rightarrow v_{IF}$) называется гетеродинным переходом (конверсией). Если частоты сигнала и локального осциллятора равны между собой, то $v_{IF} = 0$ (т. е. вырождается в постоянный сигнал), и такой процесс детектирования называется гомодинным переходом.

Для эффективного преобразования и обеспечения низкого шума в миллиметровом и субмиллиметровом спектральных диапазонах может быть использовано только несколько типов детекторов в качестве смесителей. Часто применяют приборы, имеющие сильную электрическую квадратичную нелинейность. Примерами являются прямосмещенные диоды Шоттки, сверхпроводник — диэлектрик — сверхпроводник (SIS) с туннельным переходом, полупроводниковые и сверхпроводниковые болометры НЕВ, сверхрешетки (SL). Схематические вольт-амперные характеристики таких приборов показаны на рис. 3.

Одновременно с разумной эффективностью преобразования и низким шумом эти нелинейные приборы должны обладать высокой операционной скоростью преобразования для обеспечения широкой полосы для последующего усиления сигналов при намного более низких частотах ($f \sim 1...30 \ \Gamma\Gamma$ ц).

При большой мощности локального осциллятора W_{LO} можно детектировать относительно малую мощность сигнала W_S . Когда такое условие соблюдается (при $W_{LO} \gg W_S$), квантовый шум в сигнальном потоке может быть доминирующим шумом и для внутреннего усиления сигнала G=1

для не фотопроводящих детекторов при отношении сигнала κ шуму S/N=1

$$W_{S, het}^{\min} = \frac{hv}{\eta} \Delta f, BT,$$

а для минимальной обнаруживаемой энергии имеем $E_{S,\,het}^{\,\,\rm min}=\frac{h\nu}{\eta}\,.$ Для эффективности связи $\eta=1$ означает квантовый предел обнаружения сигнала, так как при этом энергия одного фотона, принимаемая не

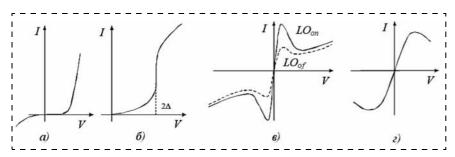


Рис. 3. Схематические вольт-амперные характеристики нелинейных элементов, на которых основаны терагерцовые гетеродинные приемники:

a — диод Шоттки; δ — SIS; ϵ — HEB; ϵ — SL [2]

фотопроводящим детектором, трансформируется в кинетическую энергию одного электрона, который затем пересекает барьер.

Для гетеродинного детектирования может быть показано, что NEP определяется выражением (BLIP режим):

NEP_{het} =
$$W_{S, het}^{min} / \Delta f = \frac{hv}{\eta}$$
, Βτ/Γιι.

Заметим, что для гетеродинного детектирования единицами измерения NEP являются $Bt/\Gamma u$ вместо $Bt/\Gamma u^{0,5}$, как для прямого детектирования.

Чувствительность гетеродинных детекторов часто дается в терминах температуры шума смесителя T_{mix} , которая коррелирует с эквивалентной мощностью шума смесителя:

$$NEP_{mix} = k_B T_{mix}$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Для спектральной зоны $\lambda \approx 3$ мм ($\nu \approx 100$ ГГи), где есть окно прозрачности атмосферы, значение $T_S^{\min} = E_{S,\,het}^{\,\min}/k_B = h\nu/k_B \approx 4,8$ К является фундаментальным пределом шумовой температуры, следующим из принципа неопределенности любых одновременных измерений амплитуды и фазы электромагнитной волны.

Предельные значения шумовой температуры гетеродинных терагетеродинных детекторов часто сравнивают, используя значения T_S^{\min} . Поскольку гетеродинные детекторы измеряют как амплитуду, так и фазу одновременно, они регулируются принципом неопределенности и, следовательно, они ограничены квантовым шумом при абсолютном уровне шума 48 К/ТГц.

Традиционно доступная технология терагерцовых приемников использует смесители на основе диодов с барьерами Шоттки (SBD) с накачкой локальным осциллятором на основе газового лазера. Температура шума таких приемников по существу достигает предела 50 hv/k_B в частотном диапазоне ниже 3 ТГц (рис. 4). Свыше 3 ТГц происходит увеличение $T_{\rm S}^{\rm min}$, в основном вследствие увеличивающихся потерь в антеннах и снижения характеристик самого диода. В последние два десятилетия впечатляющие улучшения в чувствительности приемников были достигнуты при использовании сверхпроводящих SIS- и НЕВ-смесителей. На рис. 4 изображены селективные шумовые температуры таких приемников. SIS-смесители на основе Nb обеспечивают почти квантово-ограниченные характеристики до частоты 0,7 ТГц.

В отличие от смесителей SBD и SIS смесители НЕВ являются тепловыми детекторами. До 2,5 ТГц шумовая температура близка к линии $10\ hv/k_B$. По сравнению с барьерами Шоттки смесители на ос-

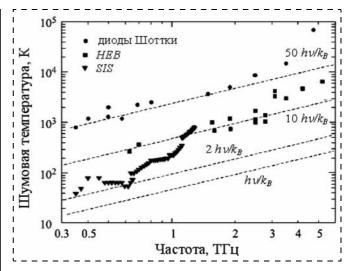


Рис. 4. Шумовая температура смесителей на основе барьеров Шоттки, SIS-смесителей и HEB-смесителей, действующих в терагерцовом спектральном диапазоне [1, 9]

нове НЕВ требуют на три или четыре порядка меньшую мощность локального осциллятора.

Гетеродинные детекторы чаще всего используются в исследованиях при измерениях излучения космического микроволнового фона (СМВ) в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах. Типичный приемник включает коническую антенну, усилитель, полосовой фильтр и детектор на основе SIS или HEB.

Сравнение гетеродинного и прямого детектирования

Гетеродинное детектирование предлагает высокое спектральное разрешение $v/\Delta v \sim 10^5...10^6$. Очень высокое спектральное разрешение возможно, пока $v_{IF} \ll v$. Но для гетеродинных систем, особенно для SBD-приемников в терагерцовой области, критическим компонентом является локальный осциллятор.

В то же время детекторы с прямым детектированием, как правило, действуют в широком спектральном диапазоне, и когда фотонный фон низок, могут обеспечивать достаточно высокое разрешение. Они предпочтительнее для умеренного спектрального разрешения $v/\Delta v \approx 10^3...10^4$ или ниже, а также для формирования изображений. Детекторы с прямым детектированием могут использоваться в таких применениях, где чувствительность более важна, чем спектральное разрешение.

Иметь ограниченную фоном матрицу детекторов важно с точки зрения исключения, например, фонового шума неба, поскольку любая пространственно коррелированная компонента этого шума, детектируемая во всех сенсорах в матрице, может быть существенно подавлена. Среди детекторов с прямым детектированием низкотемпературные болометры обычно обеспечивают наивысшую

чувствительность от дальнего инфракрасного до миллиметрового диапазона электромагнитного спектра, обеспечивая ограниченные фоном характеристики с NEP $\sim (0,4...3) \cdot 10^{-19}$ Вт/ $\Gamma \mu^{0,5}$ при рабочей температуре 100...300 мК. В условиях микроволнового фона (СМВ) использовались системы когерентных детекторов и некогерентные болометрические системы. Для космических экспериментов наземного базирования применимыми являются оба типа детекторов.

По сравнению с прямым детектированием гетеродинное детектирование обладает преимуществами и недостатками. Преимущества гетеродинного детектирования заключаются в следующем:

- оно может детектировать частотную модуляцию и фазовую модуляцию;
- доминирующий шум следует из флуктуаций мощности гетеродина W_{LO} и он более вероятен, чем шум фонового излучения, таким образом, обеспечивается избирательность, например, против фонового потока и т. д.;
- процесс преобразования частоты *IF* обеспечивает усиление так, что выходной сигнал *IF* детектора может быть сделан больше чем, например, тепловой и генерационно-рекомбинационный шум;
- усиление преобразования пропорционально W_{LO}/W_S и, таким образом, намного меньшая мощность сигнала излучения может быть обнаружена по сравнению с прямым детектированием.

Недостатками гетеродинного детектирования являются следующие:

- оба пучка должны совпадать и быть равными по диаметру, и также их векторы Пойтинга должны совпадать;
- волновые фронты обоих пучков должны иметь одинаковые радиусы кривизны и иметь похожие структуры поперечных пространственных мод, поэтому они должны быть поляризованы в одном направлении;
- трудности в производстве матриц большого формата.

Системы когерентного детектирования (со смесителями SIS или SBD), как правило, ограничены в детектировании сигналами с частотами, превышающими 1 ТГц. Гетеродинные НЕВ-смесители и детекторы прямого детектирования на основе сенсоров, действующих вблизи края перехода в сверхпроводящее состояние (TES) почти не имеют практических ограничений в применении в коротковолновом субмиллиметровом диапазоне.

Электромагнитная связь

В видимом или ИК диапазонах чувствительные элементы непосредственно поглощают излучение. Но в субмиллиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн, как правило, антенная электри-

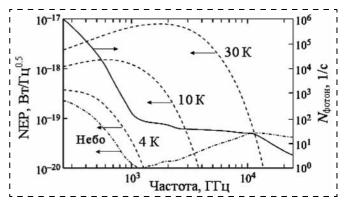


Рис. 5. NEP для детекторов, ограниченных фотонным шумом, от фона и от излучения от телескопа (зеркал) (5 % — излучательная способность, температура зеркала 4 K, 10 K и 30 K) для спектрометра с умеренным разрешением ($v/\Delta v = 1000$) и потока падающих фоновых фотонов ($N_{\rm фотон}$) в зависимости от частоты [1, 10]

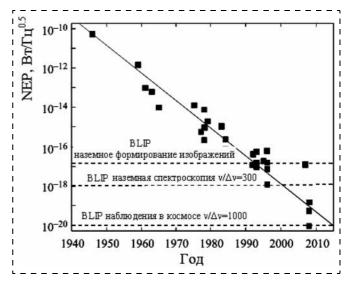


Рис. 6. Картина, показывающая улучшение NEP-болометров в два раза каждые два года [1]

ческая связь предпочтительнее для введения электромагнитной мощности в чувствительный элемент, объем которого может быть на много порядков меньше длины волны. Этот метод состоит из переноса полученной антенной мощности к сенсору. С начала 1980-х годов планарные антенны обычно используются для связи тонкопленочных чувствительных элементов с полями излучения. Использование широкополосных планарных антенн предпочтительно для улучшения связи между излучением и прибором, но не обеспечивает необходимую чувствительность и высокое быстродействие прибора.

Результаты расчетов NEP для терагерцовых тепловых детекторов, включающие предел фонового шума, показаны на рис. 5 для низкой температуры фона. Число фотонов не мало даже для космического фона, и уменьшение NEP детектора для обнаружения индивидуальных терагерцовых фотонов должно сопровождаться уменьшением влия-

ния потока флуктуаций излучения от объекта и фонового излучения при использовании, например, узкополосного охлаждаемого фильтра или охлаждения частей объекта.

Применение тепловых детекторов, характеризующихся малой тепловой проводимостью в рабочих условиях глубокого охлаждения детектора (T << 200 мK), позволяет достичь значений NEP ≈ 10^{-19} ... $10^{-20}~{\rm Br/\Gamma u^{0,5}}$ и предоставляет возможность для реализации режима счета фотонов в терагерцовом частотном диапазоне. На рис. 6 показаны характеристики болометра, которые улучшались за период в более чем половину столетия, начиная от неохлаждаемых вариантов до суб-Кельвиновского охлаждения для приложений с космическим фоном.

Заключение

Настоящий прогресс в технологии терагерцовых детекторов обеспечивается решением технологических проблем, новыми физическими концепциями и явлениями, а также многообещающими приложениями. Характеристики нескольких типов дискретных детекторов и малоформатных матриц, действующих при низких или суб-Кельвиновских температурах (например, SIS, HEB, TES и болометры на холодных электронах (СЕВ)) близки к предельным характеристикам при низком уровне фона. Они охватывают весь терагерцовый диапазон. Однако будущее улучшение чувствительности будет обеспечиваться использованием крупноформатных матриц со считыванием в фокальной плоскости для обеспечения высокоразрешающей спектроскопии ($v/\Delta v \sim 10^7$) и регистрации при частотах, превышающих 1 ТГц. Сверхпроводящие детекторы НЕВ характеризуются хорошими темновыми характеристиками, гигагерцовой скоростью счета и, кроме того, перспективны как счетчики отдельных фотонов в широком ИК спектральном диапазоне. Сомнительно, что сверхпроводящие НЕВ, действующие при высоких температурах, достигнут чувствительности низкотемпературных сверхпроводящих НЕВ из-за избыточного шума, но вследствие короткого времени электрон-фононной релаксации эти материалы являются перспективными для широкополосных приборов.

Неохлаждаемые и охлаждаемые гетеродинные SBD-детекторы могут обеспечивать относительно высокую чувствительность и подходят для многих применений в миллиметровом и субмиллиметровом спектральных диапазонах, но их сложно объединить в матрицы с большим числом пикселей вследствие отсутствия мощных компактных твердотельных источников локальных осцилляторов (>1 мВт). Сегодня доступны системы с однопиксельными когерентными SBD-детекторами или только со средним числом пикселей, но важной проблемой является их эффективное применение при у > 1 ТГц, что обусловлено увеличением уровня шума из-за физических ограничений их работы.

Одной из важных компонент терагерцовой технологии являются неохлаждаемые или слегка охлаждаемые терагерцовые сенсоры, требующие дальнейшего улучшения чувствительности, которое сделает системы менее сложными и громоздкими. В большинстве миллиметровых и субмиллиметровых спектрометров со средним разрешением часто используются неохлаждаемые детекторы, действующие в широкой полосе частот. Преимущества неохлаждаемых детекторов заключаются в относительной простоте схемы, а также в их способности действовать при комнатной температуре в широкой полосе частот. Их NEP находится в диапазоне $10^{-9}...10^{-11}$ Вт/ Γ ц 0,5 . Представляют интерес и исследования, направленные на создание новых разработок терагерцовых и субмиллиметровых детекторов, например, на основе низкоразмерных структур из HgCdTe [11—15], на основе PbSnTe : In [16—18], на основе квантовых колец [19] и квантовых точек Ge/Si [20].

Неохлаждаемые или слегка охлаждаемые сенсоры на основе, например, плазмонного резонанса 2D-электронов в HEMTs перспективны для использования в крупноформатных матрицах в системах с низкой стоимостью [1, 2]. Другие разработанные или разрабатываемые неохлаждаемые терагерцовые тепловые детекторы прямого обнаружения с NEP $\sim 10^{-10}...10^{-11}$ Вт/ Γ ц 0,5 могут быть использованы во многих низкоразрешающих спектроскопических применениях и системах активного наблюдения.

Работа была поддержана в рамках следующих программ: АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)" (рег. № 2.1.2/12459), ФЦП "Научные и научно-инновационные кадры инновационной России" (проекты ГК 02.740.11.0444, ГК 02.740.11.0562), а также поддержана проектом по гранту НШ-4297.2010.2.

Список литературы

- 1. Sizov F. THz radiation sensors // Opto-Electronics Review.
- 2010. Vol. 18. N 1. P. 10—36.

 2. Sizov F., Rogalsky A. THz detectors // Progress in Quantum Electronics. 2010. Vol. 34. P. 278—347.
- 3. Sizov F., Rogalsky A. Terahertz detectors and focal plane arrays // Opto-Electronics Review. 2011. Vol. 19. N 3. P. 346—404.

4. Rogalsky A. Infrared detectors / 2nd. ed., New York: CRC

Press, Taylor & Francis Group, 2011. 876 p.

- 5. Wei J., Olaya D., Karasik B. S., Pereverzev S. V., Sergeev A. V., Gershenzon M. E. Ultrasensitive hot-electron nanobolometers for terahertz astrophysics // Nat. Nanotechnol, 2008. N 3. P. 496-500.
- 6. **Siegel P. H.** Terahertz technology // IEEE T. Microw. Theory. 2002. Vol. 50. P. 910—928.
 7. **Siegel P. H., Dengler R. J.** Terahertz heterodyne imaging. Introduction and techniques // Int. J. Infrared Milli. Waves. 2006. Vol. 27. P. 465-480.
- 8. Chattopadhyay G. Future of heterodune receivers at submillimeter wavelengths // Digest IRMMW-THZ-2005 Conf. 2005. P. 461-462.

- 9. Hubers H. W. Terahertz heterodyne receivers // IEEE J. Sel. Top. Quant / Electron. 2008. Vol. 14. P. 378—391.
- 10. Karasik B. S., Olaya D., Wei J., Pereverzev M. E., Kawamura J. H., McGrath W. R., Sergeev A. V. Record-low NEP in hot-electron titanium nanobolometers // IEEE T. Appl. Supercon. 2007. Vol. 17. P. 293-297.
- 11. Стафеев В. И. Теллуриды кадмия-ртути: фотоприемники инфракрасного диапазона, другие приборы. М.: ФГУП "НПО Орион", 2011. 204 с.
- 12. Сизов Ф. Ф., Апатская М. В., Гуменюк-Сычевская Ж. В., Забудский В. В., Момот Н. И., Смолий М. И., Цыбрий З. Ф., Дворецкий С. А., Михайлов Н. Н., Сахно Н. В. Многоэлементные приемники терагерцового излучения на CdHgTe // Прикладная физика. 2011. № 2. С. 61—67.
- 13. Михайлов Н. Н., Дворецкий С. А., Швец В. А., Сидоров Ю. Г. Рост НдТе квантовых ям для приемников ИК и ТГц излучения // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники "Фотоника-2011", Новосибирск, 22—26 августа 2011. С. 41.
- 14. Спирин К. Е., Жолудев М. С., Антонов А. В., Румянцев В. В., Гавриленко В. И., Михайлов Н. Н., Дворецкий С. А. Терагерцовая фотопроводимость в гетероструктурах HgTe/CdHgTe(013) с квантовыми ямами // Тез. докл. рос-HgTe/CdHg1e(U13) с квантовыми дмары // сойской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники Новосибирск, 22—26 августа 2011. С. 43.
- 15. Сизов Ф. Ф., Забудский В. В., Цибрий З. Ф., Бунчук С. Г., Момот Н. И., Михайлов Н. Н., Дворецкий С. А. Регистрация ТГц. суб-мм излучения структурами с квантовыми ямами на основе КРТ // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофото-

электроники "Фотоника-2011", Новосибирск, 22-26 августа 2011. С. 123.

16. Долженко Д. Е., Черничкин В. И., Рябова Л. И., Никорич А. В., Касьян В. А., Дашевский З. М., Ганичев С. Д., Данилов С. Н., Бельков В. В., Хохлов Д. Р. Терагерцовая фотопроводимость и новый тип локальных состояний в легированных сплавах на основе теллурида свинца // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники "Фотоника-2011", Новосибирск, 22—26 августа 2011. С. 17. 17. **Климов А. Э., Шумский В. Н.** Матричные фотоприем-

ники PbSnTe:In на кремнии для дальнего ИК и терагерцового диапазонов // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники "Фотоника-2011", Новосибирск, 22—26 августа

18. Акимов А. Н., Климов А. Э., Пащин Н. С., Шумский В. Н. Особенности динамики фототока в пленках PbSnTe:In в терагерцовой области спектра // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники "Фотоника-2011", Новосибирск, 22—

26 августа 2011. С. 113.

19. Зиновьев В. А., Кучинская П. А., Ненашев А. В., Двуреченский А. В., Володин В. А., Liu С. W. Квантовые кольые Ge/Si для приемников ИК и терагерцового излучения // Тез. докл. российской конф. и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоэлектроники "Фото-

ника-2011", Новосибирск, 22—26 августа 2011. С. 33. 20. Жукова Е. С., Горшунов Б. П., Юрьев В. А., Арапкина Л. В., Чиж К. В., Чапнин В. А., Калинушкин В. П., Прохоров А. С., Михайлова Г. Н. Поглощение терагерцового излучения в гетероструктурах Ge/Si(001) с квантовыми точками // Письма в ЖЭТФ. Т. 92. № 12. С. 877—883.

УДК 681.586

С. П. Тимошенков¹, д-р техн. наук, проф., зав. каф., e-mail: spt@miee.ru,

Д. С. Гаев², канд. хим. наук, доц.,

e-mail: dahir@mail.ru,

А. Н. Бойко¹, канд. техн. наук, доц.,

e-mail: ant nico@mail.ru,

Н. М. Горшкова¹, канд. техн. наук, доц.,

e-mail: gorshkovan@bk.ru, ¹Национальный исследовательский университет "МИЭТ",

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ГАЗОПОГЛОЩАЮЩИХ СТРУКТУР В СОСТАВЕ МЭМС

Поступила в редакцию 06.09.2011

Рассматриваются способы применения пористого кремния при создании газопоглощающих структур в составе микроэлектромеханических систем. Предлагаемые способы позволяют создавать газопоглощающие структуры с высоким значением эффективной поверхности и сорбционной емкости, совместимые с технологиями микросистемной техники.

Ключевые слова: пористый кремний, МЭМС, газопоглощающие структуры, геттеры, наноструктурирование

Введение

Одно из первых применений пористого кремния (PSi) в микромеханике — его использование в качестве жертвенного слоя [1-3]. Сегодня возможности его применения в технологии МЭМС существенно расширились: пористый кремний используется для создания трехмерных микромеханических структур (мембран, консольных балок и т. д.) [4—7], как функциональный материал в составе различных сенсоров [8], а также как диэлектрик [9]. Достоинства использования пористого кремния в микромеханике — простота получения, возможность применения планарных процессов, совместимость с технологиями микрообработки.

Многие микроэлектромеханические системы и устройства требуют контроля газовой среды или поддержания вакуума в рабочем объеме и, соответственно, применения газопоглотителей (геттеров). Одно из условий эффективности газопоглотителя — наличие развитой поверхности, увеличивающей его сорбционную емкость. Площадь эффективной поверхности пористого кремния с порами нанометрового диапазона составляет до $1000 \text{ m}^2/\text{см}^3$ [10], и хотя кремний не является эффективным геттерным материалом, весьма перспективным представляется комбинация PSi и активных металлов.

В данной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по применению пористого кремния при создании газопоглощающих структур (геттеров) в составе микроэлектромеханических систем. Предложены технологические решения, в которых пористый кремний с порами микро- и нанометрового диапазона используется в качестве матрицы для осаждения активных металлов или их сплавов.

Результаты исследований и их обсуждение

Традиционно для нужд электроники газопоглотители изготавливают прессованием порошков активных металлов. При этом могут использоваться органические компоненты, которые удаляются при последующей термической обработке, электрофорезе или трафаретной печати [11]. Используются активные металлы и их сплавы в виде порошков с размерами частиц в диапазоне 20...100 мкм. Порошки подвергают термическому спеканию в инертной атмосфере или в вакууме при температуре 800...1200 °C, что обеспечивает пористость и механическую прочность структуры. Проблема осыпания микрочастиц решается нанесением несплошной металлической пленки на поверхность газопоглотителя [11].

Недостатками газопоглотителей, получаемых спеканием порошков, являются:

- высокие температуры технологического процесса спекания;
- сложность монтажа в микроэлектромеханические системы;
- ограниченность эффективной поверхности структуры относительно большими размерами частиц 20...100 мкм (использование порошков с меньшим диаметром частиц затруднительно).

Другой способ получения газопоглотителей, применяемый в том числе в технологии МЭМС, — напыление слоев активных металлов. Режимы процесса напыления должны обеспечивать развитую активную поверхность создаваемой газопоглощающей структуры [11—13].

Технология формирования газопоглощающих слоев с использованием катодного распыления разработана итальянской компанией SAES Getters [13]. Пористость структуры определяется особенностями реализации процесса катодного распыления: подложка, на которую ведется распыление, охлаждается, это затрудняет миграцию осажденных атомов и, соответственно, их упорядочение в виде регулярной структуры. В результате получается иррегулярная гранулированная пленочная структура, толщина которой находится в интервале 1...10 мкм. Описываемые структуры обладают высоким значением эффективной поверхности, отношение эффективной поверхности к геометрической составляет не менее 20.

Нами были проведены исследования по формированию наноструктурированных газопоглощающих пленок методом магнетронного распыления,

позволяющим наносить пленки сложного состава [12, 14, 15]. Пленки осаждали на кремниевые монокристаллические подложки и подложки из стекла, которые являются базовыми конструкционными материалами технологий МЭМС. Проведенные эксперименты позволили получить наноструктурированные пленки состава $Ti_{x}V_{1-x}$ толщиной от 0,2 до 2 мкм. Проведенный анализ свидетельствует о наличии мелкодисперсной структуры со средним размером зерен около 20 нм. По результатам исследования изломов методами электронной и ионной микроскопии показано, что подобная структура сохраняется по всей толщине пленок. Значение фрактальной размерности этих слоев составляет 2,5...2,7 — это указывает на высокое значение площади эффективной поверхности.

Недостаток методов распыления при создании газопоглотителей — сложность получения структур толщиной более 50 мкм. Ограничивающим фактором является в основном длительное время формирования структуры с использованием процессов катодного или магнетронного распыления. Кроме того, проблематично получение открытой пористости напыляемых пленок, из-за чего затруднительна диффузия газа в материал, особенно с возрастанием толщины газопоглощающей структуры.

Нами предложены технологические решения по применению пористого кремния при создании газопоглотителей для МЭМС, позволяющие преодолеть указанные выше проблемы. Первый из предложенных вариантов — создание нанокомпозитной газопоглощающей структуры, представляющей собой микро- и мезопористый кремний, на стенки пор которого осаждается слой активного металла или сплава на основе активных металлов (рис. 1). Для достижения максимальной эффективности металлический слой должен изоморфно покрывать поверхность пор по всей толщине пористого слоя. Такая структура обладает практически сравнимой с пористым кремнием эффективной поверхностью и, соответственно, высокой сорбционной емкостью. Подобные газопоглотители могут быть легко встраиваемы внутрь мини-

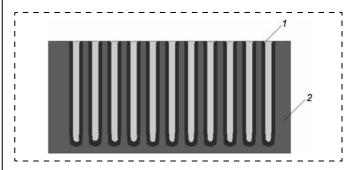


Рис. 1. Нанокомпозитная газопоглощающая структура: I — пористый кремний; 2 — слой активного металла или сплава на основе активных металлов

атюрных объемов с применением отработанных в микросистемной технике технологий сборки и микрообработки.

Были проведены экспериментальные и теоретические исследования в целях создания описанной выше нанокомпозитной структуры. Для получения пористого слоя использовалась технология электрохимического анодирования, которая позволяет получать структуры с диаметром пор в широком диапазоне — от 10 нм до нескольких микрометров [16]. Глубина пор при этом не лимитируется и может соответствовать толщине используемой кремниевой подложки.

Для получения экспериментальных структур пористого кремния использовался вертикальный вариант электрохимической ячейки из фторопласта с кремниевым анодом и платиновым катодом, конструктивно выполненным в виде сетки. Исходными структурами служили пластины монокристаллического кремния p-типа ориентации (100) с удельным сопротивлением 10 Ом · см. Электролит содержал водные растворы HF (40 %) и C_2H_5OH (96 %) в соотношении 1:1. Изменяя силу тока (150...400 A/M^2) и время анодирования (10...30 мин), получали пористые слои различной толщины и микроструктуры.

Осаждение активных металлов на стенки пор предлагается проводить электрохимическим способом, обеспечивающим, при определенных режимах, нанесение слоя металлов равномерно по всей поверхности пор с сохранением открытой пористости структуры [10, 17]. Толщина слоя активных металлов в нанокомпозитной структуре варьируется в широком диапазоне и определяется размером пор и требованием сохранения открытой пористости. Для получения кремниевой матрицы могут быть использованы монокристаллические кремниевые пластины толщиной 300...500 мкм, применяемые в микроэлектронной и микросистемной технологии, а также кремниевые слои, формируемые, например, осаждением кремния из газовой фазы.

В качестве газопоглощающего активного металла может быть использован титан. Один из вариантов электрохимического осаждения титана осуществляется анодированием водного раствора оксалата титана (TiC_2O_4) при комнатной температуре и плотности тока $300...500~\text{A/m}^2$ [17]. После осаждения слоя металла структура промывается этиловым спиртом, затем высушивается в вакуумной камере при температуре $200~^{\circ}\text{C}$ в течение 20~мин.

Несмотря на потенциальную эффективность такого рода структур следует отметить сложность реализации процесса изоморфного осаждения металлов на стенки наноразмерных пор. Незначительные отклонения режимов электрохимического осаждения от оптимальных значений приводят

к капсулированию мелких пор и, соответственно, к уменьшению эффективной поверхности газопоглощающего слоя.

Предлагаемый ниже способ применения пористого кремния при формировании газопоглощающих структур, позволяющий избавиться от указанного недостатка, основан на использовании пористого кремния в качестве жертвенного слоя. Пористый кремний в данном случае заполняется активным металлом или сплавом активных металлов. Жертвенный слой в конечном итоге удаляется, и получается слой газопоглощающего материала с развитой поверхностью. Толщина и эффективная поверхность газопоглощающей структуры, как и в первом случае, определяется свойствами используемой пористой структуры.

Для формирования пористого кремниевого слоя, как и в первом случае, использовался метод электрохимического анодирования. На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлено изображение экспериментально полученной металлической (медной) структуры с развитой поверхностью после удаления жертвенного кремниевого слоя.

Выводы

Практическая реализация предложенных способов создания газопоглотителей для МЭМС может обеспечить, в перспективе, получение газопоглощающих структур с эффективной поверхностью до 1000 м²/см³. Газопоглощающие структуры могут быть реализованы практически без ограничений по толщине, толщина структуры ограничивается только толщиной используемой кремниевой подложки — это дает эффект увеличения сорбционной емкости по сравнению с технологиями формирования газопоглощающих слоев распылением. Кроме того, при использовании пористого кремния возможно получение газопоглотителей с открытой пористостью.

Предложенные способы имеют ряд преимуществ и по сравнению с технологиями порошковой металлургии. Во-первых, рассмотренные способы наноструктурирования обеспечивают получение регулярной пористой структуры с диаметром пор до 10 нм, что обеспечивает большую пористость газопоглотителей. Во-вторых, применяются меньшие температуры технологических процессов — 200...500 °C вместо 800...1200 °C. И в-третьих, предложенные решения совместимы с отработанными в микросистемной технике технологиями сборки и микрообработки.

Исследования проведены в рамках реализации $\Phi\Pi\Pi$ "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы (государственный контракт N Ω Ω Ω Ω

Список литературы

- 1. Bell T. E. at all. Porous silicon as a sacrificial material // J. Micromech. Microeng. 1996. N 6. P. 361-369.
- 2. Lehmann V., Rönnebeck S. MEMS techniques applied to the fabrication of anti-scatter grids for X-ray imaging // Sensors
- and Actuators. 2002. A 95. P. 202–207.

 3. **Ding D., Liu Z., Liu L., Li Z.** A surface micromachining process for suspended RF-MEMS applications using porous silicon // Microsystem Technologies. 2003. N 9. P. 470-473.
- 4. Kim Y. at all. Design and Fabrication of Air-Bridge CPW using Porous Silicon and MEMS Technology // Sensors and Materials. 2005. Vol. 17. N 55. P. 289-298.
- 5. Aravamudhan S. at all. Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell // Sensors and Actuators. 2005. A 123–124. P. 497–504.
- 6. Fernandez R. E. at all. MEMS Composite Porous Silicon. Polysilicon Cantilever Sensor for Enhanced Triglycerides Biosensing // Sensors Journal, IEEE. 2009. Vol. 9. Issue 12. P. 1660—1666.
- 7. Sujatha L., Bhattacharya E. Silicon/Porous Silicon composite membrane for high sensitivity pressure sensor // Proc. of SPIE. 2007. Vol. 6464, 64640O.
- 8. Ouyang H., Fauchet Ph. M. Biosensing using porous silicon photonic bandgap structures // Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng. 2005. Vol. 6005, 6005081.
- 9. Karachevtseva L. A. at all. Electrical properties of macroporous silicon structures // Semiconductor Physics,

- Quantum Electronics & Optoelectronics. 2001. Vol. 4. N 1. P. 40—43.
- 10. **Granitzer P., Rumpf K.** Porous Silicon A Versatile Host Material // Materials. 2010. N 3. P. 943—998.
- 11. **Porous** getter devices with reduced particle loss and method for manufacturing same: Pat. US № 7122100.
- 12. Тимошенков С. П., Гаев Д. С., Бойко А. Н., Горшкова Н. М. Исследование и разработка газопоглощающих покрытий для МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 2. C. 24—27.
- 13. **Multilayer** getter structures and methods for making same: Pat. US № 7745014.
- 14. Тимошенков С. П., Гаев Д. С., Бойко А. Н. Исследование наноструктурированных газопоглощающих покрытий $\text{Ti}_{1-x}V_x$ // Междунар. научно-техн. конф. "Нанотехнологии функциональных материалов — $H\overline{\Phi}M$ '10". СПб.: Изд-во политехн. университета. 2010. С. 483—485.
- 15. Тимошенков С. П., Гаев Д. С., Бойко А. Н. Исследование морфологических особенностей наноструктурированных пленок на основе сплава $Ti_{1-x}V_x$ // III Междунар. научно-техн. конф. "Микро- и нанотехнологии в электронике", г. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2010. С. 122—125.
- 16. Зимин С. П. Пористый кремний материал с новыми
- свойствами // СОЖ. 2004. № 1. С. 101—107. 17. **Червоный И. Ф., Листопад Д. А.** Альтернативные технологии производства титана // Металлургия. Сб. научных тр. Запорожской государственной инженерной академии. 2010. Вып. 22.

УДК 539.217.554.628

- Т. Н. Назарова, канд. техн. наук, доц.,
- **Л. В. Сергиенко**, аспирант,
- В. В. Петров, канд. техн. наук, доц.,
- Е. И. Кравченко, ассистент,

Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге,

e-mail: nazarova@hotmail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКОхимических, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК COCTABA SiO₂ZrO_x

Поступила в редакцию 07.09.2011

Рассмотрено формирование тонких пленок газочувствительного материала состава $SiO_2 ZrO_x$ золь-гель методом. Было проведено исследование их физико-химических и электрофизических свойств, а также изучены газочувствительные характеристики. Определено, что сенсор газа, изготовленный на основе пленок газочувствительного материала состава SiO_2ZrO_r , проявляет селективную чувствительность к диоксиду азота в диапазоне рабочих температур 30...200 °C.

Ключевые слова: золь-гель метод, газочувствительный материал, диоксид азота

Введение

В последнее время большое внимание уделяется синтезу многокомпонентных неорганических оксидных материалов, имеющих нанокомпозитное строение и заданные физико-химические и электрофизические свойства. Материалы на основе диоксида циркония обладают рядом специфических свойств, таких как полупроводниковая проводимость, химическая устойчивость, хорошая термическая стабильность, низкая термическая проводимость при высоких температурах, большая механическая прочность [1—3]. Кроме этого, диоксид циркония применяется в качестве газочувствительного материала в сенсорах метана, водорода, оксида углерода, кислорода, диоксида азота и паров этанола [4—6]. Однако данные сенсоры имеют высокие рабочие температуры (более 250 °C). Для улучшения указанных характеристик сенсоров необходимо применение современных технологий получения наноразмерных материалов и контроль их электрофизических и физико-химических свойств, обеспечивающих высокие газочувствительные характеристики.

Нами разработана золь-гель технология, позволяющая получать нанокомпозитные материалы, чувствительные к газам при невысоких рабочих температурах [7, 8].

В данной работе золь-гель методом получены тонкопленочные материалы состава SiO₂ZrO₂ и изучены их электрофизические свойства и газочувствительные характеристики по отношению к диоксиду азота в диапазоне рабочих температур 30...200 °C.

Методика эксперимента

Исходный раствор получали путем смешения цирконийсодержащего водного раствора и спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) так, что соотношение Zr: Si по массе в исходных растворах составило 0,1 и 0,4. Цирконийсодержащий раствор готовили растворением ZrO(NO₃)₂ в воде при температуре 150 °C в течение 60 мин. Пленкообразующий раствор формировался золь-гель методом из спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС), воды и соляной кислоты. Растворы наносились центрифугированием на окисленные кремниевые подложки с последующей термической обработкой в диапазоне температур 120...700 °C. Схема технологического процесса получения пленок состава SiO₂ZrO₂ показана на рис. 1.

Толщину полученных пленок исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сколе образца. Морфологию поверхности пленок $\mathrm{SiO}_2\mathrm{ZrO}_x$ исследовали методом атомносиловой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro. Средняя квадратичная шероховатость поверхности (S_q) была оценена с помощью программы $\mathit{Image Analysis}$. Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на установке ДРОН6-7 (длина волны $\mathrm{Co}_{\mathrm{K}\alpha}=0,17903$ нм). Оценка размеров кристаллитов была выполнена по уравнению Шеррера.

Исследования электрофизических свойств и газочувствительных характеристик образцов пленок ГЧМ проводили по методике, описанной в работе [7]. Для этого на поверхности образцов вакуумным напылением формировали контактные площадки V—Cu—Ni.

Энергию активации проводимости $E_{\rm a}$ и ширину запрещенной зоны материала $E_{\rm g}$ рассчитывали по



Рис. 1. Схема технологического процесса получения пленок состава SiO_2ZrO_ν

результатам измерения температурной зависимости сопротивления.

Газовая чувствительность в интервале температур 30...200 °С характеризовалась коэффициентом чувствительности S_k , определяемым по формуле

$$S_k = \frac{G_{gas} - G_0}{G_0}, (1)$$

где G_{gas} — электрическая проводимость пленки при воздействии газа заданной концентрации; G_0 — электрическая проводимость пленки в воздухе при отсутствии газа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина пленочных материалов, оцененная прямым измерением методом РЭМ, составила 0,2...0,3 мкм в зависимости от соотношения Zr : Si в исходном растворе.

Результаты АСМ поверхности образцов пленочных материалов с различным содержанием циркония и температурой отжига образцов представлены на рис. 2.

Оценка средней квадратичной шероховатости поверхности пленочных образцов показала, что при повышении температуры отжига пленочного материала с 500 до 700 °C значение величины S_q увеличивается с 1,4 до 7,8 нм. Кроме того, при увеличении доли атомов циркония в исходном растворе с 0,1 до 0,4 значение S_q возрастает с 7,8 до 20,3 нм. Данный факт может быть связан с образованием диоксида циркония, а также с кристаллизацией оксида кремния при температуре 700 °C, который после отжига при 500 °C большей частью находится в аморфном состоянии.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образование кристаллитов диоксида циркония и кремния наблюдается при более высокой температуре отжига — $700\,^{\circ}\mathrm{C}$ (рис. $3, \delta$). Фазовый состав пленок, отожженных при температуре $500\,^{\circ}\mathrm{C}$, характеризуется большей неоднородностью (рис. 3, a), что связано с существованием переходных состояний соединений кремния и циркония при данных условиях.

Оценка размеров кристаллитов ZrO_2 показывает их увеличение с 35 до 56 нм при повышении температуры отжига с 500 до 700 °C для образцов с соотношением Zr: Si=0,1 в исходном растворе.

При исследовании электрофизических характеристик были измерены температурные зависимости поверхностного сопротивления пленок (рис. 4). Из графика зависимости видно, что сопротивление пленок уменьшается с повышением температуры по экспоненциальному закону $R = R_0 \exp(-\Delta E/2kT)$. Увеличение концентрации циркония в пленкообразующем растворе приводит к более сильной зависимости сопротивления пленки от температуры.

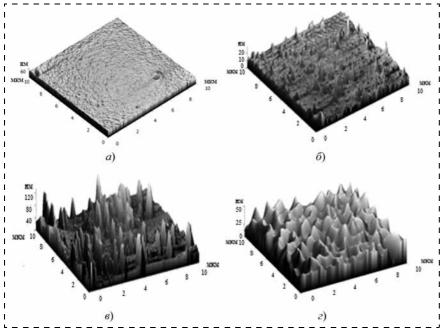


Рис. 2. Изображения поверхностей пленочных материалов, полученных методом ACM, с соотношением Zr:Si в исходном растворе 0,1 (a, s) и 0,4 (δ, ε) при температуре отжига $500~^{\circ}$ C (a, δ) и $700~^{\circ}$ C (s, ε)

По результатам измерения температурной зависимости сопротивления был проведен расчет энергии активации проводимости ($E_a = 0.4$ эВ) и эффективной ширины запрещенной зоны пленочного материала ($E_g = 0.8$ эВ). Необходимо отметить, что рассчитанные значения ширины запрещенной зоны и энергии активации пленок материалов состава SiO_2ZrO_x значительно ниже значений этих пара-

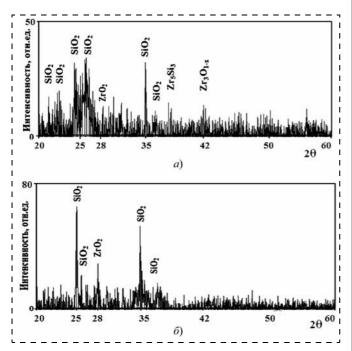


Рис. 3. Результаты РФА пленочных материалов состава SiO_2ZrO_x :

 $a - t_{\text{отж}} = 500 \, ^{\circ}\text{C}; \, \delta - t_{\text{отж}} = 700 \, ^{\circ}\text{C} \, (\text{соотношение Zr:Si} = 0.1)$

метров для чистого ZrO_2 , указанных в литературе ($E_g = 2.0$ эВ, $E_a = 0.8$ эВ) [9]. Это может быть следствием нанокомпозитного строения материалов, а также его высокой неоднородности.

Для изучения чувствительности полученных образцов к диоксиду азота формировалась смесь с необходимой концентрацией измеряемого газа в воздухе, которая вводилась в измерительную камеру.

Изучение влияния соотношения Zr: Si на чувствительность по отношению к диоксиду азота, показало, что при увеличении данного соотношения чувствительность снижается, поэтому для дальнейшего изучения был выбран образец с соотношением Zr: Si = 0,1.

Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации диоксида азота при рабочих температурах 30 и 60 °C (рис. 5) по-

казывает, что минимальная концентрация диоксида азота, при которой наблюдалась чувствительность, составляет порядка 1 ppm.

Зависимость коэффициента газовой чувствительности от рабочей температуры представлена на рис. 6. Наибольшая чувствительность разрабо-

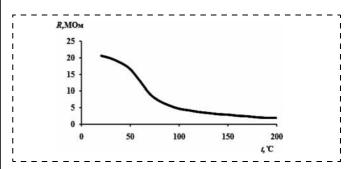


Рис. 4. Типичная температурная зависимость сопротивления пленочного образца, полученного из раствора с соотношением Zr: Si = 0,1

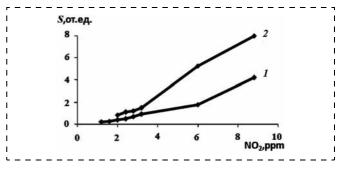


Рис. 5. Зависимость коэффициента чувствительности от концентрации диоксида азота для образца с соотношением Zr:Si=0,1 при рабочих температурах:

 $1 - 30 \, ^{\circ}\text{C}; \, 2 - 60 \, ^{\circ}\text{C}$

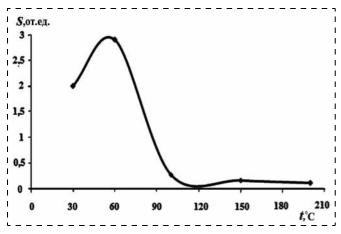


Рис. 6. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от рабочей температуры (соотношение Zr:Si в исходном растворе =0,1)

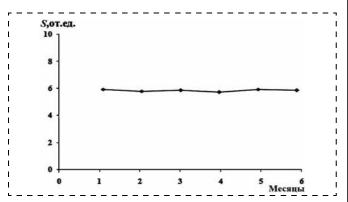


Рис. 7. Изменение коэффициента газовой чувствительности сенсора с течением времени

танных сенсоров по отношению к диоксиду азота наблюдается при рабочей температуре 60 °C.

Следует отметить хорошую стабильность сопротивления сенсоров газа и коэффициента газовой чувствительности (рис. 7) при проведении измерений, что является следствием высокой термической и химической стойкости диоксида циркония.

После лабораторных исследований единичных сенсоров и установления их рабочих характеристик были проведены испытания массива из нескольких сенсоров. Лабораторные образцы, изготовленные в одинаковых технологических режимах, помещали в мультисенсорную систему, разработанную в НОЦ "МСТ МСМС" ЮФУ [10]. Зависимость сопротивления сенсоров в составе мультисенсорной системы от времени представлена на рис. 8. Периодичность опроса мультисенсорного устройства измерителем составила 8 с. Значения сопротивлений поступали в ПК и отображались в программе в виде таблиц МЅ Excel.

В результате проведенных испытаний образцы сенсоров показали хорошую воспроизводимость и стабильность отклика.

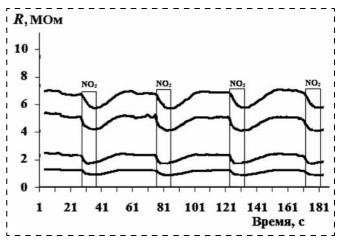


Рис. 8. Сигнал массива из четырех сенсоров при воздействии $100~\text{ppm NO}_2$

Заключение

В результате синтезирован пленочный материал состава SiO_2ZrO_x , который характеризуется низкими значениями энергии активации проводимости (4 эВ) и ширины запрещенной зоны (0,8 эВ).

На основе синтезированного пленочного материла созданы лабораторные образцы сенсоров и показано, что они проявляют газовую чувствительность к диоксиду азота. Значение сенсорного отклика зависит от содержания атомов циркония в исходном растворе и от рабочей температуры сенсора. Установлена рабочая температура, равная 60 °C.

Показана возможность применения созданных сенсоров в мультисенсорном устройстве, которое может быть использовано для детектирования токсичных и взрывоопасных газов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НОЦ "Нанотехнологии" ЮФУ за измерения морфологии поверхности пленок нанокомпозитных материалов методом АСМ.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы", государственный контракт N 02.740.11.0122).

- 1. **Гордиенко П. С., Ефименко А. В., Семенова Т. Л.** Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония. Владивосток: Дальнаука, 2001. 93 с.
- 2. **Миттова И. Я.**, **Лаврушина С. С.**, **Артамонова О. В.** Получение и исследование композиций гидроксидов циркония, осажденных золь-гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6, № 1. С. 87—91.
- 3. **Илюшин Г. Д., Демьянец Л. Н., Илюхин В. В.** Кинетика и структурное моделирование кристаллообразования диоксида в гидротермальных условиях и при термической обработке // Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов: сб. науч. тр. М.: Наука, 1982. С. 229—243.
- 4. Рембеза С. И., Кошелева Н. Н., Рембеза Е. С., Свистова Т. В., Шматова Ю. В., Gang Xu. Электрофизические и

газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок SnO_2 : ZrO_2 // Физика и техника полупроводников. 2011. — Т. 45, вып. 5. С. 612—616.

- 5. Efimenko A., Semenova T. Gas Sensors of the New Type on Basic of Anodic Films Zirconia // American Ceramic Society's 100th Annual Meeting and Exposition, Cincinnati, Ohio, May 3—5. Cincinnati: Abstrac Book. 1998. P. 90—97.
- 6. **Zhuiykov S.** Electrochemistry of zirconia gas sensors. Printedy Taylor & Francis Group, LLC, 2008. P. 297.
- 7. Petrov V. V., Nazarova T. N., Korolev A. N., Kopilova N. F. Thin sol-gel SiO₂—SnOx—AgOy films for low temperature

ammonia gas sensor // Sens. and Actuators B: Chem. 2008. V. 133. P. 291–295.

- 8. Петров В. В., Назарова Т. Н., Королев А. Н., Козаков А. Т., Плуготаренко Н. К. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 58—62.
- 9. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. — 472 c.
- 10. Кравченко Е. И. Мультисенсорная система анализа состава воздушной среды // Научная мысль Кавказа. 2011. № 3 (в печати).

УДК 535.5

В. П. Гавриленко 1 , д-р физ.-мат. наук, зам. ген. директора,

С. А. Зайцев², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **А. Ю. Кузин**¹, д-р техн. наук, проф.,

Ю. А. Новиков³, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

А. В. Раков¹, д-р физ.-мат. наук, проф.,

П. А. Тодуа¹, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: fgupricpv@mail.ru,

¹Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, г. Москва,

²Московский физико-технический институт, (государственный университет), г. Долгопрудный,

³Центр естественнонаучных исследований Института общей физики Российской академии наук, г. Москва

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СТРУКТУР Si—SiO₂

Поступила в редакцию 15.09.2011

Рассмотрены диагностические возможности метода эллипсометрии в применении к системе, представляющей собой пленку оксида кремния на кремнии, широко используемой в наноэлектронике. Для конкретных образцов, содержащих пленку оксида кремния на поверхности кремниевой подложки, определены с высокой точностью все основные параметры пленки и подложки: толщина пленки, показатели преломления пленки и подложки, коэффициент поглощения подложки. Экспериментально показано, что с помощью метода эллипсометрии можно контролировать наличие (или отсутствие) дополнительного переходного слоя между пленкой и подложкой.

Ключевые слова: эллипсометрия, погрешность измерений, переходной слой в системе "пленка — подложка"

Введение

Эллипсометрия широко применяется в науке и технике для исследования характеристик отражающих систем: толщин пленок, показателей преломления и поглощения пленок и подложек (см., например, [1-3]). При этом точность определения толщин пленок может достигать десятых долей нанометра. В то же время использование метода

эллипсометрии требует тщательного доказательства того, что замена исследуемой отражающей системы моделью, которая полностью определяется уравнениями эллипсометрии, является корректной.

В настоящей работе* рассмотрена возможность эллипсометрического определения характеристик пленок оксида кремния на монокремниевой подложке с высокой точностью. Такие структуры широко применяются в современной микро- и наноэлектронике и в нанотехнологиях.

Теория метода эллипсометрии

Определение параметров двухслойной среды. Обычно определение параметров двухслойной среды (пленка на подложке) осуществляется в рамках модели отражающей системы, представляющей собой однородный, изотропный, оптически прозрачный слой на однородной, изотропной, поглощающей, полубесконечной подложке [1]. В этом случае систему эллипсометрических уравнений можно записать в виде [4]

$$d = \frac{\lambda}{2\operatorname{Re}(\varepsilon_2 \cos \varphi_2)} \left[\frac{\operatorname{arctg}(\operatorname{Re} X/\operatorname{Im} X)}{2\pi} + m - 1 \right], \quad (1)$$

при условии

$$(\text{Re}X)^2 + (\text{Im}X)^2 = 1,$$
 (2)

гле

$$X = B \pm (B^2 - C^2)^{1/2}; \tag{3}$$

$$B = \frac{r_{32s}r_{32p}(r_{21s} - \rho r_{21p}) + r_{21p} - \rho r_{21s}}{2(\rho r_{32p} - r_{32s})r_{21s}r_{21p}};$$
 (4)

$$C = \rho r_{32s} - r_{32p}; \tag{5}$$

$$\rho = \operatorname{tg} \psi \exp(i\Delta); \tag{6}$$

$$r_{ljp} = \frac{\sqrt{\varepsilon_j} \cos \varphi_l - \sqrt{\varepsilon_l} \cos \varphi_j}{\sqrt{\varepsilon_j} \cos \varphi_l + \sqrt{\varepsilon_l} \cos \varphi_j}; \tag{7}$$

^{*} Настоящая работа была представлена в виде доклада (V. P. Gavrilenko, Yu. A. Novikov, A. V. Rakov, P. A. Todua "Accuracy of ellipsometric measurements of Si—SiO₂ structures") на SPIEконференции "Photonics Europe 2010: Optical Engineering and Applications" (Брюссель, 12—16 апреля 2010 г.).

$$r_{ljs} = \frac{\sqrt{\varepsilon_l} \cos \varphi_l - \sqrt{\varepsilon_j} \cos \varphi_j}{\sqrt{\varepsilon_l} \cos \varphi_l + \sqrt{\varepsilon_j} \cos \varphi_j};$$
(8)

$$\sqrt{\varepsilon_l} = n_l - ik_i; \tag{9}$$

$$\cos \varphi_I = \left(1 - \frac{n_3^2}{n_I^2} \sin^2 \varphi_3\right)^{1/2}.$$
 (10)

Здесь d — толщина пленки; λ — длина волны используемого оптического излучения; φ_l — углы падения излучения на межфазные поверхности; r_{ljs} , r_{ljp} — коэффициенты отражения Френеля для s- и p-поляризации световой волны соответственно; ε_l — диэлектрическая проницаемость элементов отражающей системы. При этом индексы l и j, равные 1, 2 и 3, относятся к подложке, пленке и внешней среде; m=1, 2, ... — номер эллипсометрического периода. Из двух знаков выражения (3) выбирается тот, для которого уравнение (2) решается при условии $1 < n_2 < 3$.

Система уравнений (1)—(10) имеет периодическое решение с периодом, определяемым выражением

$$D = (\lambda/2) \left(n_2^2 - n_3^2 \sin^2 \varphi_3 \right)^{-1/2}.$$
 (11)

Обычно эллипсометрические углы ψ и Δ измеряются для фиксированного угла падения оптического излучения φ_3 . В этом случае можно определить два параметра для двухслойной структуры из уравнений (1)—(10) при условии, что два других параметра нам известны. Когда необходимо определить четыре параметра двухслойной структуры (толщину d и показатель преломления n_2 пленки, показатель преломления n_1 и коэффициент поглощения k_1 подложки), эксперимент должен проводиться как минимум с двумя различными углами падения поляризованного пучка света ($\varphi_3 = \theta_1$ и θ_2).

Наличие переходного слоя между пленкой и подложкой. При определении параметров двухслойных структур часто полагают, что переходный слой между пленкой и подложкой отсутствует. Однако во многих случаях такое предположение некорректно. Поэтому в процессе измерений необходимо

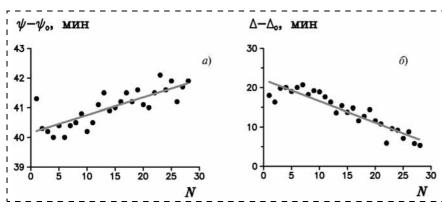


Рис. 1. Зависимости эллипсометрических углов ψ (*a*) и Δ (*б*) от номера измерений N при $\theta=65^\circ$ ($\psi_0=76^\circ$, $\Delta_0=210^\circ$)

проверять наличие или отсутствие переходного слоя.

Можно использовать разные методы проверки наличия переходного слоя. Но наиболее подходящим является использование самого эллипсометрического метода для такой проверки. Впервые эта идея была реализована в работе [5]. Метод основан на том, что необходимо проводить эллипсометрические измерения, варьируя угол падения лазерного излучения ϕ_3 . Для каждого значения угла ϕ_3 необходимо на основании решения системы уравнений (1)—(10) определить все основные параметры пленки и подложки. Отсутствие зависимости полученных таким образом значений вышеуказанных параметров от угла ф3 означает отсутствие переходного слоя между пленкой и подложкой. Если же эти параметры зависят от угла ф3, отражающую систему следует рассматривать как многослойную систему с переходным слоем между пленкой и подложкой. В этом случае эксперимент необходимо проводить по крайней мере при трех углах падения оптического излучения ($\phi_3 = \theta_1, \theta_2$ и θ_3).

Экспериментальные результаты и обсуждение

В исследовании использовали образцы с полученными в результате окисления кремния пленками SiO_2 толщиной около 140 нм, которая при выбранных условиях эксперимента составляла примерно половину эллипсометрического периода (11).

Измерения эллипсометрических углов ψ и Δ выполняли на эллипсометре ЛЭФ-3М при длине волны лазера $\lambda=632,8$ нм и двух углах падения излучения на образец $\theta_1=75^\circ$ и $\theta_2=65^\circ$. При этом первоначальную установку пластин кремния осуществляли микрометрическими винтами предметного столика эллипсометра при угле $\theta_1=75^\circ$ и проводили измерения эллипсометрических углов. Далее устанавливали угол $\theta_2=65^\circ$ (все последующие изменения угла θ осуществляли только винтом гониометра эллипсометра), и опять измеряли эллипсометрические углы. Всего было выполнено 28 таких циклов определения пар эллипсометрических углов ψ и Δ , соответствующих углам $\theta=65^\circ$ и 75° , в одной точке отражающей системы.

Определение параметров пленки и подложки. На рис. 1 приведены полученные при $\theta = 65^{\circ}$ зависимости значений эллипсометрических углов у (рис. 1, a) и Δ (рис. 1, δ) от номера измерения N. Видно, что в процессе эксперимента наблюдается систематическое изменение углов ψ и Δ. Это систематическое изменение углов у и Д в зависимости от номера измерения N можно аппроксимировать линейными функциями. Отметим, что аналогичные результаты для углов ψ и Δ были получены и при θ = 75°. В рамках линейной аппроксимации полученных данных были

вычислены средние значения ψ и Δ , а также стандартные отклонения σ ординат экспериментальных точек от графиков линейных функций, характеризующих систематическое изменение эллипсометрических углов ψ и Δ в зависимости от номера измерения N (для угла $\theta=65^\circ$ такие линейные функции показаны в виде прямых на рис. 1). Отметим, что вышеуказанные стандартные отклонения σ являются оценкой случайной погрешности одного измерения для эллипсометрических углов ψ и Δ . Полученные результаты представлены в табл. 1.

Решая систему уравнений эллипсометрии (1)— (10) для двух углов падения излучения ($\varphi_3 = \theta_1$ или θ_2), были рассчитаны толщина d и показатель преломления n_2 пленки, показатель преломления n_1 и коэффициент поглощения k_1 подложки. Их средние значения, а также соответствующие стандартные отклонения представлены в табл. 2. На рис. 2 изображены гистограммы распределений толщины пленки d (рис. 2, a), показателя преломления n_1 (рис. 2, a) и коэффициента поглощения n_1 (рис. 2, a) подложки. Они хорошо аппроксимируются гауссовскими распределениями со стандартными отклонениями, представленными в табл. 2.

Проверка наличия переходного слоя $Si-SiO_2$. Проверка наличия переходного слоя в системе "пленка — подложка" была выполнена для двух кремниевых образцов с пленками оксида кремния. Для обоих образцов эллипсометрические углы измеряли в центре пластин при трех значениях угла θ : 75° , 70° и 65° . Расчет по формулам (1)—(10) осуществлялся с использованием данных от трех различных сочетаний пар углов θ . Результаты определения параметров отражающей системы представлены в табл. 3 для первого образца и в табл. 4 — для второго. Видно, что полученные при разных парах углов θ параметры первого образца в пределах стандартных отклонений, представленных в табл. 2,

 $\begin{tabular}{ll} \begin{tabular}{ll} \be$

θ	Параметр	Среднее значение	σ
65°	Ψ	76°41′	0,4'
65°	Δ	210°14.1′	1,9'
75°	Ψ	78°56′	0,3'
75°	Δ	23°13.1′	2,0'

Таблица 2

Значения показателя преломления n_1 и коэффициента поглощения k_1 кремниевой подложки, показателя преломления n_2 и толщины d пленки SiO_2 , и их стандартные отклонения σ

Параметр	Среднее значение	σ	
n ₁	3,864	0,003	
k ₁	0,031	0,005	
n ₂	1,4608	0,0004	
d, нм	141,47	0,05	

Параметры отражающей системы Si—SiO₂ (образец 1), в которой отсутствует переходной слой, определенные из решения системы уравнений (1)—(10) при разных вариантах пар углов θ

Параметр		Пары углов θ	
	75°—70°	75°—65°	70°—65°
n ₁ k ₁ n ₂ d, нм	3,863 0,036 1,4606 141,46	3,862 0,030 1,4606 141,52	3,862 0,026 1,4605 141,57

Таблица 4

Параметры отражающей системы Si—SiO₂ (образец 2), в которой присутствует переходной слой, определенные из решения системы уравнений (1)—(10) при разных вариантах пар углов θ

Параметр	Пары углов θ		
	75°—70°	75°—65°	70°—65°
n ₁ k ₁ n ₂ d, нм	3,877 0,075 1,4610 145,24	3,860 0,040 1,4595 145,24	3,838 0,083 1,4571 145,30

совпадают друг с другом и с данными табл. 2. Это означает, что у образца 1 отсутствует переходной слой.

Другая ситуация наблюдается для образца 2 (табл. 4). Здесь только толщина пленки d в пределах погрешности не зависит от пар углов θ , при которых измерялись эллипсометрические углы и по уравнениям (1)—(10) рассчитывались параметры среды. Остальные параметры (n_2 , n_1 и k_1) зависят от того, по каким парам углов θ они получены. Отличия соответствующих величин от средних значений, приведенных в табл. 4? в 3...10 раз превышают стандартные значения, представленные в табл. 2. Это означает, что второй образец обладает переходным слоем. Отметим, что наличие такого слоя может привести к большой погрешности определения толщины пленки SiO₂ для образца 2.

Однородность распределения толщины пленки по пластине. После термического окисления кремния толщина пленки SiO₂ в разных местах пластины кремния может оказаться разной. Обычно это проявляется в виде клиновидности пленки. Однородность толщины пленки исследовали на образце 3, который по своим параметрам был близок к образцу 1. В предварительных измерениях было установлено, что переходного слоя у образца 3 нет, а параметры среды $(n_2, n_1 \bowtie k_1)$ в пределах стандартных отклонений совпадают с аналогичными данными из табл. 2 и 3. Исследование наличия клиновидной формы пленки SiO₂ было выполнено при угле падения лазерного пучка $\theta = 70^{\circ}$. Эллипсометрические углы ψ и Δ измеряли один раз в точках, регулярно расположенных на пластине. Координаты этих точек: $x = n_x s$, $y = n_v s$, где n_x и n_v — целые числа и s == 1 см. На рис. З показана гистограмма распределения полученных значений коэффициента преломле-

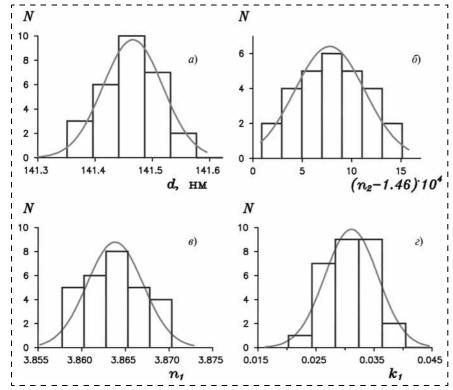


Рис. 2. Гистограммы распределений толщины пленки d(a), показателя ее преломления $n_2(\delta)$, показателя преломления $n_1(\delta)$ и коэффициента поглощения $k_1(\epsilon)$ подложки

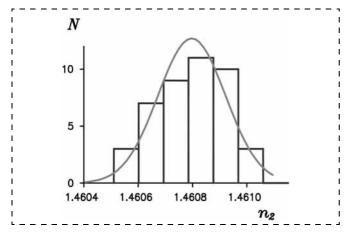


Рис. 3. Гистограмма значений показателя преломления пленки n_2 в разных точках пластины образца 3

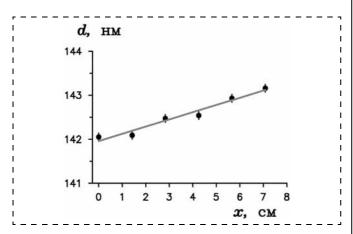


Рис. 4. Зависимость толщины пленки *d* образца 3 вдоль направ ления максимального градиента изменения толщины

ния пленки n_2 в точках, указанных выше. Видно, что гистограмма хорошо аппроксимируется гауссовским распределением со стандартным отклонением $\sigma(n_2) = 1,24 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 4 приведены полученные значения толщины пленки вдоль направления максимального градиента изменения толщины. Прямая линия соответствует линейной зависимости, построенной по экспериментальным значениям. Видно, что максимальное изменение толщины пленки на пластине составляет 1 нм.

Выводы

В настоящей работе рассмотрены диагностические возможности метода эллипсометрии в применении к системе, представляющей собой пленку оксида кремния на кремнии, широко используемой в микро- и наноэлектронике. Для конкретных образцов, содержащих пленку оксида кремния на поверхности кремниевой подложки, экс-

периментально показано, что с помощью метода эллипсометрии можно контролировать наличие (или отсутствие) дополнительного переходного слоя между пленкой и подложкой. Для этой цели необходимо проводить эллипсометрические измерения при нескольких углах падения лазерного излучения. Использование метода эллипсометрии также позволило исследовать распределение толщины пленки оксида кремния по кремниевой пластине. Оказалось, что для используемого в эксперименте образца максимальное изменение толщины пленки оксида кремния на пластине составляет 1 нм.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007—2013 годы".

- 1. Azzam R. M. A., Bashara N. M. Ellipsometry and Polarized Light, Elseyier Science B. V., Amsterdam, 1992.
- 2. **Geist J., Belzer B., Miller M. L., Roitman P.** Optical calibration of a submicrometer magnification standard. J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 1992. Vol. 97, N 2. P. 267—272.
- 3. **Ржанов А. В., Свиташев К. К., Семененко А. И.** и др. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979.
- 4. **Пешехонов С. В., Раков А. В.** Применение метода нуль-эллипсометрии при исследовании неоднородных и многослойных структур // Эллипсометрия: теория, методы, приложения / Под ред. А. В. Ржанова и Л. А. Ильина, Новосибирск: Наука, 1987. С. 71—76.
- 5. Новиков Ю. А., Пешехонов С. В. Погрешности эллипсометрического метода определения оптических характеристик кремния и пленки его окисла // Труды ИОФАН. 1995. Т. 49. С. 107—118.

Элементы МНСТ

УДК 621.3.049

- **Е. В. Благов**¹, д-р физ.-мат. наук, первый зам. директора по научной работе,
- **В. В. Аравин**², командир войсковой части,
- **В. В. Амеличев**¹, канд. техн. наук, стар. науч. сотр., e-mail: V.Amelichev@tcen.ru,
- **Р. О. Гаврилов**¹, млад. науч. сотр.,
- ¹Учреждение Российской академии наук Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), г. Москва,
- 2 Государственное учреждение "Войсковая часть 35533"

ИНТЕГРИРОВАННАЯ НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПАРАМЕТРОВ ДВИЖЕНИЯ

Поступила в редакцию 19.10.2011

Представлены результаты исследования конструктивно-технологических узлов для реализации интегрированных наноэлектромеханических систем. Рассмотрены методы создания миниатюрного магнитного диполя на основе магнитожестких пленок $Co_{80}Ni_{20}$ и $Fe_{19}Ni_{81}$. Исследована зависимость чувствительности тонкопленочного магниторезистивного преобразователя от тока в управляющем проводнике.

Ключевые слова: интегрированная наноэлектромеханическая система, миниатюрный магнитный диполь, магниторезистивный преобразователь, тонкая пленка

При создании интегрированных наноэлектромеханических систем (ИНЭМС) управления и контроля транспортными средствами большое внимание уделяется стабильности характеристик чувствительного элемента при изменении температуры окружающей среды. Тонкопленочные магниторезистивные преобразователи магнитного поля имеют более широкий температурный диапазон работы, чем полупроводниковые, при более высокой чувствительности и низком значении температурного коэффициента чувствительности [1]. Этот факт обращает внимание ряда разработчиков микроэлектронных изделий на возможность применения тонкопленочных магниторезистивных наноструктур (ТМРНС) в составе миниатюрных преоб-

разователей параметров движения [2, 3]. Использование магниторезистивных элементов в составе ИНЭМС позволяет посредством преобразования изменения магнитного поля объекта в электрический сигнал определить его линейное ускорение и угол поворота относительно заданного положения.

Источником магнитного поля в конструкции ИНЭМС параметров движения может являться миниатюрный магнит, расположенный на микромеханическом упругом элементе. Магниторезистивный чувствительный элемент реагирует на перемещение миниатюрного магнита изменением своего сопротивления в цепи мостовой схемы преобразователя магнитного поля [4]. Миниатюризация объектов микросистемной техники направлена на снижение массогабаритных параметров всех элементов и компонентов, входящих в состав прибора. Поэтому создание источника постоянного магнитного поля с микрометровыми размерами является актуальной задачей в технологии микросистем. Миниатюрный магнит с микрометровыми размерами представляет собой микродиполь магнитного поля (МДМП).

Для эффективной работы конструкции ИНЭМС параметров движения необходимо близкое расположение МДМП от магниторезистивного элемента, поскольку магнитное поле при удалении от границы магнитного диполя убывает обратно пропорционально кубу расстояния. На рис. 1 представлена структурная схема ИНЭМС параметров движения.

В качестве МДМП, расположенного на упругом элементе конструкции ИНЭМС, может использоваться тонкопленочный микроэлемент, сформированный из сплава магнитожесткого материала. Наиболее применяемые в составе магниторезистивных наноструктур сплавы $\mathrm{Co_{80}Ni_{20}}$ и FeMn имеют высокое значение коэрцитивной силы (H_C) и подходят для формирования магнитного диполя.

Проведенные исследования по созданию магнитожестких пленок $\mathrm{Co_{80}Ni_{20}}$ с подслоем Cr и без него методом электронно-лучевого испарения сплава в вакууме показали, что наиболее подходящие результаты для создания МДМП были получены для толщин Cr (30 нм) и $\mathrm{Co_{80}Ni_{20}}$ (100 нм).

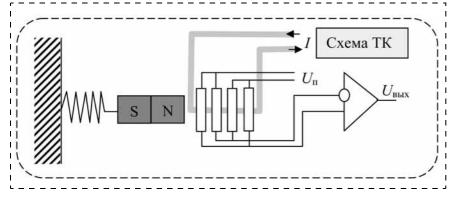


Рис. 1. Структурная схема ИНЭМС параметров движения

Коэрцитивная сила сформированной структуры в ортогональных направлениях переменного магнитного поля, заданного катушками параллельно плоскости пластины, составляет 140...170 Э, что достаточно для применения в составе конструкции ИНЭМС параметров движения.

В конструкции ИНЭМС может использоваться тонкопленочный магнитопровод на основе магнитомягкого материала (например пермаллоя). Имея высокое значение магнитной проницаемости, магнитопровод усиливает внешнее магнитное поле в своей структуре в сотни раз. У границы магнитопровода магнитное поле убывает с увеличением расстояния, но интенсивность снижения зависит от толщины пленки. Моделирование процесса изменения поля в области магнитопровода, расположенного на микромеханической консоли, показало, что в пленке пермаллоя при одинаковых геометрических параметрах (ширина и длина) магнитное поле растет сильнее при толщине 0,15 мкм, чем в аналогичной структуре с толщиной 1,5 мкм, и убывает с расстоянием гораздо интенсивнее (рис. 2).

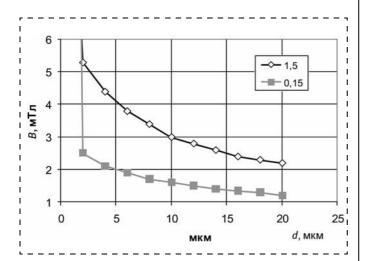


Рис. 2. Распределение магнитного поля у края консоли с толщинами магнитопроводов 1,5 и 0,15 мкм

При расчетах магнитного поля в представленных структурах магнитопровода задавалось значение индукции внешнего магнитного поля 1 мТл, с направлением вдоль его длины, равной 1 мм. Ширина магнитопровода была выбрана 0,1 мм из расчета, что длина магниторезисторов, как правило, не опускается ниже нескольких десятков микрометров, и при этом будет обеспечиваться максимальное их перекрытие приграничным полем магнитопровода.

Таким образом, при определенных параметрах такой магнитопровод можно рассматривать как МДМП и использовать в конструкции ИНЭМС. В этом случае есть некоторое технологическое преимущество магнитомягкого материала перед магнитожестким, поскольку на основе тонкого слоя пермаллоя можно сформировать и магнитопровод, и магниторезистивный чувствительный элемент. Однако необходимо учитывать, что толщина магниторезистивных наноструктур, как правило, составляет 30...50 нм, а это требует необходимости раздельных процессов формирования магнитопровода и магниторезистивного чувствительного элемента.

С изменением температуры окружающей среды эффективность магнитного диполя и чувствительность магниторезистивного преобразователя снижаются [1]. Для расширенного температурного диапазона применений необходимо создание схемы компенсации температурного изменения выходного сигнала (схема ТК) в составе конструкции ИНЭМС. С этой целью была исследована зависимость чувствительности магниторезистивного преобразователя от тока в проводнике управления при напряжении питания 10 В.

На рис. 3 приведена типовая зависимость чувствительности магниторезистивного преобразователя от тока в управляющем проводнике. Экстремум выходного сигнала при токе в проводнике управления 30...35 мА соответствует оптимальному углу разворота доменов в ТМРНС. Как правило, данный угол разворота составляет приблизительно 45° относительно оси легкого намагничивания и зависит от значения и направления тока в управляющем проводнике. С учетом данного факта можно выбрать такой уровень тока в управляющем проводнике, который позволит работать на линейном участке полученной зависимости. Экспериментально было определено, что рабочее значение

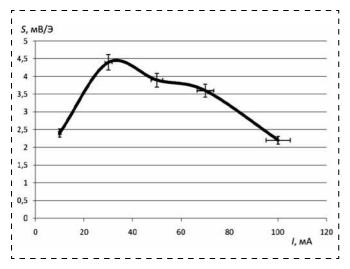


Рис. 3. Зависимость чувствительности магниторезистивного преобразователя от тока в управляющем проводнике

токов может находиться в диапазоне 20...30 мА, при этом элементом управления тока в зависимости от изменения температуры может быть более простая схема с линейной характеристикой выходного сигнала.

В зависимости от состава сплава тонкопленочной магниторезистивной наноструктуры температурный коэффициент чувствительности магниторезистивного преобразователя будет разным. Потребуется дополнительная индивидуальная проработка параметров схемы температурной компенсации при исследовании температурной зависимости конкретного магниторезистивного преобразователя на основе определенного сплава.

Таким образом, рассмотрена общая концепция реализации МДМП и схемы температурной компенсации изменения магниточувствительности в ИНЭМС. Представленные результаты исследований позволяют сделать вывод о возможности создания миниатюрной конструкции ИНЭМС. Для

ее реализации в производстве необходима разработка технологии, совмещающей процессы анизотропного травления кремния для формирования микромеханических элементов (балок, консолей и инерционных масс), процессов формирования полупроводниковых электронных схем усиления и обработки сигнала, процессов формирования тонкопленочных магниторезистивных наноструктур чувствительных элементов и миниатюрных магнитных диполей. При создании таких сложносовмещенных технологий необходима детальная проработка возможности совмещения различных по сути технологий в единую, позволяющую реализовать миниатюрные, а в перспективе и многофункциональные, микросистемы.

Представленные результаты получены при выполнении работы в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы", Государственного контракта № 16.513.11.3057 от 19 апреля 2011 г., с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр" МИЭТ.

- 1. **Бараночников М. Л.** Микромагнитоэлектроника. Т. 1. М.: ДМК Пресс, 2001. С. 48—49.
- 2. **Phan K. L., Mauritz A. and Homburg F. G. A.** A novel elastomer-based magnetoresistive accelerometer // Sensors and Actuators A: Physical. July—August 2008. Vol. 145—146. P. 109—115.
- 3. Ramesham R., Olivas J. D., Stokes S., Wilson W., Generazio E. Giant Magnetoresistive (GMR) Sensor Microelectromechanical System (MEMS) Device for Nondestructive Evaluation (NDE) Health Monitoring Applications for International Space Station (ISS). (https://docs.google.com/viewer?url=http %3A %2F %2Ftrs-new.jpl.nasa.gov%2Fdspace% 2Fbitstream %2F2014%2F20583 %2F1 %2F98-1590.pdf).
- 4. Амеличев В. В., Галушков А. И., Дягилев В. В., Касаткин С. И., Муравьев А. М., Резнев А. А., Сауров А. Н., Суханов В. С. Магниторезистивный датчик. Пат. РФ 2312429. 10.12.2007 г.

Б. Г. Кухаренко, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., вед. науч. сотр.,

Институт машиноведения РАН, г. Москва,

e-mail: kukharenko@imash.ru,

Д. И. Пономарев, аспирант, Московский физикотехнический институт (ГУ),

e-mail: ponomarev-102@mail.ru

ДИСТАНЦИОННЫЙ МАНИПУЛЯТОР НА ОСНОВЕ MEMS-АКСЕЛЕРОМЕТРА В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

Поступила в редакцию 12.10.2011

Рассматривается дистанционный манипулятор на основе MEMS-акселерометра, заменяющий компьютерную мышь. Особенности блок-схемы дистанционного манипулятора, функциональной схемы и схемы подключения MEMS-акселерометра влияют на уровень аддитивного шума. Анализ микроструктуры MEMS-акселерометра определяет рабочий режим манипулятора. Особенности использования оператором этого манипулятора влияют на уровень и характеристики шума в его управляющем сигнале. Программные средства отслеживают движения (жесты) пользователя манипулятора.

Ключевые слова: применение MHCT, дистанционный манипулятор, MEMS-акселерометр, управляющий сигнал, шум, фильтрация

В последнее время получают широкое распространения датчики, произведенные по технологии MEMS (Micro Electro Mechanical System). Это объясняется их низкой стоимостью, миниатюрными размерами и низким энергопотреблением [1]. Такие датчики устанавливают в мобильных телефонах, ноутбуках, автомобилях, игровых манипуляторах и т. д. Самыми распространенными из них являются акселерометры и гироскопы. В настоящей работе описан разрабатываемый манипулятор, отслеживающий движения руки оператора в пространстве, чувствительным элементом которого является MEMS-акселерометр. При разработке этого устройства решается задача фильтрации электрических шумов датчиков ускорения, а также шумов, связанных с физиологическим дрожанием



Рис. 1. Внешний вид манипулятора

руки оператора. В результате разрабатываемое устройство способно обнаруживать характерные жесты руки оператора. Поэтому оно может найти применение как один из способов управления различными элементами операционной системы компьютера или компьютерных приложений посредством жестов оператора.

В настоящее время это устройство для отслеживания движений руки оператора в пространстве используется как дистанционный манипулятор для управления курсором стандартной компьютерной мыши [2—3]. Внешний вид манипулятора показан на рис. 1 (I и I, соответственно, две кнопки управления, которые используются как левая и правая кнопка компьютерной мыши, I — крепление, с помощью которого это устройство фиксируется на руке оператора).

Конструкция манипулятора позволяет его легко одевать и снимать с руки оператора, а также печатать на клавиатуре компьютера, не снимая его с руки. Конструкция манипулятора спроектирована таким образом, что оператор нажимает на кнопки управления (рис. 1) большим и указательным паль-



Рис. 2. Структурная схема манипулятора

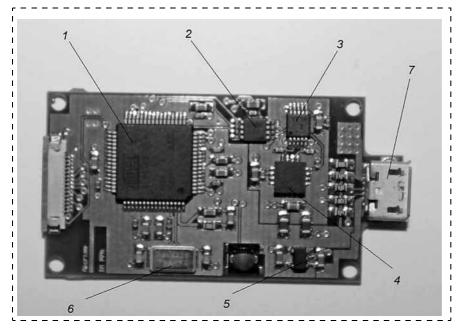


Рис. 3. Электронная часть манипулятора

цами руки. Структурная схема манипулятора показана на рис. 2.

Основная электронная часть устройства реализована на одной печатной плате (рис. 3).

Чувствительным элементом 4 манипулятора является MEMS-акселерометр MMA7260Q компании Freescale Semiconductor [4]. Сигнал акселерометра оцифровывается с помощью АЦП-преобразователя 2 и далее обрабатывается в микроконтроллере 1. В микросхеме используется преобразователь напряжения 5, так как напряжение питания элементов схе-

мы составляет 3,3 B, а напряжение питания от USB - 5 B. На рис. 3 - 6 - кварцевый генератор, а 3 - мультиплексор. Устройство подключается к компьютеру через разъем micro USB 7.

Акселерометр MMA7260Q имеет три чувствительные оси и способен работать в различных диапазонах ускорений: $\pm 1,5g$, $\pm 2g$, $\pm 4g$, $\pm 6g$. Функциональная блок-диаграмма акселерометра показана на рис. 4.

Кроме измерения ускорения акселерометр осуществляет усиление этого сигнала, а также его фильтрацию с помощью фильтра нижних частот. Чувствительность акселерометра для диапазона $\pm 1,5$ g составляет 800 мВ/g, а $V_{\rm CДВИГ}=1,65$ В. Типичная схема подключения этого акселерометра показана на рис. 5, а. Выходы акселерометра подключаются к входам АЦП через RC-

фильтр для минимизации шума тактового генератора. Акселерометр позволяет измерять ускорения по трем взаимно перпендикулярным направлениям (рис. 5, δ).

Сигнал MEMS-акселерометра в состоянии покоя содержит аддитивный шум [5, 6]. Кроме того, на уровень шума сигнала, получаемого микроконтроллером I (см. рис. 3), оказывают влияние электрические шумы в цепи питания акселерометра, а также шумы АЦП-преобразователя 2 (см. рис. 3). На рис. 6 пунктиром показан график фактических

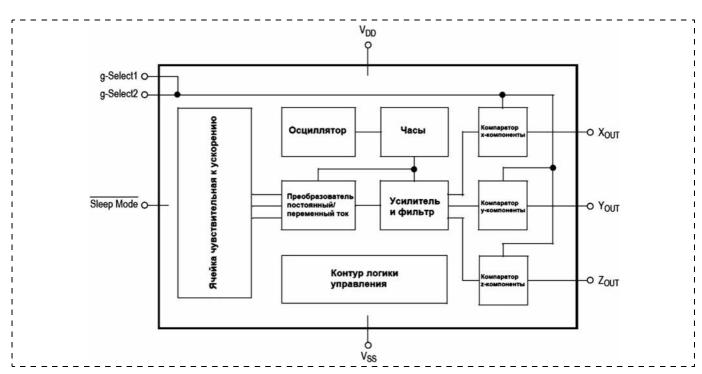


Рис. 4. Функциональная диаграмма акселерометра ММА7260Q

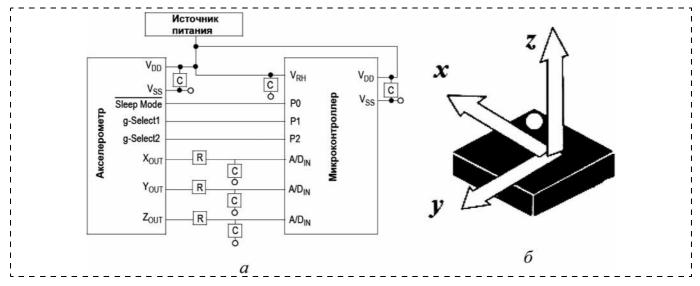


Рис. 5. Схема подключения MEMS-акселерометра и его чувствительные оси

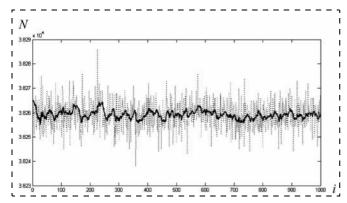


Рис. 6. Фактические значения сигнала MEMS-акселерометра и результат фильтрации

значений сигнала, когда MEMS-акселерометр расположен статически на жесткой поверхности (i — индекс дискретного сигнала, N — число отсчетов АЦП). Сплошная черная линия показывает отфильтрованные данные, очищенные от ошибок и шума АЦП-преобразования.

Проблема фильтрации сигнала MEMS-акселерометра в состоянии покоя посредством линейного фильтра Калмана рассматривается в работе [7].

На рис. 7, a приведена микроструктура одного из сенсоров X-Axis Lateral g-Cell — ячейки, чувствительной к ускорению вдоль оси x (рис. 5, δ) этого трехосевого конденсаторного MEMS-акселерометра (1 — самотестируемая пластина, 2 — подвижная масса, 3 — дважды фиксированная пластина, 4 — чувствительная пластина, 5 — пружина, 6 — фиксатор), а на рис. 7, δ показана его схема (неподвижные пластины светлые, а подвижные серого цвета).

Как показано в работе [5], если пренебречь краевыми эффектами, емкость параллельных пластин равна

$$C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{d} = \frac{\varepsilon_A}{d},\tag{1}$$

где $\varepsilon_A = \varepsilon_0 \varepsilon A$; A — площадь электродов; d — расстояние между ними; ε — диэлектрическая постоянная изолятора между ними. Измерения показывают, что эта ячейка, чувствительная к ускорению вдоль оси x, способна определять изменение ширины щели между пластинами вплоть до 20 пм, а это только 1/5 межатомного расстояния для кремния [6, 8]. На рис. 7 подвижные пластины и фиксированные внешние пластины образуют конденсаторы. Отклонение пробной массы на рис. 7 измеряется разностью емкостей [9]. Емкости между движущейся пластиной и двумя стационарными пластинами C_1 и C_2 являются функциями соответствующих смещений x_1 и x_2 :

$$C_{1} = \frac{\varepsilon_{A}}{x_{1}} = \frac{\varepsilon_{A}}{d+x} = C_{0} - \Delta C,$$

$$C_{2} = \frac{\varepsilon_{A}}{x_{2}} = \frac{\varepsilon_{A}}{d-x} = C_{0} + \Delta C.$$
(2)

Если ускорение нулевое, емкости C_1 и C_2 равны, поскольку $x_1 = x_2$. Смещение пробной массы x является результатом ускорения. Если $x \neq 0$, измеряемая разность емкостей равна

$$C_2 - C_1 = 2\Delta C = \frac{2\varepsilon_A x}{d^2 - x^2}.$$
 (3)

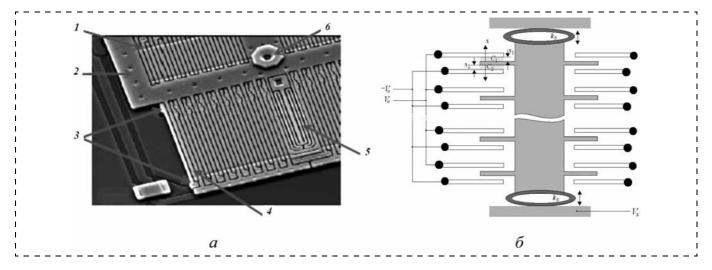


Рис. 7. Ячейка MEMS-акселерометра, чувствительная к ускорению вдоль оси x: a — микроструктура; δ — ее схема

Смещение x можно определить, решая нелинейное алгебраическое уравнение

$$\Delta Cx^2 + \varepsilon_4 x - \Delta Cd^2 = 0. \tag{4}$$

Для малых смещений член ΔCx^2 в уравнении (4) пренебрежимо мал, поэтому из (4) получим

$$x \approx \frac{\Delta C d^2}{\varepsilon_A} = d \frac{\Delta C}{C_0}.$$
 (5)

т. е. смещение приблизительно пропорционально разности емкостей ΔC (3) [9].

На рис. 7 видно, что ячейка чувствительная к ускорению вдоль оси x имеет большой набор конденсаторов. Все верхние пластины соединены параллельно и подобным образом все нижние пластины соединены параллельно, иначе разность емкостей (3) пренебрежимо мала (рис. 7). Пластины ячейки, чувствительной вдоль оси x, возбуждаются прямоугольными волнами с амплитудой напряжения V_0 , идущими от осциллятора, причем фаза прямоугольных волн на верхней и нижних пластинах отличается на 180° . Интерес представляет выходное напряжение V_x (фактически это напряжение на пробной массе). Поскольку выполняется соотношение

$$(V_x + V_0)C_1 + (V_x - V_0)C_2 = 0, (6)$$

то, используя уравнения (2) и (5), получим

$$V = V_0 \frac{C_2 - C_1}{C_2 + C_1} = V_0 \frac{x}{d}. \tag{7}$$

Для идеальной пружины (см. рис. 7, a) восстанавливающая сила F пропорциональна смещению x: F = kx [8]. Поэтому ускорение $a = d^2x/dt^2$ про-

бной массы (см. рис. 7, δ) пропорционально смешению:

$$a = \frac{k}{m} x. (8)$$

Используя (7) и (8), ускорение определим на основе выходного напряжения:

$$a = \frac{kd}{mV_0} V_{x}.$$
 (9)

Пробная масса равна примерно 0,1 мкг, наименьшее обнаруживаемое изменение емкости ≈ 20 аФ, и щели между пластинами конденсатора равны примерно 1,3 мкм [9]. Акселерометр MMA7260Q содержит три набора конденсаторов типа ячейки, чувствительной к ускорению вдоль оси x (см. рис. 7), настроенных в перпендикулярных направлениях [4]. В документации акселерометра MMA7260Q указывается чувствительность в вольтах на g, где g — ускорение свободного падения, т. е.

$$a = \frac{V_{\text{вых}} - V_{\text{сдвиг}}}{s}, \tag{10}$$

где $V_{\rm Bыx}$ — это показания акселерометра; $V_{\rm CДВИГ}$ — напряжение, соответствующее нулю g; s — его чувствительность. Для получения ускорения в метрах на секунду в квадрате результат (10) умножается на значение ускорения свободного падения. Показания акселерометра по осям x, y, z обозначаются как a_x , a_y и a_z , соответственно, т. е. вектор ускорения $\mathbf{a} = [a_x \ a_y \ a_z]^{\rm T}$. Для измерений в земных условиях $\mathbf{a} = \mathbf{g} + \mathbf{a}_l$, где \mathbf{g} — ускорение свободного падения, \mathbf{a}_l — линейное ускорение акселерометра. Если акселерометр находится в покое ($\mathbf{a}_l = 0$), то $\mathbf{a} = \mathbf{g}$. В этом случае измеряется наклон акселеро-

метра относительно направления силы тяжести. Это соответствует рабочему режиму разрабатываемого дистанционного манипулятора (см. рис. 1). Изменяя положение манипулятора относительно направления силы тяжести, осуществляется управление курсором компьютерной мыши. Рабочий



Рис. 8. Манипулятор в руке оператора

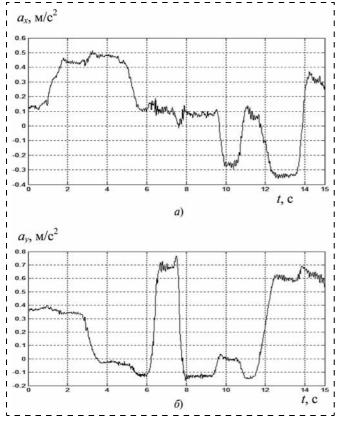


Рис. 9. Записи сигналов для двух чувствительных осей акселерометра, полученные с интервалом дискретизации времени 5 мс

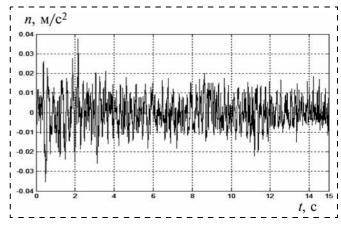


Рис. 10. IIIум, производимый процессом физиологического дрожания руки оператора

диапазон углов отклонений осей от направления ускорения силы тяжести для рассматриваемого манипулятора составляет $\pm 20^{\circ}$, или в масштабе ускорения силы тяжести $2g\sin\varphi=7,7$ м/с².

На рис. 8 показано, как манипулятор крепится на руке оператора.

Ниже приведены данные с двух чувствительных осей MEMS-акселерометра, снятых с интервалом дискретизации времени 5 мс (рис. 9).

Сигнал MEMS-акселерометра при отслеживании движений руки оператора содержит аддитивный шум. Причиной этого шума является физиологическое дрожание руки оператора. Чтобы оценить, насколько важна фильтрация шума *n*, производимого процессом физиологического дрожания руки оператора, проведена серия экспериментов, в которых рука оператора с рассматриваемым манипулятором фиксировалась в заданном положении (рис. 10).

Анализ записи сигнала на рис. 10 показывает, что среднее квадратичное отклонение проекции ускорения на одну из чувствительных осей MEMS-акселерометра составляет $(8,1\pm2,3)\cdot10^{-2}~\text{m/c}^2$. Среднее квадратичное отклонение для монитора с раз-

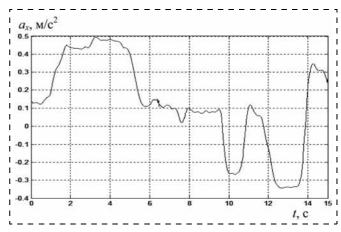


Рис. 11. Временная зависимость проекции ускорения g силы тяжести на чувствительную ось x акселерометра после линейной фильтрации по Калману

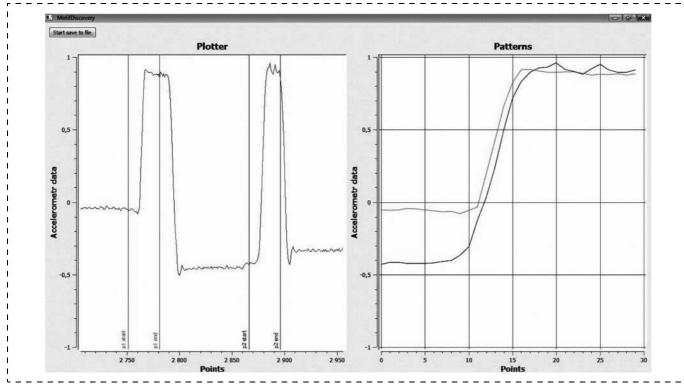


Рис. 12. Рабочее окно программы по отслеживанию и классификации жестов руки оператора

решением в 1280 пикселей составляет примерно 15 пикселей. То есть задача фильтрации шума, вызванного процессом физиологического дрожания руки оператора, для рассматриваемого манипулятора является весьма существенной. Как показано в работах [2, 3], этот шум отфильтровывается с использованием программы, реализующей линейный фильтр Калмана. На рис. 11 представлен результат фильтрации сигнала чувствительной оси *х* МЕМЅакселерометра (см. рис. 9, *а*). Использование фильтрации посредством нелинейного фильтра Калмана при отслеживании манипулятором движений руки оператора представлено в работе [11].

Поскольку манипулятор крепится на руке оператора (см. рис. 8), это позволяет выделять (классифицировать) характерные движения (жесты) руки оператора в пространстве при управлении курсором на экране компьютера. Отслеживание и классификация жестов руки оператора осуществляется с помощью разработанной программы. Пример рабочего окна этой программы показан на рис. 12.

В левой части рабочего окна программы в режиме реального времени отображается управляющий сигнал, получаемый от MEMS-акселерометра, а в правой части — обнаруженные паттерны, представляющие характерные движения (жесты) руки оператора в пространстве при управлении курсором на экране персонального компьютера.

- 1. **Горнев Е. С.** Датчики становятся меньше, функциональнее и умнее // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 5 (106). С. 18-29.
- 2. **Пономарев Д. И.** Использование методов Байесовской фильтрации при обработке сигналов манипулятора // Информационные технологии: Модели и методы. Сб. научных трудов. М.: МФТИ. 2010. С. 65—72.
- 3. **Kukharenko B. G., Ponomarev D. I.** Bayesian filtering of control signal of telerobotic manipulator with precise accelerometer // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2011. № 1. С. 72—76.
- 4. **MMA7260Q XYZ** three-axis low g acceleration sensor. Austin, Texas: Freescale Semiconductor, Inc. 2005.
- 5. **Mohn-Yasin F., Korman C. E., Nagel D. J.** Measurement of noise characteristics of MEMS accelerometers // Solid-State Electronics. 2003. V. 47. P. 357—360.
- 6. **Beeby S., Ensell G., Kraft M., White N.** MEMS Mechanical Sensors. Boston, London: Artech House, Inc. 2004.
- 7. **Židek K., Líška O.** Accelerometer tilt application with Kalman filter implementation // Transfer inovácií. 2010. N 16. P. 256—257.
- 8. **Lee I., Yoon G. H., Park J., Seok S., Chun K., Lee K.** Development and analysis of the vertical capacitive accelerometer // Sensors and Actuators. 2005. V. A119. P. 8—18.
- 9. **Lyshevski S. E.** Mems and Nems: Systems, Devices and Structures. Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.: CRC Press LLC. 2002.
- 10. **Leondes C. T.** Mems/Nems Handbook Techniques and Applications, V. 4: Sensors and actuators. Springer. 2006.
- 11. **Кухаренко Б. Г., Пономарев Д. И.** Нелинейная байесовская фильтрация многомерных временных рядов // Информационные технологии. 2011. № 6. С. 33—39.

CONTENTS

Glukhova O. E., Kolesnikova A. S. Stability of the Thin Bamboo-Like Carbon Nanotubes
Malyshev K. V. Probe Dielectrophoresis of Nanoparticles in Liquids
Erofeev A. S., Zotov D. A., Yaminskij I. V., Kiselev G. A. <i>Nanoweighing and Nanomeasure</i>
Grebennikov E. P., Adamov G. E., Poroshin N. O., Kurbangaleev V. R., Orlov Yu. S., Malyshev P. B., Shmelin P. S. Structural and Technological Solutions of the Optical 3D Multilayer Structures for Advanced In-
formation Systems
grating, planar waveguide
Voytsehovskiy A. V., Nesmelov S. N., Kulchitskiy N. A., Melnikov A. A., Maltsev P. P. Detection in Terahertz Range
Timoshenkov S. P., Gaev D. S., Boyko A. N., Gorshkova N. M. Application of Porous Silicon for Fabrication
of Getters Structures for MEMS

Keywords: sol-gel method, gas-sensitive material, nitrogen dioxide

Key words: ellipsometry, measurement error, a transition layer in the "film-substrate system"

Keywords: integrated nanoelectromechanical system, a miniature magnetic dipole, the magnetoresistive transducer, thin film

Remote manipulator based on MEMS accelerometer is under study, which alternates computer mouse. Remote manipulator block-diagram, functional schema, and connection schema features of MEMS accelerometer in use influence on additive noise magnitude. The MEMS accelerometer microstructure analysis determines operating regime of manipulator. Manipulator used by operator influences on additive noise characteristics and magnitude in its control signal. Program shadows motions of manipulator user under controlling computer mouse.

Keywords: MEMS applications, remote manipulator, MEMS accelerometer, control signal, noise, filtering

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://novtex.ru/nmst/

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 T. H. Погорелова. Технический редактор E. M. Патрушева. Корректор T. B. Пчелкина

Сдано в набор 16.12.2011. Подписано в печать 24.01.2012. Формат 60×88 1/8. Усл. печ. л. 6,86. Заказ МС212. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз».

Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 5/7, стр. 2, офис 2.