TAIO- & MIKPOCICIEMIAA

Издается с 1999 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

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

Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

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

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. П. Астахов М. В. Быков В. А. Горнев Е. С Градецкий В. Г. Гурович Б. А. Кальнов В. А. Карякин А. А Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А. Норенков И. П. Панич А. Е. Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков С. П. Тодуа П. А. Шубарев В. А. Отв. секретарь Лысенко А. В. Редакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

ПОДПИСКА: по каталогу Роспечати (инлекс 79493):	Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4	4
Аннотации на русском и английском языках с в свободном доступе на сайтах журнала (http://novt научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 20	1999 г. по настоящее время находят ex.ru/nmst/, http://www.microsystems.ru) u). Электронные версии полнотекстове 010 г. в разделе "АРХИВ".	ся и ых
Contents	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	55
ции акустических волн		52
Атапин В. Э., Байков С. С., Кузьмина И. В. Ме	етод и устройство для регистра-	
ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ		
костных преобразователей микромеханических	компонентов	48
соединения AlGaN		37
ры ультрафиолетового диапазона на основе кон	такта металл-полупроводник из	25
Бурлаков И. Д., Войцеховский А. В., Несмелов	С. Н., Журавлев К. С. Детекто-	29
связью на основе кремния для фотоприемнико	в и фотоприемных устройств ви-	20
дух С. М. Лавинные диоды, диоды с барьером	Шоттки и приборы с зарядовой	
Войцеховский А. В., Кульчишкий Н. А., Мельни	ков А. А., Несмелов С. Н Дзя-	
		20
Глухова О. Е., Шунаев В. В. Исследование про слойного графена	очности на разрыв моно- и би-	25
гии элементов перспективной энергонезависим	юй памяти	19
Смолин В. К., Качемцев А. Н., Киселев В. К. Ф		13
микроэлектромеханических устройств на основ	е технологии формирования изо-	15
Морозов О. В., Постников А. В., Амиров И. И.	, Кальнов В. А. Изготовление	
Типы фазового распада растворов полимеров	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	12
	ские основы мист	0
газовых наносенсоров с чувствительными элеме нотрубок	ентами на основе углеродных на-	6
Бузановский В. А. Анализ конструкционных и	метрологических характеристик	
МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ	МНСТ	
лы, взаимодействующие с Российской академи	ей наук	2
Раткин Л. С. Отечественные и зарубежные нан	отехнологические научные шко-	
ОБЩИЕ ВОПРОСИ		

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2012

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Общие вопросы

УДК 623.3

Л. С. Раткин, канд. техн. наук, директор по научной работе, ООО "АРГМ", г. Москва e-mail: rathkeen@bk.ru

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ И ЗАРУБЕЖНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ С РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИЕЙ НАУК

Поступила в редакцию 12.05.2012

В декабре 2011 г. в Москве состоялась научная сессия Общего собрания Российской академии наук (РАН), посвященная трехсотлетию со дня рождения М. В. Ломоносова. На Общем собрании РАН состоялись выборы действительных членов (академиков), членов-корреспондентов и иностранных членов РАН. По Отделению физических наук (ОФН) РАН, Отделению нанотехнологий и информационных технологий (ОНИТ) РАН и Отделению химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН от ряда отечественных и зарубежных научных школ были избраны члены РАН по нанотехнологическим специальностям.

Ключевые слова: Российская академия наук (РАН), Отделение физических наук (ОФН) РАН, Отделение нанотехнологий и информационных технологий (ОНИТ) РАН, Отделение химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН, нанотехнологии, наноматериалы, наносистемы, нанодиагностика, наножидкости, полупроводники, квантовые компьютеры

По Отделению физических наук (ОФН) РАН членом-корреспондентом РАН был избран заместитель директора по научной работе Института физики твердого тела РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1988 г.) В. Д. Кулаковский. Василий Дмитриевич специализируется в сфере физики полупроводников и полупроводниковых наноструктур. В числе основных научных результатов можно отметить изучение механизмов формирования стимулированного параметрического поляритон-поляритонного рассеяния для плоских микрорезонаторов с квантовыми ямами, процессов синтеза тонких структур экситонных состояний и их спиновой релаксации в немагнитных и полумагнитных полупроводниковых квантовых точках и стабилизации многочастичных экситон-примесных комплексов, не имеющих аналогов среди молекул водорода вследствие вырождения зон в непрямых полупроводниках. Также исследованы экситонфотонное взаимодействия в микрорезонаторах с одной или несколькими квантовыми точками в активной области, взаимодействия магнито-экситонов и многочастичных эффектов в плотной электрон-дырочной магнитоплазме в квантовых ямах в III—V и II—VI гетероструктурах, и свойства электрон-дырочной жидкости в непрямых полупроводниках.

Членом-корреспондентом РАН по ОФН РАН избран заведующий отделом Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор Е. Л. Ивченко. Сфера основной деятельности Еугениуса Левовича — теория полупроводников и полупроводниковых наноструктур. В частности, им создана теория резонансной слабой гироскопии и магнитоиндуцированной дисперсии диэлектрических осей, изучены обусловленные анизотропией химических связей на интерфейсах эффекты, предсказаны и изучены орбитально-долинные фототоки, прямой и обратный спин-гальванический эффекты в гиротропных средах и циркуляторный фотогальванический эффект. Также заложены основы нового направления в нанофотонике, связанного с изучением резонансных фотонных кристаллов и квазикристаллов, получены решения задач об эффекте Зеемана в наноструктурах и о влиянии электрон-электронного взаимодействия и магнитного поля на прецессионный механизм спиновой релаксации, создана теория тонкой структуры низкоразмерных экситонов и сформулированы основы теории слабой локализации в физике твердого тела.

Иностранным членом РАН по ОФН РАН избран профессор Факультета физики и астрономии Университета Шеффилда, содиректор Национального центра по технологии полупроводниковых структур на основе соединений III—V Морис Сколник (Великобритания), специалист в сфере физики низкоразмерных полупроводниковых наноструктур, в том числе в физике фотонных кристаллов и микрорезонаторных структур с сильным взаимодействием света с поляритонами и бозе-эйнштейновской конденсацией поляритонов, а также в физике квантовых точек и приборов на их основе.

По Отделению нанотехнологий и информационных технологий (ОНИТ) РАН академиком избран ректор Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики, академик РАН, д-р физ.-мат. наук, Заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственной премии РФ и двух премий Правительства РФ профессор А. С. Сигов. Работы Александра Сергеевича затрагивают проблематику конструирования элементной базы информационных систем, твердотельной электроники и физического материаловедения. Профессором А. С. Сиговым изучены свойства гетероструктур на базе пленок ферроиков, роли различных дефектов и процессов самоорганизации в упорядоченных структурах для перспективных наноэлектронных устройств, в том числе для систем с бистабильностью, гигантским магнетосопротивлением и с фазовыми превращениями. Также изучены и внедрены в промышленное производство новые диэлектрические материалы для создания диэлектрических слоев многоуровневой разводки интегральных схем и создано направление по активным диэлектрикам для электроннокомпонентной базы. В частности, проектируются и разработаны оптоэлектронные системы, МЭМС, радиационно стойкие высокоскоростные запоминающие устройства, сегнетоэлектрические запоминающие устройства и наногетероструктуры для фотонных устройств.

Академиком по ОНИТ РАН избран заместитель председателя Дальневосточного отделения РАН, директор Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, член-корреспондент РАН, д-р физ.-мат. наук, Заслуженный деятель науки РФ, профессор Ю. Н. Кульчин. Юрий Николаевич специализируется в сфере нанотехнологии, фотоники микро- и наноструктур. Помимо разработки нового класса высокочувствительных адаптивных оптических сенсоров для систем нанометрологии и мониторинга физических полей изучены оптические и биохимические характеристики морских губок с наноструктурированными биосиликатными скелетообразующими компонентами и открыт новый вид природных фотонных кристаллов — спикулы кремниевых морских губок, для которых развита теория функционирования и заложены основы биомиметического моделирования. Также разработана теория низкопороговой оптической нелинейности диэлектрических гетерофазных нанокомпозитных сред для функциональных фотонных систем и исследованы принципы организации и технологии изготовления функциональных устройств фотоники и нанофотоники для проектирования распределенных оптических сенсоров и интеллектуальных измерительных систем.

По ОНИТ РАН членом-корреспондентом РАН избран заместитель директора Физико-технологического института РАН, д-р физ.-мат. наук В. Ф. Лукичев. Работы Владимира Федоровича посвящены разработкам в сфере элементной базы локационных, вычислительных и телекоммуникационных систем. В частности, им исследованы модели плазменно-иммерсионной ионной имплантации для формирования сверхмелкозалегающих *p*-*n*-переходов, что обусловило создание *p*-*n*-переходов с глубиной залегания до 10 нм, применяемых для твердотельных квантовых компьютеров и кремниевых нанотранзисторов [1]. Теоретически обоснован апертурный эффект и предсказан обратный апертурный эффект в процессах реактивного ионного травления (РИТ), применяемый при проектировании интеральных схем. Сформулированы граничные условия (Куприянова—Лукичева) для квазиклассических неравновесных функций Грина для расчета структурных характеристик на базе высокотемпературных сверхпроводников и джозефсоновских переходов с прослойкой из ферромагнетиков. Также оптимизированы характеристики технологического процесса глубокого анизотропного травления Si с аспектными отношениями более 100, применяемого при конструировании кремниевых компонентов МЭМС для авиационных навигационных систем, и разработана многокомпонентная модель РИТ кремниевых нано- и микроструктур с изучением предельных возможностей РИТ, ограниченных апертурным эффектом и действием краевых полей.

Членом-корреспондентом РАН по ОНИТ РАН избран заместитель директора по научной работе Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор В. А. Черепенин. Владимиром Алексеевичем разработаны новые методы электромагнитной квазистатической томографии, в том числе для создания медицинских приборов, принципы взаимодействия мультитераваттного излучения фемтосекундных лазеров с нано- и микропленками для получения импульсов когерентного излучения рентгеновского или гамма-диапазонов длин волн. Также изучены новые методы работы генераторов и усилителей электромагнитного излучения на релятивистских электронных пучках, что позволило сконструировать высокомощные генераторные установки и впервые в мире создать устройство для преобразования энергии взрыва в когерентное микроволновое излучение.

По ОНИТ РАН членом-корреспондентом РАН избран заместитель руководителя Центра нанотехнологий Санкт-Петербургского академического университета — научно-образовательного центра нанотехнологий РАН, д-р физ.-мат. наук А. Ю. Его-

ров, специализирующийся в сфере технологии и физики наногетероструктур полупроводниковых твердых растворов и микроэлектронных и оптоэлектронных приборов на их основе. Антоном Юрьевичем разработана технология промышленного производства полупроводниковых гетероструктур для микроэлектроники, сформулированы базовые физические принципы работы и для систем оптической передачи информации созданы высокоэффективные полосковые и вертикально излучающие лазеры на основе гетероструктур азотсодержащих полупроводниковых твердых растворов (АПТР). Также создана технология синтеза АПТР АЗВ5-N для получения слоев и гетероструктур нового материала с заданными физическими свойствами и управления их химическим составом.

Членом-корреспондентом РАН по ОНИТ РАН избран директор Института биохимии им. А. Н. Баха РАН, д-р хим. наук, профессор В. О. Попов, работающий в сфере структурной биологии и нанобиотехнологии. Владимир Олегович не только внедрил в практику ряд аналитических и природоохранных технологий, но и получил контролирующий пролиферацию мышечных тканей рекомбинантный ростовый фактор. Также им получено свыше 40 структур белков и белковых комплексов высокого разрешения, разработаны методики для отечественной системы нанобиобезопасности и определены структуры и механизмы действия для ряда металлоферментов и дегидрогеназ.

По ОНИТ РАН членом-корреспондентом РАН избран заместитель директора НИЦ "Курчатовский институт", д-р физ.-мат. наук, лауреат Государственной премии РФ профессор В. Л. Аксенов, специализирующийся в сфере физики наносистем и структурной нанобиодиагностики. Виктор Лазаревич разработал методы нейтронной нанодиагностики и управления структурой жидких нанодисперсных медико-биологических систем и основы кинетической теории процессов формирования кластеров в растворах фуллеренов с предсказанием условий их стабилизации, определил роль магнитного и атомного размеров наночастиц в магнитных наножидкостях в процессе транспорта лекарств с использованием магнитного поля. Также сформулированы принципы комплексного исследования структуры биологических объектов с применением поляризованных и неполяризованных нейтронов и рентгеновского синхротронного излучения, предложены модели рибосомных субчастиц, белка фактора элонгации 1А млекопитающего и олигомерного белка альфа-кристаллина с анализом изменений структуры везикул фосфолипидов при влиянии магнитного поля. Кроме того, в структурной нейтронографии заложены основы нового направления — нейтронной фурье-дифрактометрии по времени пролета, что позволило провести системные прецизионные структурные исследования био- и наносистем и разработать для изучения слоистых наноструктур метод усиленных стоячих нейтронных волн.

Иностранным членом РАН по ОНИТ РАН избран директор Института физики твердого тела и Центра нанофотоники Берлинского технического университета (ФРГ) профессор Дитер Бимберг, специализирующийся в сфере технологий наноструктур, фотоники, наноструктурной физики и оптоэлектроники. В частности, им проведены исследования по созданию полупроводниковых лазеров на квантовых точках и систем на их основе. За новаторские исследования в сфере квантовых лазеров совместно с рядом российских ученых Дитер Бимберг получил Государственную премию РФ (2001 г.).

Избранный по ОНИТ РАН иностранным членом РАН директор Института квантовой оптики Общества им. Макса Планка в Гархинге, заведующий кафедрой экспериментальной физики Мюнхенского университета им. Людвига Максимилиана, директор Центра передовой фотоники (ФРГ) профессор Ференц Краус является создателем нового направления — аттосекундной физики, позволившей сконструировать первый в мире источник аттосекундных импульсов и принципиально новые источники электромагнитных полей с импульсами длительностью менее 100 аттосекунд. Также сформулированы основы аттосекундной спектроскопии и обоснована возможность изучения быстропротекающих фундаментальных процессов с нанометровым аттосекундным разрешением. Профессором Ференцом Краусом изобретены многослойные чипированные диэлектрические зеркала для генерации лазерных сверхкоротких импульсов для нанотехнологических приложений.

По ОНИТ РАН иностранным членом РАН избран Президент Индийской национальной академии наук, директор Национальной физической лаборатории в Нью-Дели профессор Лал Кришан, работающий по проблематике теоретических исследований и экспериментальной практики для структур твердых тел. Благодаря проведенным исследованиям значительно развиты представления о "почти совершенных" кристаллах и кристаллических дефектах, усовершенствованы нанотехнологии для кристаллофизических приложений.

Академиком по Отделению химии и наук о материалах (ОХНМ) РАН избран заведующий лабораторией Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, членкорреспондент РАН, лауреат премии им. С. В. Лебедева РАН д-р хим. наук А. М. Музафаров, специализирующийся в сфере кремнийорганической химии, молекулярных нанообъектов и высокомолекулярных соединений. Азизом Мансуровичем

разработана концепция активной реакционной среды для обоснования бесхлорных методов синтеза базовой номенклатуры кремнийорганических соединений и полимеров. Благодаря новым принципам управления структурой силоксановых полимеров методы кремнийорганической и полимерной химии получили распространение в сфере гибридных органо-неорганических объектов с молекулярной структурой. В ходе очередного этапа исследований наногелей, дендримеров, многолучевых звезд и сверхразветвленных полимеров доказана их полимерная природа и сформулированы базовые признаки для их выделения в отдельную группу общей классификации. За более чем 20 лет исследований молекулярных нанообъектов получены присущие только этим объектам формы упорядочения и выявлены основные направления их эффективного применения в сфере молекулярной электроники, нанотехнологий, материаловедения и катализа.

По ОХНМ РАН членом-корреспондентом РАН избран заведующий сектором ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, д-р хим. наук, профессор В. Г. Севастьянов, работающий в сфере химии и технологии неорганических материалов, в частности, высокодисперсных и высокотемпературных, повышенной чистоты и нанокристаллических керамических материалов и керамоматричных композитов на их основе, в том числе для экстремальных условий эксплуатации. Владимир Георгиевич внедрил в промышленное производство свыше 10 базовых технологий неорганических веществ для использования стартовых реагентов при синтезе неорганических материалов, разработал ряд реагентов для синтеза тугоплавких компонентов керамоматричных высокотемпературных композитов карбида кремния. Также реализована технология синтеза C/SiC- и SiC/SiC-композитов на базе комплексного решения "каркас — карбидокремниевая матрица" с получением эффективного композиционного материала для микрофильтрации, изучен синтез тугоплавких компонентов высокотемпературных материалов для получения сверхтугоплавких высокодисперсных оксидов, карбидов и боридов реактивной чистоты и серии керамоматричных композитов.

Иностранным членом РАН по ОХНМ РАН избран руководитель Центра макромолекулярной инженерии при Университете Карнеги Меллон (США) профессор Кристоф Матяшевский, специализирующийся в сфере макромолекулярного синтеза. Созданный им метод контролируемой радикальной полимеризации применяется в промышленности, в том числе для производства функциональных наноматериалов [2]. Благодаря разработанной технологии возможно получение макромолекул разнообразной архитектуры (дендритные, звездообразные, гребнеобразные и т. д.), в которых реализована необходимая последовательность звеньев, например, привитые, случайные, альтернирующие и градиентные сополимеры. Предложенный метод является экономичным, безопасным и высокоэффективным.

Выводы

1. На состоявшихся в 2011 г. выборах членов РАН по ОФН РАН, ОНИТ РАН и ОХНМ РАН были избраны представители отечественных и зарубежных научных школ. В год пятилетия ОНИТ РАН, образованного 19 декабря 2007 г. на базе Отделения информационных технологий и вычислительных систем РАН проводятся выставки, конференции, форумы и симпозиумы, посвященные юбилею, на которых рассматриваются новые разработки, выполненные академическими институтами и организациями, работающими под научнометодическим руководством РАН.

2. В июле 2012 г. отмечается пятилетие созданной в соответствии с Федеральным законом от 19.07.2007 № 139-ФЗ Государственной корпорации (ГК) "РОСНАНО", зарегистрированной 19.09.2007 и реорганизованной в ОАО "РОСНАНО" в соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от 17.12.2010 № 2287-р. Целесообразно проведение серии мероприятий, посвященных юбилею, на которых, в частности, необходимо рассмотреть вопросы повышения уровня взаимодействия "РОСНАНО" с предприятиями РАН и расширения перечня финансируемых инвестиционных и инновационных проектов.

Список литературы

1. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // Академик К. А. Валиев и его научная школа: Избранные труды. Физико-технологический институт РАН. М.: Наука, 2011. С. 380—455.

2. Раткин Л. С. Проектирование информационных систем для конструирования наноматериалов // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012. Т. 2. Проблемы фундаментальной науки. Стратегические информационные технологии. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. С. 299—300.

Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 543.27

В. А. Бузановский, д-р техн. наук, технический писатель, e-mail: vab1960@rambler.ru, Закрытое акционерное общество "КОМПАНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬ", г. Москва

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ НАНОСЕНСОРОВ С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 05.03.2012

Проведена систематизация газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок, результатами которой явилось выделение трех групп и 18 подгрупп этих устройств. Продемонстрированы широкие аналитические возможности названных наносенсоров при определении как органических, так и неорганических химических соединений. Установлены приоритетные направления улучшения метрологических характеристик газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: газовый наносенсор, чувствительный элемент, углеродная нанотрубка, конструкционная характеристика, метрологическая характеристика

Создание газовых наносенсоров является сравнительно новым направлением развития аналитического приборостроения. Несмотря на данное обстоятельство к настоящему времени разработано довольно большое число указанных устройств. В частности, при изготовлении чувствительных элементов созданных наносенсоров были применены разнообразные материалы — углеродные нанотрубки, оксиды металлов, полимеры, металлы и др. [1—3].

Целью предлагаемой публикации является:

- систематизация газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок;
- акцентирование внимания на широких аналитических возможностях этих устройств;
- установление направлений улучшения метрологических характеристик названных наносенсоров.

Предварительный анализ конструкции газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок указывает на то, что данные устройства могут быть разделены на три основные группы — наносенсоры, чувствительные элементы которых содержат покрытие:

- только из углеродных нанотрубок (группа 1);
- из слоя углеродных нанотрубок и слоя другого материала (группа 2);
- из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок (группа 3).

Заметим, что потенциально в перечисленных основных группах могут быть выделены дополнительные группы, которые соответствуют использованию в покрытии чувствительных элементов наносенсоров однослойных или многослойных углеродных нанотрубок, как подвергнутых, так и не подвергнутых химической или физической обработке.

Анализ конструкции *газовых наносенсоров группы 1* показывает, что эти устройства можно подразделить на четыре подгруппы — наносенсоры с чувствительными элементами, содержащими покрытие:

- из случайно ориентированных углеродных нанотрубок (подгруппа 1.1);
- из вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (подгруппа 1.2);
- из горизонтально ориентированных углеродных нанотрубок (подгруппа 1.3);
- из углеродных нанотрубок, нанесенных на вспомогательный материал (подгруппа 1.4).

При изготовлении покрытия чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 1.1 обычно применяют суспензию углеродных нанотрубок в *N*,*N*-диметилформамиде, этиловом спирте, хлороформе или другом органическом растворителе, которую наносят на поверхность чувствительного элемента методом капельного распределения, аэрозольного распыления, вращательного покрытия или методом Ленгмюра-Блоджетта. При создании покрытия чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 1.2 используют технологию химического осаждения паров, а покрытие чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 1.3 изготавливают с применением электрофореза или диэлектрофореза. Наряду с этим для улучшения адгезии углеродных нанотрубок поверхность чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 1.4 первоначально покрывают одним или несколькими слоями вспомогательных материалов, после чего наносят слой углеродных нанотрубок. Следует отметить, что при нанесении слоя углеродных нанотрубок потенциально могут использоваться все вышеупомянутые способы, однако на практике при выполнении данной операции преимущественное применение получили методы капельного распределения, аэрозольного распыления, вращательного покрытия и метод Ленгмюра—Блоджетта.

Ниже приведены краткие сведения о метрологических характеристиках некоторых газовых наносенсоров подгрупп 1.1—1.4.

Так, наносенсор, чувствительный элемент которого имел покрытие из случайно ориентированных углеродных нанотрубок, был разработан для определения относительной влажности газообразной среды. В отличие от устройства с чувствительным элементом, не содержавшим покрытие из углеродных нанотрубок, наносенсор характеризовался более высокой чувствительностью измерений (от 1,6 до 2 раз при относительной влажности менее 70 % и от 3 до 30 раз при влажности более 70 %). Увеличение чувствительности измерений влажности среды объяснялось наличием у чувствительного элемента разработанного устройства развитой поверхности массообмена [4].

Вместе с тем, наносенсор, чувствительный элемент которого имел покрытие из вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, был предложен для определения паров летучих химических соединений. Очень высокая чувствительность измерений наблюдалась при детектировании паров динитротолуола, диметилметилфосфоната, N,N-диметилформамида и дихлорбензола. Пары этилового, метилового и изопропилового спирта, тетрагидрофурана, хлорбензола, этилацетата, трихлорэтана, ацетона, толуола и воды демонстрировали среднюю, а пары трихлорэтилена, гептана, хлороформа, бензола и гексана — относительно низкую чувствительность измерений. При этом отсутствовала четко выраженная корреляция между чувствительностью измерений и полярностью (дипольным моментом) определявшихся химических соединений. В том числе, с одной стороны, динитротолуол, диметилметилфосфонат, *N*,*N*-диметилформамид и дихлорбензол (соединения, проявлявшие высокую чувствительность измерений) имели высокие дипольные моменты, в то время как дипольные моменты гептана, бензола и гексана (соединений, показывавших низкую чувствительность измерений) равнялись нулю. С другой стороны, чувствительность измерений паров N, N-диметилформамида была в 3,4 раза ниже чувствительности измерений паров диметилметилфосфоната, хотя дипольный момент этого химического соединения был больше, а чувствительность измерений паров ацетона (дипольный момент которого превышал дипольный момент дихлорбензола — соединения, обладающего высокой чувствительностью измерений) соответствовала среднему уровню. Предложенное устройство обладало линейной зависимостью выходного сигнала от концентрации паров летучих химических соединений, а также быстрым временем установления показаний и возврата показаний к начальному значению — менее 20 с [4].

Наносенсор с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из горизонтально ориентированных углеродных нанотрубок, был изготовлен для определения диоксида азота. Чувствительный элемент данного устройства функционировал при нормальной температуре, а предел обнаружения указанного химического соединения составлял 5 · 10⁻⁶ % [4].

Помимо этого наносенсор, чувствительный элемент которого имел покрытие из слоя соли кадмия арахиновой кислоты и последующего слоя углеродных нанотрубок, был создан для определения паров ксилола и толуола. При нормальной температуре чувствительного элемента повышение концентрации паров ксилола на 1 · 10⁻⁴ % приводило к изменению выходного сигнала устройства на 0,008 %, а паров толуола — на 0,004 %. Пределы обнаружения паров этих химических соединений оценивались на уровне 0,001 %. Время установления показаний зависело от концентрации паров ксилола и толуола. Кроме того, на показания созданного наносенсора существенно влияла относительная влажность газообразной среды, изменение которой на 1 % сопровождалось изменением результатов измерений на 0,0054 % [4].

Анализ конструкции газовых наносенсоров группы 2 свидетельствует о возможности подразделения названных устройств на пять подгрупп — наносенсоры с чувствительными элементами, содержащими покрытие:

- из слоя углеродных нанотрубок и слоя наночастиц металла (подгруппа 2.1);
- из слоя углеродных нанотрубок и слоя наночастиц оксида металла (подгруппа 2.2);
- из слоя углеродных нанотрубок и слоя наночастиц полимера (подгруппа 2.3);
- из слоя углеродных нанотрубок и слоя наночастиц органического соединения (подгруппа 2.4);
- из слоя углеродных нанотрубок и слоя наночастиц двух металлов (подгруппа 2.5).

Внешний слой покрытия чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 2.1 может формироваться из наночастиц золота, палладия, платины, рутения или серебра. Например, наносенсоры, чувствительные элементы которых имели двухслойное покрытие из углеродных нанотрубок

и наночастиц золота, были разработаны для определения диоксида азота, сероводорода и аммиака в атмосферном воздухе. Толщина слоя углеродных нанотрубок соответствовала 250...300 нм, а использовавшиеся слои наночастиц золота характеризовались толщиной 2,5, 5 или 10 нм. Наибольшую чувствительность измерений перечисленных химических соединений демонстрировало устройство с чувствительным элементом, содержавшим покрытие со слоем наночастиц золота толщиной 5 нм (при температуре 200 °C). Этот наносенсор позволял определять концентрации диоксида азота, сероводорода и аммиака на уровне 10^{-5} %, а присутствие в воздухе оксида углерода, диоксида серы и оксида азота практически не сказывалось на показаниях разработанного устройства [4].

Внешний слой покрытия чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 2.2 обычно состоит из наночастиц диоксида олова. В частности, наносенсор, чувствительный элемент которого имел двухслойное покрытие из углеродных нанотрубок и наночастиц указанного оксида, был предложен для определения паров этилового спирта. Толщина слоя наночастиц диоксида олова составляла около 10 нм, а сами наночастицы имели размер от 2 до 8 нм. Воздействие паров названного химического соединения с концентрацией 0,005 % вызывало изменение выходного сигнала устройства в 24,5 раза. Время установления показаний не превышало 1 с, а возврата показаний к начальной величине — 10 с. Более того, после эксплуатации наносенсора в течение трех месяцев чувствительность измерений паров этилового спирта менялась менее чем на 3 % [4].

Примерами газовых наносенсоров подгруппы 2.3 могут служить наносенсоры с чувствительными элементами, содержащими двухслойное покрытие из углеродных нанотрубок и наночастиц различных полимеров. Устройства позволяют определять концентрации разнообразных химических соединений, в том числе аммиака и паров диметилметилфосфоната. Причем вид полимера, применявшегося в покрытии чувствительного элемента, влиял на селективность измерений детектировавшихся химических соединений [4].

Внешний слой покрытия чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 2.4 может образовывать наночастицы дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) или металлсодержащих порфиринов. Так, наносенсор, чувствительный элемент которого имел двухслойное покрытие из углеродных нанотрубок и наночастиц ДНК, был создан для определения паров метилового спирта, триметиламина, диметилметилфосфоната, динитротолуола и пропионовой кислоты. По сравнению с устройством с чувствительным элементом, содержавшим покрытие только из углеродных нанотрубок, наносенсор характеризовался более высокой чувствительностью и селективностью измерений указанных химических соединений. Время установления показаний и возврата показаний к начальному значению было непродолжительным — всего несколько секунд. Кстати, чувствительность и селективность измерений паров метилового спирта, триметиламина, диметилметилфосфоната, динитротолуола и пропионовой кислоты зависели от последовательности нуклеотидов в использовавшихся ДНК [4].

В качестве примера газовых наносенсоров подгруппы 2.5 можно привести наносенсор, чувствительный элемент которого имеет двухслойное покрытие из углеродных нанотрубок, а также наночастиц платины и палладия. Толщина слоя наночастиц этих металлов соответствует 5 нм. В отличие от устройства с чувствительным элементом, содержащим покрытие только из углеродных нанотрубок, наносенсор демонстрирует более высокую чувствительность измерений диоксида азота, аммиака, сероводорода и оксида углерода (при температуре чувствительного элемента 200 °C). Пределы обнаружения названных химических соединений составляют 10^{-5} % [4].

Вместе с тем, анализ конструкции *газовых наносенсоров группы 3* показывает, что данные устройства можно подразделить на девять подгрупп наносенсоры, чувствительные элементы которых имеют покрытие из композиционного материала на основе:

- углеродных нанотрубок и наночастиц металла (подгруппа 3.1);
- углеродных нанотрубок и наночастиц оксида металла (подгруппа 3.2);
- углеродных нанотрубок и наночастиц полимера (подгруппа 3.3);
- углеродных нанотрубок и наночастиц органического соединения (подгруппа 3.4);
- углеродных нанотрубок и наночастиц двух оксидов металла (подгруппа 3.5);
- углеродных нанотрубок, наночастиц металла и оксида металла (подгруппа 3.6);
- углеродных нанотрубок, наночастиц полимера и органического соединения (подгруппа 3.7);
- углеродных нанотрубок, наночастиц двух металлов и оксида металла (подгруппа 3.8);
- углеродных нанотрубок, наночастиц металла, оксида металла и гидроксидного оксида металла (подгруппа 3.9).

Покрытие чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 3.1 довольно часто изготавливают из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц палладия, платины, золота, серебра, титана, марганца, железа или кобальта. Например, наносенсор с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из углеродных нанотрубок и наночастиц палладия, был разработан для определения водорода. Чувствительный элемент устройства функционировал при комнатной температуре. По сравнению с наносенсором, чувствительный элемент которого имел покрытие только из углеродных нанотрубок, устройство обладало более высокой чувствительностью измерений указанного химического соединения. Кроме того, наносенсор характеризовался возвратом показаний к начальному значению при снижении концентрации водорода в газообразной среде, а также воспроизводимостью результатов измерений этого химического соединения [5].

Покрытие чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 3.2 может создаваться из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц диоксида олова, диоксида титана, тетраоксида кобальта или триоксида вольфрама. В частности, наносенсор с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц диоксида олова, был предложен для определения оксида углерода и диоксида азота. Размер наночастиц диоксида олова составлял 5 нм. В отличие от устройств, чувствительные элементы которых имели покрытия только из углеродных нанотрубок или только из наночастиц диоксида олова, наносенсор проявлял более высокую чувствительность измерений названных химических соединений. Предел обнаружения оксида углерода оценивался на уровне 10^{-4} %, в то время как диоксида азота — 10^{-7} %. Влажность газообразной среды оказывала несущественное влияние на показания устройства [5].

Покрытие чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 3.3 может быть изготовлено из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц полианилина, полипиррола, полиимида, полиэтиленимина, полиметилметакрилата или поли-*m*-аминобензолсульфоновой кислоты. Наносенсор с чувствительным элементом, содержавшим покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок И наночастиц полипиррола, был разработан для определения аммиака. При комнатной температуре чувствительного элемента воздействие указанного химического соединения с концентрацией 0,001 % приводило к изменению выходного сигнала устройства на 26 %, а с концентрацией 0,08 % — на 276 %. Время установления показаний и возврата показаний к начальной величине соответствовало 22 и 38 с. Примечательно, что чувствительность измерений аммиака зависела от толщины покрытия чувствительного элемента и содержания в нем углеродных нанотрубок [5].

Покрытие чувствительного элемента газового наносенсора подгруппы 3.4 может создаваться из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц хитозана, бензола, ДНК или соли кадмия арахиновой кислоты. Так, наносенсор, чувствительный элемент которого имел покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и наночастиц соли кадмия арахиновой кислоты, был предложен для определения паров метилового, этилового и изопропилового спирта. При комнатной температуре чувствительного элемента устройство демонстрировало высокую чувствительность измерений паров названных химических соединений, быстрое время установления показаний и возврата показаний к начальному значению, а также пределы обнаружения паров метилового, этилового и изопропилового спирта на уровне 10^{-4} % [5].

Примером газового наносенсора подгруппы 3.5 является наносенсор с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, а также наночастиц диоксида олова и тетраоксида кобальта. В данном случае добавление в композиционный материал, состоящий из 80 % наночастиц диоксида олова и 20 % наночастиц тетраоксида кобальта, 0,1 % углеродных нанотрубок повышает чувствительность измерений оксида углерода. При комнатной температуре чувствительного элемента выходной сигнал устройства линейно зависел от концентрации этого химического соединения в диапазоне 0,002...1 % [5].

В качестве примеров газовых наносенсоров подгруппы 3.6 можно привести наносенсоры, чувствительные элементы которых имеет покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, наночастиц золота или серебра, а также наночастиц диоксида олова или триоксида вольфрама. Указанные устройства предназначались для определения оксида углерода, аммиака, диоксида азота и паров бензола при сравнительно низкой температуре чувствительных элементов [5].

Примером газового наносенсора подгруппы 3.7 может служить наносенсор с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, наночастиц полианилина и наночастиц камфорносульфоновой кислоты. Устройство было разработано для определения аммиака в воздухе с изменяющейся влажностью. Отличительной особенностью этого наносенсора является то, что контакт с парами воды сопровождается компенсационными изменениями в выходном сигнале устройства, обусловленными наличием в покрытии его чувствительного элемента углеродных нанотрубок, с одной стороны, и наночастиц полианилина с наночастицами камфорносульфоновой кислоты, с другой [5].

В качестве примера газового наносенсора подгруппы 3.8 можно указать наносенсор, чувствительный элемент которого имеет покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, наночастиц золота и серебра, а также наночастиц триоксида вольфрама. Устройство было предложено для определения диоксида азота. Присутствие в покрытии чувствительного элемента наночастиц золота и серебра повышало чувствительность измерений, а наличие в нем углеродных нанотрубок снижало температуру, соответствовавшую наибольшей чувствительности измерений данного химического соединения [5].

Наконец, примером газового наносенсора подгруппы 3.9 является наносенсор с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, наночастиц золота, наночастиц триоксида вольфрама и наночастиц гидроксидного оксида кобальта. Добавление к композиционному материалу, состоявшему из 33 % наночастиц триоксида вольфрама и 67 % наночастиц гидроксидного оксида кобальта, 1 % углеродных нанотрубок и 0,1 % наночастиц золота приводило к увеличению чувствительности измерений оксида углерода в 3,6 раза, а также времени установления показаний менее 90 с [5].

Результаты анализа метрологических характеристик рассмотренных подгрупп наносенсоров свидетельствует о том, что газовые наносенсоры с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок позволяют определять довольно большое число как органических, так и неорганических химических соединений. При этом концентрации определяемых соединений соответствуют диапазону от 10^{-7} до 100 %, а время установления показаний и возврата показаний к начальному значению составляет от нескольких секунд до нескольких десятков минут. Измерения выполняются при комнатной, пониженной или повышенной температуре чувствительных элементов [5].

Наряду со сказанным наблюдается ряд закономерностей [5].

В частности, характерной чертой газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок является зависимость чувствительности и селективности измерений от морфологии и геометрии (в том числе толщины) применяемого покрытия. Причем морфология и геометрия покрытия чувствительного элемента оказывают заметное влияние и на время установления показаний, и на время возврата показаний к начальному значению [3]. Кроме того, чувствительность измерений обычно монотонно снижается с повышением концентрации определяемого химического соединения в анализируемой среде.

Вместе с этим чувствительность измерений газового наносенсора с чувствительным элементом на основе углеродных нанотрубок и время возврата показаний к начальному значению зависят от температуры чувствительного элемента, а также от воздействия внешнего электрического поля. Более того, на время возврата показаний к начальному значению влияет и облучение покрытия чувствительного элемента ультрафиолетовым светом.

Одновременно с перечисленными факторами чувствительность и селективность измерений газового наносенсора с чувствительным элементом на основе углеродных нанотрубок, время установления показаний, время возврата показаний к начальному значению, а также температура, соответствующая наибольшей чувствительности измерений зависят от состава покрытия чувствительного элемента наносенсора.

Так, нанесение в покрытии чувствительного элемента на слой углеродных нанотрубок слоя наночастиц:

- золота повышает чувствительность измерений и снижает время возврата показаний к начальному значению при определении диоксида азота, а также улучшает селективность измерений этого химического соединения в присутствии аммиака;
- платины, рутения или серебра вызывает увеличение чувствительности измерений и уменьшение температуры, соответствующей наибольшей чувствительности измерений, при определении диоксида азота;
- платины и палладия сопровождается повышением чувствительности измерений диоксида азота, аммиака, сероводорода и оксида углерода;
- ДНК обусловливает рост чувствительности и селективности измерений паров метилового спирта, триметиламина, диметилметилфосфоната, динитротолуола и пропионовой кислоты;
- металлсодержащего порфирина обеспечивает увеличение чувствительности и селективности измерений паров спиртов, аминов, кетонов и ароматических соединений.

Использование в покрытии чувствительного элемента композиционного материала, полученного добавлением к углеродным нанотрубкам наночастиц:

 палладия — вызывает повышение чувствительности измерений и сокращение времени установления показаний при определении водорода, а также сопровождается ростом чувствительности измерений диоксида азота;

- палладия, платины, титана, марганца, железа или кобальта — увеличивает чувствительность измерений паров этилового спирта;
- серебра улучшает селективность измерений сероводорода в присутствии оксида углерода и оксида азота.

Применение в покрытии чувствительного элемента композиционного материала, образованного при добавлении к углеродным нанотрубкам наночастиц:

- диоксида олова приводит к повышению чувствительности измерений оксида углерода, диоксида азота и аммиака, а также к снижению времени установления показаний и возврата показаний к начальному значению при определении последнего из названных химических соединений;
- тетраоксида кобальта увеличивает чувствительность измерений водорода;
- полианилина или полианилина и камфорносульфоновой кислоты — улучшает селективность измерений аммиака в присутствии паров воды;
- ДНК обеспечивает повышение чувствительности и селективности измерений паров метилового и изопропилового спирта;
- хитозана повышает селективность измерений водорода в присутствии полярных химических соединений.

Использование в покрытии чувствительного элемента композиционного материала, сформированного путем добавления углеродных нанотрубок к наночастицам:

- диоксида олова сопровождается ростом чувствительности измерений водорода, оксида углерода, диоксида азота и формальдегида, а также снижением времени установления показаний и возврата показаний к начальному значению при определении последнего из названных химических соединений;
- диоксида титана вызывает увеличение чувствительности измерений и уменьшение температуры, соответствующей наибольшей чувствительности измерений, при определении кислорода;
- тетраоксида кобальта обусловливает рост чувствительности измерений водорода;

- полианилина повышает чувствительность измерений аммиака;
- полиэтиленимина увеличивает чувствительность измерений и снижает время установления показаний при определении паров летучих органических соединений.

Наконец, применение в покрытии чувствительного элемента композиционного материала, полученного добавлением к наночастицам триоксида вольфрама углеродных нанотрубок, а также наночастиц золота и серебра, приводит к повышению чувствительности измерений и уменьшению температуры, соответствующей наибольшей чувствительности измерений, при определении диоксида азота. Ну, а использование в покрытии чувствительного элемента композиционного материала, образованного при добавлении к наночастицам триоксида вольфрама и гидроксидного оксида кобальта углеродных нанотрубок, а также наночастиц золота, обусловливает увеличение чувствительности измерений оксида углерода.

Представленные закономерности открывают новые возможности по улучшению метрологических характеристик газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок, и, следовательно, работы по их реализации целесообразно рассматривать в качестве приоритетных направлений развития указанных устройств.

Список литературы

1. Бузановский В. А. Направления развития газовых наносенсоров. Металлоксидные наносенсоры с кондуктометрическим преобразователем // Вестник машиностроения. 2011. № 5. С. 33—38.

2. Consales M., Cutolo A., Penza M., et al. Fiber optic chemical nanosensors based on engineered single-walled carbon nanotubes // Journal of Sensors. 2009. Article ID 936074.

3. Wang Y. and Yeow J. T. W. A review of carbon nanotubesbased gas sensors // Journal of Sensors. 2009. Article ID 493904.

4. **Бузановский В.** А. Последние результаты разработок газовых наносенсоров на основе углеродных нанотрубок. Часть 1 // Законодательная и прикладная метрология. 2011. № 6. — С. 22–29.

5. Бузановский В. А. Последние результаты разработок газовых наносенсоров на основе углеродных нанотрубок. Часть 2 // Законодательная и прикладная метрология. 2012. № 1. С. 23—30.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 539.23: 538.9

И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, зав. каф.,
О. А. Александрова², канд. физ.-мат. наук, доц.,
В. А. Мошников², д-р физ.-мат. наук, проф.,
Р. М. Печерская¹, д-р техн. наук, проф.,
И. А. Пронин¹, студент,
e-mail: pronin_i90@mail.ru
¹ Пензенский государственный университет
² Санкт-Петербургский государственный

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

ТИПЫ ФАЗОВОГО РАСПАДА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Поступила в редакцию 17.01.2012

Представлен анализ устойчивости фаз растворов полимеров, рассмотрены явления спинодального и нуклеофильного распада данных систем. Предложена методика управления спинодальным распадом в целях получения газочувствительных струкутур.

Ключевые слова: спинодаль, бинодаль, нуклеофильный рост, спинодальный распад, золь-гель-технология

Сегодня продукция нанотехнологии находит все большее применение в повседневной жизни. Тем не менее, существует множество перспективных направлений, еще не нашедших широкого применения в повседневности. Такой пример создание различного рода сенсоров, например газовых. Старые сенсоры, имеющие в своем составе нить накала, отличаются огромным энергопотреблением, большими размерами и небезопасностью. Именно поэтому сегодня остро стоит вопрос о создании недорогого, экономичного и чувствительного сенсора.

Актуальным для данной проблемы является следующее ее решение: создать цепочки из квазисферических зерен полупроводника, соприкасающихся друг с другом малой площадью. При адсорбции газа на полученную структуру возникает обогащение или обеднение носителями заряда (в зависимости от окислительно-восстановительных свойств газа), что кардинально сказывается на степени проводимости перешейков между зернами [1]. В результате имеется возможность получить газовый сенсор нового поколения, отличающийся очень высокой чувствительностью. Главная проблема здесь состоит в создании таких цепочек полупроводника в матрице подложки сенсора. Большой интерес для решения этой проблемы представляет спинодальный распад растворов, реализующий лабиринтные структуры механической смеси фаз (рис. 1, см. третью сторону обложки).

Используя явление спинодального распада, можно получить подобную структуру и для зерен полупроводника (чаще всего, широкозонного SnO₂), например, используя золь-гель-метод.

Для обеспечения большого выхода годной продукции необходимо управлять механизмом спинодального распада. Поэтому целью работы является установление физико-химических закономерностей протекания спинодального распада растворов и изучение видов фазового распада растворов.

Понятия спинодаль и бинодаль — одни из основополагающих в теории устойчивости растворов [2]. *Бинодаль* отделяет области стабильного и метастабильного состояний на фазовой диаграмме растворов и задается равенством нулю первой производной от энергии Гиббса смешения по концентрации *n* при постоянных температуре *T* и давлении *p*:

$$\left(\frac{\partial G^{mix}}{\partial n}\right)_{T,p} = 0.$$
 (1)

В области метастабильных состояний система устойчива к малой диффузии концентрации, но не устойчива к большой. Существует также область лабильных состояний, где система абсолютно неустойчива и распадается без приложения энергии извне. Данную область от области метастабильных состояний отделяет *спинодаль*, определяемая из соотношения

$$\left(\frac{\partial^2 G^{mix}}{\partial n^2}\right)_{T,p} = 0.$$
 (2)

Рассмотрим изменение энергии Гиббса в ходе растворения полимера в растворителе. Энергия Гиббса определяется разностью энальпийного H^{mix} и энтропийного S^{mix} членов из классического соотношения Клаузиуса—Клайперона:

$$dG^{mix} = dH^{mix} - TdS^{mix}.$$
 (3)

Так как структура полупроводникового сенсора создается с помощью золь-гель-технологии, то ее продуктом является самособирающийся в течение синтеза полимер. Для определения его термодинамических параметров воспользуемся решеточной моделью Флори и Хаггинса [3]. Следуя их теории, все пространство раствора делится на элементарные ячейки, которые заполняются либо молекулой полимера, либо молекулой растворителя. С учетом этого энергия взаимодействия Δw для двухкомпонентной системы будет определяться выражением

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2} \left(w_{11} + w_{22} \right)$$

где w_{12} — энергия взаимодействия звена мономерной цепи с молекулами растворителя; w_{11} — энергия взаимодействия молекул растворителя друг с другом; w_{22} — энергия взаимодействия мономерного элемента цепи с другими элементами этой же цепи.

Ввиду этого энтальпия процесса растворения полимера окажется равной

$$\Delta H^{mix} = kTN_1 \left(\frac{xN_2}{N}\right) \chi,\tag{4}$$

где *k* — постоянная Больцман; *N*₁ — число молекул растворителя; *N*₂ — число полимерных молекул степени полимеризации *x*; *N* — полное число вза-имодействий; *χ* — параметр Флори и Хаггинса.

Значение энтропии определим аналогичным образом, следуя решеточной модели Флори—Хаггинса, из соотношения Больцмана:

$$S^{mix} = k \ln W$$

где W — число микросостояний, которыми можно реализовать данное макросостояние системы. Тогда, следуя данному соотношению, получим:

$$S^{mix} = -R[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \qquad (5)$$

где *R* — универсальная газовая постоянная.

Следует отметить, что в ходе полимеризации конфигурационная энтропия системы уменьшается, обращаясь в ноль в момент образования перколяционного стягивающего кластера полимера в объеме раствора (рис. 2).

Таким образом, используя формулы (3)—(5), получим функцию энергии Гиббса:

$$G_{polimer}^{mix} = kTN_1 \left(\frac{xN_2}{N}\right) \chi + TR[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)].$$
(6)

Графически данная зависимость представлена на рис. 3.

Рассмотрим на данной зависимости отрезок KL. Предположим, что система полимер—растворитель находится в точке N, лежащей на зависимости до точки перегиба M. Тогда данный раствор может распасться на два — один обогащенный компонентом A (точка K) и другой — обогащенный компонентом B (точка S). Тогда энергия Гиббса смеси



Рис. 2. Эволюция конфигурационной энтропии во времени



Рис. 3. Энергия Гиббса раствора полимера

данных растворов будет определяться прямой *KS*. Видно, что на всем данном участке эта энергия будет больше энергии однофазного раствора. Это значит, что для распада системы, в силу принципа минимума энергии, придется приложить энергию извне. При этом из-за этого же принципа частицы твердой фазы имеют сферическую форму и, достигая максимально возможного размера, не проявляют тенденции к дальнейшему росту (рис. 4, см. третью сторону обложки).

Из зависимости (6) следует, что на всем участке между минимумами зависимости энергии Гиббса от состава система склонна к распаду на две фазы. Математически это отражено в формуле (1), т. е. система между экстремумами энергии находится в метастабильном состоянии. Количественно оценим закон (1) для раствора полиортокремниевой кислоты в бутаноле-2 (рис. 5).

Из рисунка видно, что при комнатной температуре система всегда имеет тенденцию к нуклеофильному распаду. Это подтверждено экспериментальными данными (рис. 6, см. третью сторону обложки).



Рис. 5. Первая производная от энергии Гиббса (6) раствора полимера при разных температурах

Однако не весь промежуток KL на рис. 3 характеризуется нуклеофильным типом распада. Рассмотрим систему выше точки перегиба M. Предположим, что раствор имеет состав Q. Тогда он может распасться на два раствора — раствор R и раствор L. В данном случае энергия механической смеси всегда окажется меньше энергии однофазного раствора. При этом система расслаивается почти мгновенно без какой-либо внешней затраты энергии. Данный процесс получил название спинодального распада и характеризуется появлением лабиринтных структур (рис. 7).

Значит, область спинодального распада локализована между точками перегиба на кривой энергии системы, что отвечает уравнению (2). Рассмотрим данное соотношение для системы SiO_2 — бутанол-2 количественно (рис. 8).

Данная зависимость показывает, что принципиально осуществить спинодальный распад раствора полимера можно следующими способами: охлаждением системы, "химическим охлаждением" — полимеризацией с уменьшением конфигурационной энтропии или быстрым испарением растворителя. Все способы удается реализовать на практике (рис. 9, см. третью сторону обложки).

Таким образом, выше купола бинодали система находится в стабильном состоянии и не имеет тен-



Рис. 7. Лабиринтные структуры спинодального распада



Рис. 8. Вторая производная от энергии Гиббса (6) по концентрации при комнатной температуре



Рис. 10. Фазовая диаграмма двухфазного раствора

денции к расслоению на две фазы. Под куполом бинодали (рис. 10) система теряет устойчивость и склонна к нуклеофильному распаду.

Под куполом бинодали находится еще один род состояний — лабильные состояния. Их отделяет от области метастабильных состояний купол спинодали. Под ним система абсолютно неустойчива и распадается на две фазы.

Таким образом, рассмотрены виды распадов систем растворов полимеров, определены области спинодального распада, приемлемого для создания чувствительных сенсоров.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы", мероприятие 1.4.

Список литературы

1. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Абсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах: учеб. пособие. СПб.: Изд. СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 1998. 56 с.

2. Максимов А. И., Чеснокова Д. Б., Луцкая О. Ф., Александрова О. А. Фазовые диаграммы состояния полупроводниковых систем: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2009. 112 с.

"ЛЭТИ", 2009. 112 с. 3. Рамбиди Н. Г. Структура полимеров — от молекул до наноансамблей: учеб. пособие. Долгопрудный: Издат. Дом Интеллект, 2009. 264 с.

4. Жабрев В. А., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Золь-гель — технология: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2004. 156 с.

УДК 621.31

O. B. Moposo¹, ст. науч. сотр., e-mail: morozov@yr-ftian.ru;

А. В. Постников¹, ст. науч. сотр., e-mail: Laser_lab@bk.ru;

И. И. Амиров¹, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб., e-mail: amirov@yf-ftian.ru;

В. А. Кальнов², канд. техн. наук, ученый секретарь, e-mail: kalnov@ftian.ru, ¹Ярославский Филиал Учреждения Российской академии наук Физико-технологического

института РАН ²Учреждение Российской академии наук Физикотехнологический институт РАН

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ БЛОКОВ В ПЛАСТИНЕ КРЕМНИЯ

Поступила в редакцию 28.03.2012

Представлен новый способ изготовления микроэлектромеханических устройств на основе формирования изолированных блоков SiO₂ в пластине Si. Технология изготовления включает процессы двустороннего глубокого анизотропного травления Si и глубокого его окисления для получения изолированных областей SiO₂. Применимость предложенного способа показана на примере изготовления микроактюатора с электростатическим гребенчатым приводом.

Ключевые слова: гребенчатый электростатический привод, DRIE, микромеханика, термическое окисление кремния

В технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) изготовление большого класса микроэлектромеханических устройств, таких как микроприводы, инерционные датчики, перестраиваемые микроконденсаторы и др., обычно осуществляется с использованием пластин типа КНИ (кремний на изоляторе) или сборок из двух сращенных пластин кремния через промежуточный слой SiO₂ (bonded and etched SOI — BESOI) [1-4]. Это обусловлено тем, что для их функционирования необходимо, чтобы подвижные элементы устройства были электрически изолированы от статических элементов. При использовании пластин КНИ разделение рабочего слоя кремния на электрически изолированные области осуществляется плазменным анизотропным травлением разделительных канавок до скрытого слоя SiO_2 , в результате чего они отделяются друг от друга воздушным промежутком. Промежуточный слой диэлектрика при этом используется в качестве жертвенного слоя, который удаляется из-под будущих подвижных элементов в процессе жидкостного травления. Освобождение подвижных элементов может также проводиться травлением кремния с обратной стороны пластины BESOI [4]. Однако ввиду высокой стоимости пластин КНИ и для упрощения технологии разрабатываются новые способы формирования изолированных областей в обычной кремниевой пластине [5—12].

Один из предложенных способов получения таких областей заключался в получении изолированных SiO₂ областей в объеме пластины кремния в результате проведения глубокого окисления [5-7]. Такую технологию применяли для изготовления пассивных элементов ВЧ устройств [8]. В другом варианте эта технология использовалась также для изготовления микросопел печатающей головки струйного принтера [9]. В работах [10-12] было высказано предположение о том, что монолитный блок SiO₂ в объеме пластины кремния создает большие напряжения в кремниевой пластине, которые негативно влияют на работу устройства. Поэтому в другом способе изоляция осуществлялась канавками. В пластине кремния вытравливали глубокие канавки, стенки которых оксидировали, а затем заполняли диэлектриком или поликремнием [10-14]. Заполнение канавок необходимо для придания изолированным областям прочности и уменьшения напряжений, которые возникают при оксидировании. Вывешивание подвижных элементов осуществляли путем изотропного травления кремния на дне глубоких канавок или травлением кремния с обратной стороны [15, 16]. Недостатком этих способов является сложность процесса заполнения глубоких канавок, высокие паразитные емкости, образованные вывешенными частями и подложкой, и низкая механическая прочность подвесов. Способу изоляции элементов на основе формирования слоя диэлектрика [17] присущи те же недостатки.

В данной работе показано, что на основе определенным образом сформированных блоков SiO₂, можно изготавливать устройства МЭМС, в частности микроактюаторы, в стандартной пластине монокристаллического кремния.

Принцип изготовления электроизолированных блоков

Формирование изолированных блоков (ИБ) SiO₂ в пластине кремния осуществлялось с использованием двух основных процессов:

- глубокого плазменного травления системы канавок с вертикальным профилем стенок (рис. 1, *a*).;
- глубокого термического окисления пластины до полного окисления тонких перемычек кремния (рис. 1, *δ*).

Так как при окислении кремния в промежутке между канавками происходит уширение стенок в 2,17 раза [19, 20], то ширина канавок сужается. Поэтому важно правильно рассчитать толщину кремниевых стенок канавок, для того чтобы при окислении происходило полное их смыкание с образованием монолитного блока в пластине Si (рис. 1, б). Такая технология с дополнительной операцией вытравливания полости под блоком использовалась для изготовления микроиндукторов с высокой добротностью [11]. Для завершения полной изоляции блоков SiO₂ в данной технологии удаляется



a — РЭМ-изображение высокоаспектных канавок в Si после

и вобрати избражение дизлектритравления (тестовая структура); δ — изображение дизлектрической области в плоскости пластины после оксидирования (вид сверху)



Рис. 2. Вид с тыльной стороны пластины встроенной диэлектрической области и приборной мембраны после глубокого травления

кремний с трех сторон по периметру блока SiO₂ и с обратной стороны пластины (рис. 2). Таким образом, в пластине формируется кремниевая мембрана со встроенными объемными диэлектрическими областями. Кремниевая мембрана используется в качестве приборного слоя, в котором функциональные элементы устройства МЭМС изготовляются в процессах плазменного травления.

Технология изготовления электростатического гребенчатого привода на основе ИБ

На основе технологии ИБ был изготовлен электростатический гребенчатый привод (ЭГП). Такого типа микроактюаторы с большим диапазоном смещения являются основой микроприводов инерциальных сенсоров, широко используются в ХҮ-микродвигателях, двумерных позиционерах микролинз, переменных оптических аттенюаторах [15, 18]. Основными элементами микроактюатора (рис. 3) являются: фиксированная гребенчатая структура 1, подвижная гребенчатая структура—челнок 2, упругие гибкие подвесы 3. Неподвижная гребенка механически связана с пластиной только через изолирующий блок и поэтому электрически изолирована от объема пластины 4. Электрическая развязка подвижной и неподвижной гребенок осуществляется путем крепления неподвижной гребенки к изолированному блоку $SiO_2 5$, как это показано на рис. 3.

При изготовлении устройства использовались сдвоенные микроактюаторы (рис. 4). В этом случае две подвижные гребенки (челнок) жестко связаны между собой и поддерживаются восемью двухзвенными гибкими подвесами, две пары которых работают на сжатие, а остальные на растяжение. Одна система гребенок работает как ЭГП, а вторая, связанная с ней система, может использоваться в качестве сенсорной. При подаче электрического напряжения на контактные площадки статической и подвижной частей прибора возникает электростатическая сила притяжения, вызывающая движение челнока. Баланс сил между





Рис. 4. Вид изготовленного ЭГП в растровом электронном микроскопе

электростатической силой и упругой силой реакции пружин определяет положение челнока.

Исходный материал для изготовления ЭГП пластины 100КЭФ4,5(100) с двухсторонней полировкой, толщиной 460 мкм. На первом этапе изготовления осуществляли формирование изолированных блоков. Для этого в первом процессе фотолитографии на лицевой стороне пластины формировали рисунок в виде системы параллельных прямоугольных окон шириной 2,5 мкм и длиной 70 мкм, расположенных с промежутками 2,5 мкм между ними. Затем через полученную маску проводили процесс анизотропного плазменного травления кремния (Bosch-процесс) на глубину 40 мкм, в результате чего получали систему канавок с толщиной стенок 2,3 мкм (см. рис. 1, а). После снятия резиста проводили процесс термического оксидирования до полного окисления кремниевых перемычек. Таким образом, получали диэлектрические области размерами (300 × 70 × 40 мкм). Пленку SiO₂, полученную в процессе оксидирования на обеих сторонах пластины, использовали в качестве маски в последующих процессах плазменного травления.

Выбор ширины стенок канавки обусловлен особенностями процесса термического оксидирования. При термическом оксидировании за 7 ч процесса при T = 1100 °C толщина оксида составляла 1,55 мкм, а за 14 ч — 2,2 мкм. Толщина оксида росла пропорционально корню квадратному из времени оксидирования. Учитывая, что при оксидировании объем кремния по отношению к исходному объему увеличивался в 2,17 раза, зазор между стенками толщиной 2,3 мкм равнялся 2,5 мкм. В результате оксидирования происходило полное прокисление стенок канавки до смыкания стенок. Ширина зазора между оксидированными стенками должна быть минимальной для бездефектного проведения последующих процессов фотолитографии по рельефу оксидированной области.

Для получения высокой механической прочности изолирующей области глубина травления канавок, которая определяет также толщину приборной мембраны, должна быть достаточно большой. Условия проведения Bosch-процесса травления на большую глубину (десятки микрометров) определяются требованиями получения канавок с высоким аспектным отношением. В нашем случае при глубине травления 40 мкм аспектное отношение достигало 20 (см. рис. 1, а). Проводить более глубокое травление нецелесообразно, так как получение более высокоаспектных канавок связано с неустойчивостью процесса, а качество травления зависит от аспектного отношения [21]. Средняя скорость травления составляла 2,3 мкм/мин. Увеличение ширины канавки в результате травления относительно заданного маской номинального размера составляло 0,5 мкм.

На втором этапе изготовления ЭГП на лицевой и обратной стороне пластины жидкостным травлением формировали маску SiO₂ для плазменного травления приборной мембраны и разрезных линий для формирования прибора. На лицевую поверхность пластины наносили слой металла (Cr) толщиной 0,2 мкм. В слое металла на лицевой поверхности пластины формировали изображение элементов ЭГП и контактных площадок. После выполнения всех литографических операций проводили плазменные процессы травления Si. Сначала осуществляли глубокое плазменное травление кремния с обратной стороны пластины вплоть до вскрытия дна изолирующего элемента. При этом формировали приборный слой кремния со встроенными в него изолирующими элементами, глубина травления составляла 400...420 мкм. Основными требованиями к процессу были высокая скорость и селективность травления по отношению к SiO₂-маске при сохранении анизотропии. Была достигнута скорость травления 6 мкм/мин при селективности 420. Формирование прибора осуществлялось в процессе высокоаспектного травления приборной мембраны с лицевой стороны через металлическую маску. В отличие от первого процесса травления при втором процессе травления для формирования элементов ЭГП требуется проводить травление канавок разных размеров. Это связано с конструкционными особенностями ЭГП. Большие размеры канавок определяются значением перемещения подвесов, которое задается длиной хода гребенок (30 мкм). Минимальный размер задан узким зазором (2,5 мкм) между гребенками.

Травление широких канавок, как правило, происходило быстрее, чем узких, что связано с эффектом аспектно-зависимого травления. Это означает, что в то время как элементы подвеса уже вытравлены, зубцы гребенок еще продолжают формирование. При этом происходил перегрев элементов устройства вследствие ухудшения теплопередачи к объему пластины, что приводило к падению степени анизотропии травления. Было выяснено, что разница в скорости травления в узких и широких канавках может быть уменьшена при определенных условиях





кривые 1, 1а — ЭГП № 1 расчет и эксперимент соответственно; кривые 2, 2а — ЭГП № 2 расчет и эксперимент соответственно

травления [22]. На рис. 4 представлено РЭМ-изображение устройства после сквозного травления.

Были изготовлены микроактюаторы с разной длиной *L* пружинных подвесов и числом *N* пар зубцов гребенок: L = 280 мкм и N = 19 ($\mathbb{N} 1$); L = 500 мкм и N = 79 ($\mathbb{N} 2$). Остальные размеры были одинаковыми: зазор между зубцами подвижной и фиксированной гребенки — 3 мкм; ширина зубцов гребенок — 3 мкм; длина зубцов гребенок — 50 мкм; ширина пружинных звеньев — 2 мкм; начальное значение перекрытия зубцов гребенок — 20 мкм; толщина всех элементов — 40 мкм.

При тестировании к контактным площадкам, соединенным с подвижными и неподвижными гребенками, прикладывали постоянное напряжение. Положение челнока регистрировали с помощью оптического микроскопа. Увеличение напряжения приводит к втягиванию подвижной гребенки в неподвижную и смещению всего челнока. Однако при определенном напряжении система становится неустойчивой, происходит перекос системы пружинных подвесов, что приводит к резкому смещению подвижной гребенки в поперечном направлении и контакте подвижной и неподвижной гребенок. Порог неустойчивости для ЭГП № 1 и № 2 наблюдался при напряжениях 28 ± 1 и 75 ± 5 В, соответственно. Причина неустойчивости рассмотрена в работах [23, 24].

На рис. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные зависимости значения перемещения от приложенного напряжения:

$$d_{x} = \frac{2\varepsilon_{0}n_{f}}{gn_{c.\Pi}E} \left(\frac{L_{c.\Pi}}{w_{e.\Pi}}\right)^{3} V^{2}$$

где n_f — число пар зубцов гребенок; g — зазор между зубцами гребенок; $n_{c,\Pi}$ — число составных пружин; E — модуль Юнга; $L_{c.п}$ — длина звеньев пружин; $w_{c.n}$ — ширина звеньев пружин.

При расчетах предполагалось, что размеры всех элементов определялись размерами маски. Однако при травлении происходило уменьшение ширины звеньев пружин относительно размеров маски. Этим можно объяснить наблюдаемое отличие между рассчитанными и экспериментальными значениями перемещения в зависимости от напряжения (рис. 5). Экспериментальные зависимости имеют вид, близкий к квадратичной зависимости, что согласуется с расчетом.

Заключение

На основе представленной технологии можно создавать приборы МЭМС различного функционального назначения, инерциальные датчики, переключатели, отдельные элементы которых электрически изолированы друг от друга. Изолирующие элементы обеспечивают достаточную для приложений механическую прочность. Данная технология позволяет использовать обычные пластины монокристаллического кремния вместо пластин SOI, что ведет к удешевлению стоимости конечного изделия. Максимальное перемещение подвижной части ЭГП составляло 30 мкм при напряжении 30 В.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Диагностика микро- и наноструктур" при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. **Maluf N., Williams K.** An introduction to microelectromechanical system engineering. Boston: Artech House, 2004. 282 p. 2. **Renard S.** Industrial MEMS on SOI // J. Micromech, Mi-

Renard S. Industrial MEMS on SOI // J. Micromech. Microeng. 2000. V. 10. P. 245–249.
 Docker P. T., Kinnell P. K., Ward M. C. L. Development

of the one-step DRIE dry process for unconstrained fabrication of released MEMS devices. // J. Micromech. Microeng. 2004. V. 14. P. 941–944.

4. Zhang D., Li Z., Li T., Wu G. A novel isolation technology in bulk micromachining using deep reactive ion etching and polysilicon refill. // J. Micromech. Microeng. 2001. V. 11. P. 13–19. 5. Lee S., Park S., Cho D. The surface/bulk micromachining

5. Lee S., Park S., Cho D. The surface/bulk micromachining (SBM) process: A new method for fabricating released MEMS in single crystal silicon // J. Microelectromechanical. System. 1999. V. 8. P. 409–416.

6. Lee S., Park S., Kim J., Lee S., Cho D. Surface/bulk micromachining-single crystalline-silicon micro-gyroscope // J. Microelectromechanical. System. 2000. V. 9. P. 557–567. 7. Jiang H., Yoo K., Yeh J., Li Z., Tien N. Fabrication of

7. Jiang H., Yoo K., Yeh J., Li Z., Tien N. Fabrication of thick silicon dioxide sacrificial and isolation blocks in a silicon substrate // J. Micromech. Microeng. 2002. V. 12. P. 87–95.

8. **Rais-Zadeh M., Ayazi F.** Characterization of high-*Q* spiral inductors on thick insulator-on-silicon // J. Micromech. Microeng. 2005. V. 15. P. 2105–2112.

9. Wei J., Due C., Velden M., Sarro P. M. Tuning of DRIE process for Capacitive Sensor in Inkjet NozzleProc. SAFE & Prorisc 2004, Veldhoven, The Netherlands, 2007. P. 625–628.

10. Sarajlic E., Berenschot E., Krijnen G., Elwenspoek M. Versatile trench isolation technology for the fabrication of microactuators // Microelectronic. Engineering. 2003. V. 67–68. P. 430–437.

11. **Sarajlic E., de Boer M. J., Jansen H. V., Arnal N.** et al. Advanced plasma processing combined with trench isolation technology for fabrication and fast prototyping of high aspect ratio MEMS in standard silicon wafers // Nanotechnology. 2004. N 10. P. 34–40.

12. **Park S., Kwak D., Ko H., Song T., Cho D.** Selective silicon-on-insulator (SOI) implant: a new micromachining method without footing and residual stress // J. Micromech. Microeng. 2005. V. 15. P. 1607–1613.

13. Zhu Y., Yan G., Fan J., Zhou J. et al. Fabrication of keyhole-free ultra-deep high-aspect-ratio isolation trench and its applications // J. Micromech. Microeng. 2005. V. 15. P. 636–642. 14. Mou J. Q., Lu Y., Yang J. P., Li Q. H., Guo G. X. Design,

14. Mou J. Q., Lu Y., Yang J. P., Li Q. H., Guo G. X. Design, fabrication and characterization of single crystal silicon microactuator for hard disc drives. // J. Micromech. Microeng. 2004. V. 14. P. 1608–1613.

15. **Savajlic E., de Boer M. J., Jansen H. V., Amul N.** et al. Bulk micromachining technology for fabrication of two-level MEMS in standard silicon substrate. // The 13th Intentional Conference on Solid-state Sensors. Seoul, Korea, 2005. P. 1404—1405.

16. Tsou C., Lin W. T., Fan C. C., Chou B. C. A novel selfaligned vertical electrostatic combdrives actuator for scanning micromirrors. // J. Micromech. Microeng. 2005. V. 15. P. 855–860.

17. Bertz A., Küchler M., Knöfler R., Gessner T. A novel high aspect ratio technology for MEMS fabrication using standard silicon wafers // Sensors and Actuators A. 2002. V. 97–98. P. 691–701.

18. Tsai J. M.-L., Chu H. Y., Hsieh J., Fang W. The BELST II process for a silicon high-aspect-ratio micromaching vertical

comb actuator and its applications. // J. Micromech. Microeng. 2004. V. 14. P. 235–241.

19. Hosomi K., Kikawa T., Goto S., Yamada H., Katsuyama T. Ultrahigh-aspect-ratio SiO_2 deeply etched periodic structures with smooth surfaces for photonics applications // J. Vac. Sci. Technol. 2006. V. B24. P. 1226–1233.

20. **Ohara J., Takeuchi Y., Sato K.** Improvement of the optical transmittance of a micro prism made from a Si substrate by DRIE, oxidation and SiO₂ film refilling // J. Micromech. Microeng. 2009. V. 19. P. 055019.

21. Laermer F., Urban A. Challenges, developments and application of silicon deep reactive ion etching // Microelectronic Engineering. 2003. V. 67–68. P. 349–355.

22. **Морозов О. В., Амиров И. И.** Аспектнонезависимое анизотропное травление кремния в плазмохимическом, циклическом процессе // Микроэлектроника, 2007. Т. 36, № 5. С. 380—389.

23. **Minhang Bao.** Analysis and Design Principles of MEMS Devices. Amsterdam: ELSEVIER, 2005. 312 p.

24. Legtenberg R., Groeneveld A. W., Elwenspoek M. Combdrive actuators for large displacements // J. Micromech. Microeng. 1996. V. 6, N 3. P. 320–329.

УДК 621.377.63

В. К. Смолин, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., А. Н. Качемцев, нач. отд., В. К. Киселев, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ФГУП "ФНПЦ НИИ измерительных систем им. Ю. Е. Седакова", Нижний Новгород,

e-mail: niiis@niiis.nnov.ru

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ

Поступила в редакцию 06.04.2012

Дан обзор конструкторско-технологических особенностей выполнения элементов энергонезависимой памяти различных физических принципов действия. Определены лидирующие компании и направления развития различных типов памяти.

Ключевые слова: память, flach-память, память типа MRAM, FRAM, CRAM, NRAM, RRAM

К примерам инновационного развития техники, в частности твердотельной электроники, следует отнести появление транзистора (1947 г.), создание гетеропереходного лазера (1963 г.), разработку энергонезависимой полупроводниковой памяти (1967 г.) [1].

Микросхемы памяти, базирующиеся в настоящее время на результатах развития технологии КМОП, приближаются к пределам своей производительности. Новая техника требует создания элементов, обладающих достоинствами всех видов: энергонезависимостью, малым временем доступа и произвольной адресацией. В данный момент наиболее распространенным энергонезависимым устройством является *flach*память, основным структурным элементом которой является транзистор с плавающим затвором. Идеологически *flach*-память сочетает в себе память с произвольной выборкой и постоянное запоминающее устройство (ПЗУ). Существуют микросхемы *flach*-памяти с организацией NOR (логическая схема "ИЛИ-НЕ") и NAND (логическая схема "И-НЕ"), последняя является основным типом для систем хранения большого объема данных, высоких скоростей программирования и стирания.

Совершенствование *flach*-памяти типа NAND обеспечивается как совершенствованием архитектуры и конструктивного исполнения, так и новыми технологическими решениями. Проектные нормы элементов памяти в 2010 г. достигли уровня 0,025 мкм, что вызывает проблемы, обусловленные влиянием токов утечки. Это влияет как на надежность *flach*-памяти (время сохранения заряда на плавающем затворе), так и на скорости программирования и стирания.

Проблемы, возникающие при масштабировании, могут быть отчасти решены следующими приемами [2]:

- применением новых диэлектрических материалов (с низким значением диэлектрической постоянной в качестве изолирующего диэлектрика и с высоким значением диэлектрической постоянной в качестве диэлектрика, разделяющего поликремниевые затворы);
- введением дополнительных примесей в туннельный оксид для уменьшения потери заряда при туннелировании электронов;
- использованием структур, в которых плавающие затворы отсутствуют и реализуется другой

механизм захвата зарядов (структуры SONOS, в которых поликремний заменен более тонким слоем нитрида кремния, или Si_9N_{10}).

Дальнейшая тенденция развития энергонезависимой памяти базируется на новых физических принципах и механизмах хранения информации [3]:

- перемещение заряда в кристалле или молекуле вещества (сегнетоэлектрическая память FRAM или FeRAM);
- изменение электрического сопротивления ячейки в зависимости от изменения магнитного поля (магниторезистивная память или MRAM);
- изменение фазового состояния вещества и связанного с ним изменения электрических свойств (фазоинверсная память PRAM, CRAM или PCM);
- использование наномеханических переключателей, имеющих два стабильных положения (NRAM).

Сюда же следует отнести используемое с недавнего времени изменение электрического сопротивления ячейки в зависимости от изменения электрического поля (резистивная память RRAM).

Сегнетоэлектрическая память FRAM

Сегнетоэлектрическая (ферроэлектрическая) память основана на перемещении атома сегнетоэлектрика в кристалле в одно из двух стабильных положений под действием электростатических сил внешнего электрического поля. Основными элементами FRAM являются ферроэлектрические транзистор (рис. 1) и конденсатор. FRAM реализуется в следующих комбинациях:

- однотранзисторная ячейка 1T FeRAM;
- одноконденсаторная ячейка 1С FeRAM, называемая еще SFRAM (полный аналог статической памяти SRAM);
- транзисторно-конденсаторная ячейка 1T-1C FeRAM (наиболее распространенная);
- двойная ячейка 2T-2C FeRAM (имеет повышенную стабильность хранения данных и полностью невосприимчива к действию дестабилизирующих факторов — магнитных и электромагнитных полей, ионизирующему излучению).



Рис. 1. Схема ферроэлектрического транзистора





Ячейки FRAM с ферроэлектрическим конденсатором могут иметь плоскостную и ярусную архитектуру (рис. 2).

Переход к ярусной (стековой) структуре ячейки FRAM, в которой ферроэлектрический конденсатор размещается непосредственно над стоком ключа структуры МОП, позволил компании *Ramton* уменьшить размер ячейки до 0,71 мкм² (при проектных нормах 130 нм). Подобное размещение обеспечивает лучшую защиту элемента, сделанного в лежащем ниже слое, при каждом последующем этапе изготовления и увеличивает число годных ИС на пластине [4].

В качестве материалов сегнетоэлектрических пленок используют [5]:

- цирконат-титанат свинца (ЦТС, Pb(Zr, Ti)O₃);
- танталат висмута стронция (TBC, $SrBi_2Ti_2O_3$);
- титанат лантана висмута (Bi, La)₄Ti₃O₁₂.
- В качестве материалов электродов в основном применяется платина (Pt) с адгезионными слоями титана (Ti), TiO₂, а также в комбинации с иридием (Ir).

При осаждении пленок сегнетоэлектриков используют:

- метод химического осаждения из растворов (CSD); наиболее освоенным из этой группы методов является центрифугирование;
- осаждение из аэрозольных источников (LSCMD);

- метод физического распыления (PVD) из независимых источников или из составной мишени; имеются трудности при адаптации технологии для подложек большого диаметра (200 мм и более);
- метод химического осаждения из газовой фазы (CVD);
- метод осаждения атомных слоев (ALD); он является потенциальным решением для запоминающих устройств высокой степени интеграции.

Наряду с "классическим" вариантом FRAM существует вариант исполнения на тонких полимерных пленках (полимерные сегнетоэлектрические ОЗУ, или PFRAM) [6]. Устройства PFRAM имеют наибольшую плотность записи (почти в 20 раз больше, чем у обычной флеш-памяти). Специалистами компании Thin Film Electronics получена специфическая группа полимеров с двумя состояниями поляризации. К таким материалам относится политеофен. Энергия считывания или записи одного разряда информации в устройстве PFRAM не превышает 1 пДж; время хранения данных составляет более 10 лет; число циклов записи/стирания составляет более 10⁶. Тонкие пленки полимера (менее 0,1 мкм) могут наноситься на подложку центрифугированием или методами струйной печати; пленка полимера может содержать и тонкопленочные транзисторы схем управления. Производство полимерных ЗУ может иметь производительность в несколько десятков квадратных метров в минуту. Шаг печати составляет порядка 50 мкм. Для изготовления матрицы памяти требуется три шаблона (по сравнению с 20-30 при производстве современных ОЗУ). Металлизация контактных проводников, резка, сборка (склеивание пленок в пакеты или наклеивание на плату) являются промышленно освоенными процессами и можно гарантировать низкую себестоимость изделий. Область применения полимерных ЗУ ограничивает малая скорость переключения (единицы килогерц).

Исследователи из Международного центра наноархитектоники материалов Национального института материаловедения (Япония) создали сверхрешеточный слой, используя в качестве элементов композиции молекулярно тонкие (1–2 нм) нанолисты оксидов типа перовскита ($Ca_2Nb_3O_{10}$, $LaNb_2O_7$) и укладывая их попеременно, по правилам послойной сборки. Было установлено, что в отличие от параэлектрической природы $Ca_2Nb_3O_{10}$ и $LaNb_2O_7$ их сочетание в рамках сверхструктуры дает новую форму граничного сцепления, это позволит создавать ЗУ на сегнетоэлектриках, работающих при комнатной температуре [7].

Магниторезистивная память (MRAM)

Появление разработок обусловлено обнаружением эффекта *туннельного магнитосопротивления* (magnetic tunnel junction — MTJ) [8]. Он присутствует в системах, в которых место проводящей немагнитной прослойки занимает тонкий (1—2 нм) слой

изолятора. Сопротивление такой структуры сильно зависит от относительного направления намагниченности слоев вследствие различных вероятностей прохождения носителей с противоположными ориентациями спина через туннельный барьер. Оказалось, что для весьма распространенного аморфного изолирующего слоя Al₂O₂ относительное изменение сопротивления достигает 70 % при комнатной температуре. Еще более перспективным является барьер в виде монокристаллического слоя MgO, который позволяет достичь значений изменения сопротивления до 500 % при комнатной температуре. Технологические требования к образцам с МТЈ, которые могли бы быть использованы в электронных устройствах, достаточно высоки. Прежде всего, для получения разумного значения тока слой оксида должен быть достаточно тонким. В то же время весьма нежелательно появление внутри барьера пор (pin-holes) и точек пробоя, которые приводят к шунтированию тока и значительному уменьшению эффекта MTJ.

Структура магнитного туннельного перехода (рис. 3), предложенного исследователями из НИЯУ МИФИ [9], состоит из подложки, на которой последовательно расположены свободно перемагничивающийся слой из ферромагнитного силицида железа, туннельный изолирующий слой из оксида кремния и слой с фиксированной намагниченностью, выполненный из ферромагнитных материалов, выбранных из группы, содержащей Ni, Co, Fe.

Ферромагнитный слой силицида железа формируют за счет твердофазной реакции при температуре 400...800 °С между пленками железа и кремния (кремний предварительно оксидируют в плазме тлеющего разряда; толщина образующегося оксида SiO₂ составляет 2...3 нм). Слой железа осаждают методом термического испарения в вакууме.

Данное решение позволяет обеспечить высокое качество границы раздела ферромагнитного слоя и туннельного изолирующего слоя и, как следствие, высокие значения магнитосопротивления в конечной структуре.



– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 7, 2012 -

Фазоинверсная память PRAM(CRAM, PCM)

Ячейка памяти на фазовых переходах, предложенная фирмой *Ovonix* в 1973 г., схематично представлена на рис. 4 [10].

Халькогенидная ячейка памяти работает на основе эффекта изменения фазы агрегатного состояния вещества. Тонкая пленка халькогенида Ge₂Sb₂Te₅ (GST) располагается между двумя электродами. В зависимости от фазы состояния вещества (аморфная или поликристаллическая) сопротивление пленки может отличаться на несколько порядков. Фазовый переход осуществляется путем нагрева вещества импульсом пропускаемого через образец тока. Быстрый нагрев выше точки плавления и последующее быстрое охлаждение позволяют перевести пленку в аморфное состояние, а относительно продолжительный нагрев до температуры чуть ниже точки плавления позволяет восстановиться кристаллической структуре материала. Практически достигнутое в опытных образцах время кристаллизации составляет не более 50 нс; достигнутое число циклов перезаписи составляет в настоящее время порядка 10⁸. Технологический маршрут изготовления наноразмерных ячеек памяти CRAM с использованием установки "NOVANANOLAB 600", выпускаемой фирмой FEI и включающей блок фокусируемого электронного пучка и электронно-лучевой микроскоп, изложен в работе [11].

Одной из возможностей увеличения плотности записи данных в единице объема ячейки памяти СRAM является управляемый частичный переход вещества в элементе ячейки из одной фазы в другую. Это позволяет создавать недвоичные системы памяти (в настоящее время в лаборатории фирмы *Ovonix* создан образец элемента памяти, сохраняющий устойчиво 10 возможных значений для одного бита) [12].

Семейство микросхем памяти типа CRAM, изготовливаемое по технологии R25, выпускается компанией *BAE SISTEMS* в конфигурации 512 Кбайт и 256 Кбайт в керамическом корпусе *flatpack-40*. Переход между фазами осуществляется под воздействием импульсов тока длительностью не более 1000 нс. Микросхемы гарантируют срок хранения данных 50 лет (при температуре до 70 °C, накопленной дозе до 200 крад (Si) и наличии схемы коррекции ошибок).

Временные характеристики CRAM далеки от рекордных, к тому же длительности процессов за-



писи и считывания не одинаковы. Такой тип памяти не сможет стать универсальным, зато он способен бессбойно функционировать при облучении 1 Мрад (Si) (в специальном исполнении), стоек к нейтронному потоку до $1 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см², к тяжелым зараженным частицам (T3Ч) со значением линейной потери энергии LET = 30...120 МэВ · см²/мг, т. е. пригоден для работы в условиях космоса [13].

Шанхайский институт микросистем и информационных технологий (SIMIT) Академии наук КНР объявил о разработке CRAM, созданной на основе китайской интеллектуальной собственности (было подано более 200 заявок на оформление патентов — от материалов до структур и конструкций ИС). Новую ИС емкостью 8 Мбит начнут выпускать в конце текущего года [14].

Элементы памяти на основе наномеханических переключателей (NRAM)

Первые ячейки памяти на нанотрубках были разработаны в компании NEC (Япония). Оригинальное решение технологических проблем, требовавших идентичности свойств нанотрубок и строгого контроля за их пространственной ориентацией, было найдено компанией Nantero (США) [3]. На рис. 5 представлена ячейка памяти с разомкнутым и замкнутым состояниями нанотрубок. В исходном состоянии нанотрубки натянуты и не касаются поверхности расположенных ниже (на расстоянии ~13 нм) электродов. Запись информации осуществляется путем приложения напряжения к электродам, в результате чего эластичные трубки прогибаются вниз, касаются нижних электродов и меняют сопротивление цепи. Трубки удерживаются в таком положении под действием сил Ван-Дер-Ваальса после снятия напряжения [15]. При подаче напряжения обратной полярности нанотрубки распрямляются и разрывают контакт между электродами, при этом пространственная ориентация и интервал между соседними нанотрубками в данном техническом решении не играют особой роли. В будущем ожидается, что энергонезависимая память на основе структуры NRAM превзойдет традиционную кремниевую по размерам, потребляемой





мощности, сроку службы, электромагнитной и радиационной стойкости, однако проводимые разработки еще далеки от коммерцилизации. О перспективах технологии фирмы *Nantero* можно судить по таким данным: плотность записи информации в устройствах NRAM может достигать 5 млрд бит/см² (в несколько десятков раз больше, чем в нынешних высокоемких микросхемах памяти), а частота обмена данными может составлять 2 ГГц.

Резистивная память RRAM

В 2009 г. о создании мемристорной (мемристор — резистор с памятью) памяти сообщили компании Uniti Semiconductor, 4DS Inc., Qs Semiconductor, Adesto Technologies; также интенсивные исследования проводятся в фирме Hewlett-Packard (HP) и NIST (Национальный институт стандартов и технологий, США). Эти элементы памяти, по заявлению специалистов компании HP, могут появиться на рынке электронной компонентной базы (ЭКБ) к середине 2013 г. [13].

Существование мемристора было предсказано американским исследователем Л. Чуа в 1971 г. [16]. Мемристоры считают четвертым пассивным элементом микросхем после резистора, конденсатора и катушки индуктивности. Структура мемристора представлена на рис. 6.

Особенностью функционирования элемента является гистерезис, когда реакция на воздействие зависит от сил, действовавших ранее, т. е. состояние системы определяется ее собственной историей. Ток, проходящий через мемристор, состоящий из тонкой (~5 нм) двухслойной пленки диоксида титана, вызывает химические превращения, приводящие к изменению его атомной структуры, в результате чего сопротивление элемента изменяется в тысячу и более раз. Один из слоев пленки слегка обеднен кислородом, и кислородные дырки мигрируют между слоями под действием приложенного напряжения [17]. Некоторые аспекты формирования композиций с титансодержащими пленками переменного состава приведены в работе [18].

Разработан образец энергонезависимой памяти на основе мемристоров, эта память обеспечивает плотность хранения данных 12 Гбайт/см² (по мнению специалистов компании *HP*, к 2013 г. плотность ме-



мристорной памяти удастся довести до 20 Гбайт/см²). Время переключения составляет несколько наносекунд, число циклов перезаписи — более 10⁵. Эти постоянные ЗУ устойчивы к действию ионизирующего излучения [19].

В настоящее время созданы прототипы устройств мемристорной памяти, которые основаны на архитектуре, получившей название кроссбар [20]. Кроссбар представляет собой набор нанопроволок шириной около 50 нм, которые пересекаются другим набором. Между ними находятся прокладки из материала, который под действием приложенного напряжения может изменять свою проводимость. Кроссбар-устройства имеют ряд достоинств:

- простота изготовления (по сравнению со структурой современных процессоров);
- возможность использования различных материалов и технологических процессов изготовления, что позволяет гибко адаптировать отработанные решения к новым материалам;
- возможность реализации памяти, логики и межсоединений на основе единой архитектуры и единых элементов.

В компании *NIST* создан в 2009 г. мемристор на базе оксида титана и прозрачных многослойных полимерных пленок. Гибкий модуль памяти имеет напряжение питания менее 10 В и сохраняет работоспособность даже после 4000 сгибаний [17].

Элементы памяти на спинтронных эффектах

Для квантовых компьютеров элементной основой, в том числе и для формирования энергонезависимой памяти высокой плотности, могут служить спиновые транзисторы, содержащие три основных элемента [21]:

- инжектор спин-поляризованных электронов в полупроводник;
- средства для управления спиновым током в полупроводнике;
- детектор для измерения результирующего спинового тока.

В отличие от приборов традиционной электроники, в которых используется обычный электрический ток (перемещаются заряды), в спинтронных приборах перемещаются спины электронов. Переворот спина (осуществляется за несколько пикосекунд), в отличие от перемещения заряда, практически не требует затрат энергии, при этом кинетическая энергия электрона не меняется и, значит, теплоты почти не выделяется.

В 2007 г. появились сообщения о возможности транспортирования спина электрона в беспримесном кремнии на расстояние 350 мкм; достижимая на сегодняшний день степень спиновой поляризации составляет 37 % [22]. Этот факт свидетельствует еще о недостаточной эффективности полученных экспериментальных образцов, кроме того, образцы спиновых транзисторов работоспособны при температуре порядка 150 К и это требует исследова-

Параметры серийных микросхем энергонезависимой памяти

	Тип памяти						
Параметр	FR	AM	MRAM				
		Производитель					
Параметр	Ramtron	Futjitsu	Cypress	Freescale			
	Наименование						
	FM20L08	MB85R1001	CY9C62256	MR2A16A			
Объем памяти Организация Длительность цикла записи, нс Длительность цикла чтения, нс Напряжение питания, В Ток потребления в активном режиме, мА Удельная стоимость	1 Мбит 128 Кбит×8 350 350 3,3 22 Средняя	1 Мбит 128 Кбит×8 250 250 3,33,6 10 Средняя	256 Кбит 32 Кбит×8 70 2,73,6 60 Высокая	4 Мбит 256 Кбит×8 35 35 3,036 105 Высокая			

ний, направленных на увеличение температурных интервалов функционирования [23].

Память "на беговой дорожке" или трековая память (magnetic racetrack memory — MRM) базируется на спинтронных эффектах, в частности, на использовании спинового тока для перемещения наноразмерных магнитных объектов — доменных стенок — в пределах магнитных нанопроволок. Ожидаемая плотность хранения данных на два порядка превышает характеристики известных и разрабатываемых элементов памяти при прочих сравнимых показателях. Для решения проблем, существующих при создании нового класса памяти, необходимым является [24—25]:

- обеспечение синхронного движения десятков доменных стенок (экспериментально удалось синхронизировать движение трех стенок);
- уменьшение спин-поляризованного тока, движущего стенки;
- разработка технологии выращивания вертикального массива магнитных нанопроволок.

Результаты реализации проектов

Лидирующее положение в технологии создания универсальной памяти с качествами идеальной памяти (энергонезависимость, произвольный доступ, высокая скорость работы) занимают устройства FRAM и MRAM. За рубежом исследованиями, разработкой или производством микросхем памяти занимаются [3]:

<u>**FRAM</u></u> — Ramtron International Corporation, Infineon Technologies AG, Toshiba, Matsushita Electric, NEC, Siemens, Motorola, Hynix, Micron, Honeywell International, Selic, Futjitsu;</u>**

<u>MRAM</u> — Infineon Technologies, IBM, NEC, Honeywell International, Toshiba, Freescale Semiconductor (бывшая Motorola), Cypress, IBM, Renessas, Mitsubishi.

Параметры энергонезависимой памяти некоторых серийных микросхем приведены в таблице.

Разрушающее чтение и необходимость в восстановлении данных ограничивают скоростные данные памяти типа FRAM. MRAM имеет ряд преимуществ перед всеми типами энергонезависимой памяти, в том числе перед FRAM. Основными факторами, сдерживающими начало массового применения памяти типа MRAM, являются стоимость микросхем, новизна технологии, относительно высокое энергопотребление и еще недостаточно заполненная "корзина" продуктов с различным объемом памяти. Несмотря на это, ОАО "Роснано" инвестирует около \$245 млн в частную компанию Crocus Technology, пытающуюся коммерциализировать технологию памяти MRAM. "Роснано" надеется привлечь американскую компанию деньгами, в обмен на это претендуя на строительство завода по выпуску модулей MRAM на территории России [26].

Список литературы

1. Lu Ch. Y., Lu K. Nonvolatile semiconductor memory revolutionizing information storage // IEEE Nanotechnology Magazine. December 2009. Vol. 3, N 4. P. 4–9.

2. Гольцова М., Юдинцев В. NAND флеш-память. Рынок на распутье // Электроника: НТБ. 2010. № 2. С. 34—44. 3. Вихарев Л. Перспективные технологии производства

3. Вихарев Л. Перспективные технологии производства памяти. Современное состояние // Компоненты и технологии. 2006. № 12. С. 66—73.

4. Зайцев И. Что же с памятью FRAM стало? // Компоненты и технологии. 2007. № 8. С. 60—64.

5. Валентинова М. Полупроводниковая энергонезависимая память. На перепутье // Электроника. Наука, технология, бизнес. 2003. № 5.

6. Воротилов К. А., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 30—42.

7. http://popnano.ru/news/show/3756

8. Chappert C., Fert A., Van Dau F. // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 813.

9. Гойхман А. Ю., Зенкевич А. В., Лебединский Ю. Ю. Способ формирования структур магнитных туннельных переходов для магниторезистивной магнитной памяти произвольного доступа и структура магнитного туннельного перехода для магниторезистивной магнитной памяти произвольного доступа (варианты) // Патент РФ 2367057, опубл. 10.09.2009.

10. Ovshinsky S. R., Fritzsche H. Amorphons semiconductors for swiching, memory and imaging applications // Electron

Devices. IEEE Transactions on Electron Devices. 1973. V. 23. Is. 2. P. 91–105.

11. Ануфриев Ю. В., Зенова Е. В., Кондратьев П. К., Рачников Д. А. Технологический маршрут изготовления наноразмерных ячеек энергонезависимой памяти на фазовых переходах с применением двухлучевой установки NOVANANOLAB 600 // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 11. С. 26–28.

12. Попович А. Халькогенидная энергонезависимая память CRAM // Компоненты и технология. 2010. № 2. С. 52—54.

13. Попович А. Радиационно стойкие компоненты компании ВАЕ SISTEMS // Электроника: НТБ. 2009. № 8. С. 32—35.

14. Кольцова М. Электроника 2010 года. Технологии, за которыми надо следить // Электроника: НТБ. 2009. № 8. С. 86—89.

15. **Макушин М. В.** Состояние и перспективы рынка электронной компонентной базы за рубежом // Электронная промышленность. 2011. № 2. С. 62—78.

16. **Chua L.** Memristor-The Missing Circuit Element // IEEE Transactions on Circuit Theory. 1971. Vol. 18, N 5.

17. Романова И. Новые виды памяти — разработки и перспективы // Электроника: НТБ. 2010. № 2. С. 26-33. 18. Смолин В. К., Кондрашевский В. П. Способ формирования тонкопленочных элементов на основе платины / Патент РФ № 2110115 опубл. 27.04.98.

19. Tong W., Yang J., Kuekes P., Stewart D. et al. – Radiation Hardness of TiO₂ Memristive Junction // IEEE Trans. on Nucltar Science. June 2010. Vol. 57, N 3. P. 1640–1643.

20. Елисеев Н. Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров // Электроника: НТБ. 2010. № 8. С. 84—89. 21. Huang B., Monsma D. J., Appelbaum I. Coherent Spin Transport through a 350 Micron Thick Silicon Wafer // Physical

Review Letters. 2007. Vol. 99. P. 177–209.
22. Appelbaum I., Huang B., Monsma D. J. Electronic measurement and control of spin transport in silicon // Nature 2007.

surement and control of spin transport in silicon // Nature. 2007.
V. 447. P. 295.
23. Huang B., Monsma D. J., Appelbaum I. Experimental re-

alization of a silicon spin field-effect transistor // Physical Review Letters. 2007. 91, 072501.

 Parkin S. P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic Domian-Wall Recetrack Memory // Science. 11 April 2008. V. 320. P. 190–194.
 Hayashi M. et al. Current-Controlled Magnetic Domian-Wall

Nanowire Shift Register // Science. April 2008. V. 320. Р. 209—211. 26. **Журнал** "Производство электроники: технология, обо-

рудование, материалы" /www.elcp.ru/ 2011. № 3. — 36 с.

УДК 539.424

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, проф., В. В. Шунаев, студент, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, e-mail: vshunaev@list.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НА РАЗРЫВ МОНО-И БИСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Поступила в редакцию 04.04.2012

С помощью метода молекулярной динамики исследованы механические свойства однослойного и бислойного графена: определены критические напряжения и предельные силы для данных структур. Критические напряжения для однослойного и бислойного графена составляют 126 и 196 ГПа соответственно. Значение предельной силы для однослойного графена равно 437,83 нН, для бислойного — 679,81 нН.

Ключевые слова: монослойный и бислойный графен, метод молекулярной динамики, метод атом-атомных потенциалов, критическое напряжение, предельная сила

Введение

Графен представляет собой двумерную структуру атомарной толщины, атомы углерода в которой упакованы в гексагональную кристаллическую решетку. Графен способен сворачиваться в фуллерены и скатываться в углеродные нанотрубки [1]. Открытие графена ознаменовало собой появление новой, динамично развивающейся науки — графеники. Благодаря своим уникальным свойствам графеновые структуры имеют широкий спектр применения. На основе графена уже изготавливают такие устройства, как транзисторы, спиновые фильтры, суперконденсаторы, элементы памяти [2]. В связи с этим все более важное значение приобретает исследование механических свойств однослойного, а также бислойного графена — двух монослоев графита, удерживающихся Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием.

Одним из широко используемых экспериментальных методов определения упругих констант графена (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, остаточные напряжения и т. д.) является тест на прогиб. Альтернативным к тесту на прогиб способом измерения механических характеристик графена является наноиндентирование. Согласно экспериментальным данным, графен способен подвергаться очень высокой деформации — около 25 % вдоль оси нагружения [3]. Графеновый лист выдерживает нагрузку до 42 Н/м, что соответствует 130 ГПа, если говорить об объемной нагрузке [4].

При этом экспериментальное исследование деформаций наномасштабных объектов требует высокой технической оснащенности, что делает подобные эксперименты редкими и уникальными. Однако зачастую дорогостоящий эксперимент может быть заменен численно-аналитическим моделированием или численным экспериментом, осуществляемым с помощью молекулярной динамики.

Целью данной работы является исследование прочности графенового листа и бислойного графена методом молекулярной динамики, основывающимся на методе атом-атомных потенциалов с оригинальной параметризацией весовых коэффициентов энергетической функции для углеродных нанотруструктур.

Метод атом-атомных потенциалов для исследования графена

Эмпирическая модель графена основывается на теории валентного силового поля с учетом взаимодействия Ван-дер-Ваальса несвязанных атомов. Полная энергия E_{tot} финитного графенового листа представляется многочленом, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый в результате обработки экспериментальных данных:

$$E_{tot} = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right).$$
(1)

Первая сумма (суммирование ведется по всем химическим связям) есть энергия изменения длин связей *r* в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ($r_0 = 0,142$ нм); вторая сумма (суммирование проводится по всем валентным углам) — энергия изменения валентных углов θ между химическими связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_0 = 120^\circ$); третья сумма (суммирование ведется по всем парам не связанных химически атомов) — энергия взаимодействия Вандер-Ваальса (потенциал Леннарда—Джонса); K_r , K_{θ} , K_a , K_b — весовые коэффициенты.

Такой способ задания полной энергии наноструктуры был выбран как один из наиболее оптимальных. Увеличение числа энергетических компонентов в формуле (1) приведет к возрастанию числа неизвестных весовых коэффициентов и, как следствие, усложнению процесса параметризации модели (поиска весовых коэффициентов).

Весовые коэффициенты подобраны в результате сравнения расчетных данных с экспериментальными:

$$K_r = 325 \cdot 10^2 \frac{\exists x}{M^2}; K_0 = 4.4 \cdot 10^{-19} \frac{\exists x}{\text{pag}^2};$$

$$K_a = 4.0 \cdot 10^{-139} \frac{\exists x}{M^{12}}; K_b = 1.5 \cdot 10^{-80} \frac{\exists x}{M^6}.$$
 (2)

Представленная эмпирическая модель позволяет рассчитывать атомную структуру углеродных наноструктур с погрешностью менее 3 %.

Исследование пластины графена

Нами был рассмотрен графеновый фрагмент типа кресло, содержащий 620 атомов со следующими геометрическими характеристиками: длина a = 3,69 нм, ширина b = 4,118 нм.

Прогиб графенового листа, жестко закрепленного по краям, осуществлялся методом наноиндентирования, который моделировался с помощью метода молекулярной динамики. Игла атомно-силового микроскопа моделировалась платиновой пирамидой, имеющей гранецентрированную кубическую решетку (рис. 1). Расстояние между соседними атомами пирамиды было взято 0,142 нм, пло-



Рис. 1. Прогиб графенового листа (620) атомов платиновой пирамидой (376 атомов)

щадь верхнего слоя пирамиды составила 2,4398 нм², площадь нижнего слоя — 1,814 нм², площадь поверхности пирамиды — $S_{\text{пов}} = 3,4678$ нм².

После каждого шага, включающего в себя 200 временных итераций, пирамида приближалась к графеновому листу на расстояние $\delta = 0,2$ нм. Одна итерация в нашем моделировании соответствуют времени $\Delta t = 1$ фс. Таким образом, скорость прогиба графенового фрагмента в нашем исследовании была равна

$$\vartheta = \frac{\delta}{200\Delta t} = 100 \text{ m/c.}$$
(3)

На каждом шаге фиксировались значения прогиба ζ в центре пластины и полной энергии *W*. Сила *F*, необходимая для прогиба ζ , рассчитывалась по формуле

$$F = \frac{W}{\zeta}.$$
 (4)

Зависимость приложенной силы от прогиба в центре пластины аппроксимируется кубической параболой (рис. 2):

$$F = 0,18\zeta^3 + 1,57\zeta,$$
 (5)



Рис. 2. Зависимость приложенной силы от стрелы прогиба в центре графеновой пластины. Штриховая линия соответствует данным, полученным в результате эксперимента, сплошная — аппроксимирующей функции



Рис. 3. Изображение платиновой пирамиды и листа графена через 13,2 пс после начала эксперимента



Рис. 4. Изображение графенового листа через 13,2 пс после начала эксперимента





что имеет хорошее совпадение с экспериментальными данными [3].

Через 13200 итераций, соответствующих времени t = 13,2 пс, в графеновом листе наблюдались разрушения связей (рис. 3, 4).

Следовательно, значение приложенной на данном этапе силы будет являться предельным значением силы, которую может выдержать исследуемый нами графеновый фрагмент ($F_{\rm пред} = 437,83$ нН). Критическое напряжение для графеного листа можно найти как отношение предельной силы к площади поверхности пирамиды:

$$\sigma_{\text{крит}} = \frac{F_{\text{пред}}}{S_{\text{пов}}} = 126 \ \Gamma \Pi a, \tag{6}$$

что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными в работе [3] и результатами, полученными с помощью теории функционала плотности [5].

За один шаг до разрыва (13000 итераций, t = 13 пс) для рассматриваемого графенового фрагмента нами рассчитана карта локальных напряжений, испытываемых атомами деформированной структуры (рис. 5, а). Расчет напряжений проводили с помощью оригинальной разработанной методики [6], основанной на квантовой модели конечно-размерной графеновой наноленты и эмпирическом методе расчета энергии одного атома. Затемненные области на данной карте соответствуют наибольшим локальным напряжениям; следовательно, в данных местах при более высоких напряжениях возможно возникновение дефектов в виде разрыва связей или элиминирования атомов в структуре. Действительно, продолжив наноиндентирование графенового фрагмента (14200 итераций, t = 14,2 пс), легко заметить, что разрывы связей произошли именно в этих областях (рис. 5, б). Таким образом, локальные напряжения $\Sigma = 41.82 \pm 0.82$ ГПа являются критическими для рассматриваемой структуры.

Исследование бислойного графена

На следующем этапе нашего исследования наноиндентированию той же платиновой пирамидой был подвергнут бислойный графеновый фрагмент из 1240 атомов, геометрические характеристики которого совпадали с рассмотренным выше однослойным (тип кресло, длина a = 3,69 нм, ширина b = 4,118 нм). Расстояние между пластинами бислойного графена составляло 0,34 нм (рис. 6).

Схема прогиба бислойного графенового листа полностью совпадала с прогибом однослойного. Однако первые разрушения связей С—С в верхнем графеновом листе наблюдались раньше — через 12 200 итераций (через 12,2 пс) (рис. 7), а сила, необходимая для разрыва связей в структуре, оказалась выше — 679,81 нН.



Рис. 7. Изображение платиновой пирамиды и листа графена через 12,2 пс после начала эксперимента





Сравнительная характеристика монослойного графена и верхнего листа бислойного графена

Параметр	Графеновый лист	Верхний лист бислойного графена
Время, необходимое для разрыва связей <i>t</i> . пс	13,2	12,2
Предельная сила F, нН	437,83	679,81
Критическое напряжение	126	196
структуры σ, ГПа		
Критическое локальное напря- жение Σ ГПа	$41,82 \pm 0,82$	$39 \pm 0,82$



Рис. 9. Карта локальных напряжений, рассчитанная для верхней пластины бислойного графена через 12 пс после начала эксперимента

Зависимость приложенной силы от стрелы прогиба в центре верхней пластины также аппроксимируется кубической параболой (рис. 8):

$$F = 0,35\zeta^3 + 1,7\zeta,$$
 (7)

что согласуется с результатами, полученными моделированием наноиндентирования с использованием потенциала Леннарда—Джонса и метода Бреннера [7].

Нами была составлена карта локальных напряжений для верхнего графеного листа за один временной шаг (200 фс) до разрыва связей (рис. 9). Значения локальных напряжений $\Sigma = 39 \pm 0.82$ ГПа являются критическими для данной структуры.

Сравнительная характеристика критических и локальных напряжений, предельной силы, времени и прогиба, необходимых для разрыва связи, однослойного графена и верхнего листа двуслойного графена представлена в таблице.

Выводы

В результате моделирования наноиндентирования методом молекулярной динамики были найдены значения предельных сил нагружения, критических напряжений структуры, критических локальных напряжений для однослойного и бислойного графена. Сравнительная характеристика этих двух структур показывает, что бислойный графен способен выдерживать большую нагрузку, чем его монослойный аналог.

Критические напряжения для однослойного и бислойного графена составляют 126 и 196 ГПа соответственно. Значение предельной силы для однослойного графена равно 437,83 нН, для бислойного — 679,81 нН.

Установлено, что химические углерод-углеродные связи разрушаются в областях графеновой сетки, соответствующих угловым узлам кристаллической решетки платинового острия. Локальные напряжения на атомах при этом составляют 41,82 ± 0,82 ГПа для

монослойного графена и 39 \pm 0,82 ГПа для бислойного графена.

Можно также сделать вывод, что бислойный графен является более прочным по сравнению с однослойным, поскольку для его прогиба требуется большая предельная сила на разрыв. Это может быть объяснено упрочняющим влиянием второго слоя.

Список литературы

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

2. Hong S. K., Kim J. E., Kim S. O., Choi S. Y., Cho B. J. Flexible Resistive Switching Memory Device Based on Graphene



УДК 621.315.592

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: vav@elefot.tsu.ru;

H. А. Кульчицкий², д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com;

А. А. Мельников², д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: melnikov@mirea.ru;

С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., С. М. Дзядух¹, канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр.

¹Томский государственный университет

²Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)

ААВИННЫЕ ДИОДЫ, ДИОДЫ С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ И ПРИБОРЫ С ЗАРЯДОВОЙ СВЯЗЬЮ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ И ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНОВ

Поступила в редакцию 20.02.2012

Проведен анализ современного состояния и тенденций развития фотоприемников и фотоприемных устройств на основе кремниевых лавинных диодов, диодов с барьером Шоттки и приборов с зарядовой связью для видимого и ближнего ИК-диапазонов.

Ключевые слова: фотоприемники, фотоприемные устройства, кремниевые лавинные диоды, диоды с барьером Шоттки, приборы с зарядовой связью Oxide // IEEE Electron device letters. 2010. Vol. 31. N 9. P. 1005-1007.

3. Lee C., Wei X., Li Q., Carpick R., Kysar J. W., Hone J. Elastic and frictional properties of graphene // Physica Status Solidi. 2009. Vol. 246. N 11–12. P. 2562–2567. 4. Huang M., Pascal T. A., Kim H., Goddard W. A., Greer J. R.

4. Huang M., Pascal T. A., Kim H., Goddard W. A., Greer J. R. Electronic-mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations // Nanoletters. 2011. Vol. 11. N 3. P. 1241–1246.

5. Liu F., Ming P., Li J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension // Physical Review. 2007. Vol. 76. N 6. P. 64120-64126. 6. Глухова О. Е., Слепченков М. М. Теоретическое ис-

6. Глухова О. Е., Слепченков М. М. Теоретическое исследование распределения локальных напряжений графеновой наноленты // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 7. С. 2—4.

N7. C. 2–4. 7. **Neek-Amal M. and Peeters F. M.** Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene // Physical Review. 2010. Vol. 81. N 3. P. 235421–235426.

Для создания высокочувствительных фотоприемников с быстрым откликом используются лавинные фотодиоды и диоды на основе барьера Шоттки, созданные на основе кремния.

Лавинные фотодиоды на основе кремния

Конфигурация планарного лавинного фотодиода на основе эпитаксиальных слоев $n^+ - p - \pi - p^+$ разработана Institute of Electron Technology (ITE) (рис. 1) [1]. Исходным материалом является пластина Si с эпитаксиальным слоем π -типа ($\rho_{\pi} = 200...300$ Ом · см, $x_{\pi} = 30...35$ мкм, рис. 1) на подложке p⁺—Si(111).





a — поперечное сечение структуры; δ — распределение примесей в активной области [1]

Типичные параметры	кремниевых	лавинных	фотолиолов.	пазпаботанных	в ІТЕ	[1]
типизиыс парамстры	кремписвых	ларишил	фотоднодов,	разраоотанных	DIIL	[1]

Параметр	ВРҮР 52 (0,3 мм)	ВРҮР 54 (0,5 мм)	ВРҮР 53 (0,9 мм)	ВРҮР 58 (1,5 мм)	ВРҮР 59 (1,5 мм)	Условия тестирования
Рабочее напряжение, V_R , В		180—220 (минимум 130 — максимум 280)				λ = 850 нм
Температурный коэффициент V _R , B/°C	Нет данных	Нет данных	0,75	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Чувствительность, А/Вт	Нет данных	Нет данных	50	Нет данных	Нет данных	$\lambda = 850$ HM
Сила шумового тока, пА/Гц ^{0,5}	0,07	0,12	0,3	0,45	1,5	P = 0
Пороговая мощность, фВт/Гц ^{0,5}	1,4	2,4	6	9	30	$\lambda = 850$ HM
Коэффициент избыточного шума	Нет данных	Нет данных	4	Нет данных	Нет данных	$\lambda = 850$ HM
Сила темнового тока, нА	0,7	1,3	2.2	5	12	P = 0
Емкость, пФ	1,7	3	7	12	40	P = 0

Выбор слоя с высоким сопротивлением л-типа обеспечивает большее участие электронов, чем дырок, в процессе детектирования. Охранное кольцо *п*-типа обеспечивается при предварительной диффузии фосфора с последующей повторной диффузией, которая происходит в течение тепловой обработки активной области. Стоп-канал p^+ -типа создается путем имплантации и затем повторной диффузии бора. Антиотражающий слой SiO₂ толщиной 150 нм покрывает активную область фотодиода. Активная (фоточувствительная, лавинная) область составляет центральную область резкого n^+ —*p*-перехода, который создается диффузией мышьяка из аморфного кремния в область *p*-типа, которая предварительно формировалась имплантацией бора с последующей диффузией бора. Основные параметры фотодиодов, разработанных в ІТЕ, приведены в табл. 1.

В то время как в обычных фотодиодах имеются ограничения по тепловому шуму или шуму Джонсона при использовании нагрузочного резистора с низким сопротивлением для обеспечения быстрого отклика, лавинные фотодиоды используют внутреннее умножение и сохраняют шум детектора на уровне, превышающем уровень шума Джонсона. Существует



Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления от обратного смещения. Коэффициент усиления может достигать 1000 при рабочей точке, очень близкой к пробою, что требует точного управления смещением [2]

оптимальное усиление, выше которого в шумах приемника доминирует дробовой шум приемника, а полный шум увеличивается быстрее, чем сигнал (рис. 2). Очень точное управление смещением существенно для обеспечения стабильных характеристик. Шум является функцией площади детектора и увеличивается при росте коэффициента усиления. Улучшение отношения сигнала к шуму может быть достигнуто на один или два порядка амплитуды по сравнению с обычным детектором. Типичная обнаружительная способность составляет (3...5) · 10¹⁴ см · Гц^{0,5}/Вт.

Таблица 1

В табл. 2 представлены характеристики обычно используемых кремниевых структур лавинных фотодиодов (APD), оптимизированных для различных целей.

Среди применений лавинных фотодиодов стоит отметить оптоволоконные линии связи, пространственную передачу света, детектирование слабых сигналов, лазерные радары и биомедицинские при-

Таблица 2 Свойства обычно используемых кремниевых АРД [3]

	Скошенный край	Эпитак- сиальная	Сквозная			
Параметр	± ₩ ₩	±	×⊷ ∓			
Область поглошения	Широкая	Узкая	Средняя			
Область	Широкая	Узкая	Узкая			
умножения Типичный размер	До 15 мм	До 5 мм	До 5 мм			
(диаметр) Коэффици- ент усиления	501000	1200	13300			
Коэффици- ент избыточ- ного шума	Отличный (k ≈ 0,0015)	Хороший (<i>k</i> ≈ 0,03)	От хорошего до отличного $(k \approx 0.0015)$			
Рабочее напряжение	5002000 B	80300 B	150500 B			
Время отклика Емкость	Большое Малая	Малое Большая	Малое Малая			
Отклик в си-	Хороший	Хороший	Плохой			
Отклик	Отличный	Плохой	Хороший			
* М — область умножения, А — область поглощения.						

30



Рис. 3. Зависимость фоточувствительности лавинного фотодиода S9717-02K от длины волны, измеренная при температуре 25 °C, с коэффициентами усиления M = 100 и M = 50 [4]



Рис. 4. Зависимости силы темнового тока лавинных фотодиодов S9717-02K и S9717-05K/05L от запорного напряжения, измеренные при температуре 25 °C [4]

боры. Лавинные фотодиоды широко используются в физике высоких энергий. Часто лавинные фотодетекторы могут быть единственным возможным типом детекторов для измерения слабых сигналов в присутствии высоких магнитных полей.

Компания Нататаtsu изготавливает лавинные фотодиоды с размерами активной области от 0,2 и до 5,0 мм в диаметре. Эти фотодиоды помещаются в герметичный металлический корпус. Несмотря на то, что коэффициент усиления лавинных фотодиодов не превышает 200, они обладают высокой квантовой эффективностью в ближней инфракрасной области (например, серии S8890 и S9251). Напряжение пробоя лавинных фотодиодов, чувствительных в инфракрасной области спектра, составляет 150 В.

Лавинные фотодиоды \$9717-02К и \$6045-01 имеют спектральный диапазон отклика 400...1000 нм, длину волны максимума чувствительности 800 нм, фоточувствительность на длине волны 800 нм при коэффициенте усиления, равном единице, составляет

0,5 А/Вт, типичная сила темнового тока составляет 50 пА (максимальное 500 пА), частота среза 1 ГГц, усиление на длине волны 800 нм составляет 100. На рис. 3 приведены спектральные характеристики отклика, а на рис. 4 — зависимости силы темнового тока от запорного напряжения.

Лавинный фотодиод S8664-02К имеет спектральный диапазон отклика 320...1000 нм, длину волны максимума чувствительности 800 нм, фоточувствительность на длине волны 420 нм при коэффициенте усиления, равном единице, составляет 0,24 А/Вт, типичная сила темнового тока составляет 0,1 нА (максимальное 1 нА), частота среза 700 МГц, усиление 50 на длине волны 420 нм. На рис. 5 приведены спектральные характеристики отклика, а на рис. 6 — зависимости силы темнового тока от запорного напряжения.

Из российских производителей кремниевых лавинных фотодиодов можно отметить ООО "Центр перспективных технологий и аппаратуры" ("ЦПТА") [5], который разрабатывает и изготавли-



Рис. 5. Зависимости фоточувствительности лавинных фотодиодов S8664-55/-1010 и S8664-02K/ -05K/ -10K/ -20K/ -30K/ -50K от длины волны, измеренные с коэффициентом усиления 50 [4]





Таблица 3

Темновой ток лавинных фотодиодов, выпускаемых ООО "ЦПТА"

Лавинный	Сила темнового тока				
фотолиол	(с учётом усиления 4 · 10 ⁵), мкА				
фотоднод	Миникальная Типовая Максимальн				
CPTA 143-30	0,8	1,5	3,0		
CPTA 151-30	0,3	0,5	1,1		
CPTA 149b-26	10	25	50		
CPTA 140-40	2	4	7		
CPTA 140-17	20	40	80		
CPTA 150-50	1	3	5		
CPTA 149-35	10	25	50		

вает новые типы кремниевых лавинных фотодиодов на основе структуры металл—резистор—полупроводник (MRS-APD, CPTA APD, SSPM).

Максимум спектральной чувствительности всех выпускаемых данной фирмой кремниевых лавинных фотодиодов (кроме СРТА 149b-26*) приходится на длину волны 600 нм. Типичная квантовая эффективность на длине волны 600 нм достигает 40 %. Минимальное усиление составляет $2 \cdot 10^5$, типичное $4 \cdot 10^5$, а максимальное 10^6 . В табл. 3 приведены значения силы темнового тока для данных лавинных фотодиодов [5].

По значению квантовой эффективности фотодиоды ООО "ЦПТА" уступают фотодиодам, производимым компанией Hamamatsu, квантовая эффективность которых может достигать значения 75 % [4].

Диоды с барьерами Шоттки

Диоды с барьерами Шоттки могут использоваться как эффективные фотодиоды. Поскольку у этого прибора, действующего на основных носителях, проблем хранения и удаления неосновных носителей не существует, поэтому можно ожидать большой ширины частотной полосы. При сравнении с фотодиодами на основе p-i-n-структур фотодиоды Шоттки имеют более узкую активную область и очень малое время пролета. Этот тип приборов также обладает меньшими паразитными сопротивлением и емкостью и поэтому способен работать при частотах, превышающих 100 ГГц. Однако узкая активная область также приводит к меньшей квантовой эффективности. Поверхностные ловушки и поверхностная рекомбинация приводят к существенным потерям генерированных носителей у поверхности.

Кремниевые приборы обычно создаются путем напыления тонкого слоя Au (толщиной около 15 нм) на материал *n*-типа с высоким сопротивлением. Из-за нанесенного слоя золота коэффициент отражения в спектральном диапазоне $\lambda > 800$ нм превышает 30 %. Это приводит к уменьшению чувствительности в этом спектральном диапазоне. Вре-

мя отклика находится в пикосекундной области, что соответствует ширине полосы частот около 100 ГГц.

Поглощение в кремнии обычно слабое из-за непрямой запрещенной зоны. Длина области поглощения в Si составляет почти 20 мкм по сравнению с 1,1 мкм для GaAs и 0,27 мкм для Ge. Следовательно, трудно разработать кремниевый фотодетектор с высокой эффективностью с помощью кремниевой КМОП-технологии.

Из-за большой длины поглощения в Si традиционные вертикальные фотодиоды будут иметь большую толщину (десятки микрометров) для обеспечения приемлемой квантовой эффективности. В детекторах на основе объемного кремния большинство электронно-дырочных пар генерируется глубоко внутри подложки, далеко от области дрейфа в сильном поле или генерируется в области электродов на поверхности. Кроме того, рабочее напряжение должно быть большим для обеднения области поглощения. В результате ширина рабочей полосы частот на уровне 3 дБ сильно ограничена. Вдобавок попытки введения толстой p-i-n-структуры в рамках кремниевой КМОП-технологии просто непрактичны.

Для улучшения характеристик фотодетекторов на основе кремния было исследовано использование структур кремний на изоляторе (SOI) [6]. Эта технология особенно привлекательна, когда учитывается широко распространенное признание SOI-технологии в качестве платформы для создания КМОП-приборов с высокими характеристиками [7]. Основным преимуществом использования SOI-технологии является захороненный диэлектрик, который препятствует достижению носителей, генерированных в подложке (ниже оксида), поверхностных электродов, расположенных выше оксида. Вдобавок контраст показателя преломления захороненного оксида вызывает отражение части падающего излучения назад в поглощающий слой, что улучшает квантовую эффективность.

Продемонстрирован МДМ-детектор на тонкой SOI-подложке с шириной полосы 140 ГГц [8]. Однако из-за тонкого поглощающего слоя (200 нм) эти приборы имели очень низкую внешнюю квантовую эффективность, не превышающую 2 %. SOI-детектор с толстыми поглощающими слоями характеризовался более высокой квантовой эффективностью (до 24 % при 840 нм), но также имел более низкую полосу частот, равную 3,4 ГГц [9].

Разработка улучшенных детекторов с резонатором (RCE) является другой технологией, которая применялась для кремниевых детекторов [10, 11]. На рис. 7, а схематически представлена обычная структура активного слоя RCE-детектора, которая может быть применена для различных конфигураций приборов, таких как диоды Шоттки, МДМ-фотодетекторы и лавинные фотодетекторы. Верхнее и нижнее рас-



a — общая структура (верхний и нижний отражатель образуют $\lambda/4$ волновой брэгговский резонатор); δ — схематичное представление поперечного сечения встречно-штыревого p-i-n-фотодиода[12]

пределенные брэгговские отражающие зеркала состоят из чередующихся слоев непоглощающих материалов с большой шириной запрещенной зоны. Активный слой толщиной *d* состоит из полупроводника с малой шириной запрещенной зоны, расположенного между структурами двух зеркал на соответствующих расстояниях l_1 и l_2 от верхнего и нижнего зеркал. Оба зеркала могут быть сформированы в виде четверть-волновой ($\lambda/4$) структуры на основе полупроводников с большой шириной запрещенной зоны. Зависимость квантовой эффективности от длины волны для резонатора с оптической длиной βL при толщине активного слоя *d* и коэффициенте поглощения α определяется следующим выражением [10, 11]:

$$\eta = \left[\frac{1 + r_2 \exp(-\alpha d)}{1 - 2\sqrt{r_1 r_2 \exp(-\alpha d)}\cos(2\beta L) + r_1 r_2 \exp(-\alpha d)}\right] \times (1 - r_1)[1 - \exp(-\alpha d)],$$

где $\beta = 2\pi/\lambda$; r_1 и r_2 — коэффициенты преломления материалов, расположенных вокруг активных слоев с толщинами l_1 и l_2 соответственно; $L = l_1 + l_2$. Квантовая эффективность периодически увеличивается при резонансных длинах волн, что происходит когда $\beta L = m\pi$.

Для примера на рис. 7, δ показан RCE встречноштыревой *p*—*i*—*n*-фотодиод на основе кремния, выращенный боковым наращиванием [12]. Нижнее зеркало сформировано сверху подложки (100) *p*-типа нанесением трех пар четвертьволнового SiO₂ и поликремниевых слоев. Две канавки размером 20 × 160 мкм, которые находятся на расстоянии 40 мкм друг от друга, подвергались травлению в зеркале для создания исходных окон для последующего селективного эпитаксиального роста. Боковые стенки SiO₂ на зеркале формировались для предотвращения нуклеации дефектов у краев поликремния в процессе кремниевых эпитаксиальных процессов. Затем встречноштыревой p-i-n-фотодиод формировался в эпитаксиальном кремнии методом последовательной имплантации As и BF₂ и отжигом. После металлизации две пары диэлектрических зеркал (ZnS—MgF) наносились для формирования резонатора Фабри—Перо.

Таким образом, технология лавинных фотодиодов на основе кремния, а также технология кремниевых фотодиодов на основе барьеров Шоттки быстро развиваются, что связано с возможностями создания высокочувствительных

детекторов для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов.

Приборы с зарядовой связью

Приборы с зарядовой связью (ПЗС) — это полупроводниковые устройства, работающие в динамическом режиме, представляющие собой линейку или матрицу последовательно расположенных МДП-структур. На рис. 8 приведена схема, поясняющая устройство и основные физические принципы работы ПЗС. Зазор между соседними МДП-структурами невелик и составляет 1...2 мкм. ПЗС-элементы служат для преобразования оптического излучения в электрические сигналы и передачи информации от одного элемента электронной схемы к другому.



Рис. 8. Устройство и принцип работы приборов с зарядовой связью [13]

Таблица 4

Камеры высокого разрешения фирмы Hamamatsu Photonics

Наименование продукта	Минималь- ная длина волны, нм	Максималь- ная длина волны, нм	Активные пиксели	Максималь- ная частота кадров, кадр/с	Темпе- ратура охлажде- ния, °С	Интерфейс передачи данных
C11440-50B CMOS Board Type Camera ORCA-Flash2.8 ORCA-D2 Dual CCD Camera Board Type CCD Camera ORCA HR ORCA-3CCD. Rear Cable Mount	300 300 300 300 320 350	1200 1000 1050 1000 980 690	$1920(H) \times 1440(V) \\ 1920(H) \times 1440(V) \\ 1280(H) \times 960(V) \\ 1344(H) \times 1024(V) \\ 4000(H) \times 2624(V) \\ 1344(H) \times 1024(V) \\ 1344($	1273 45,4 50,5 4,18 6.4 49,2	-+5 -10 +10 +5 0	IEEE 1394b Camera Link IEEE 1394b USB 2.0 RS644 RS644

Для эффективного функционирования ПЗС необходимо, чтобы время передачи от одного элемента к другому было много меньше времени генерационно-рекомбинационных процессов. Не должно быть потерь информационного заряда в области пространственного заряда вследствие захвата на поверхностные состояния, поэтому требуются МДПструктуры с низкой плотностью поверхностных состояний на границе раздела металл—полупроводник $Nss \approx 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot 3B^{-1}$ [14, 15]. Приборы с зарядовой связью реализуются в виде матриц размерностью $2n \times 2m$, где *n* и *m* — целые числа.

Основное применение матрицы элементов с зарядовой связью нашли в цифровых видеокамерах и фотоаппаратах. Удешевление телевизионных камер на основе ПЗС, уменьшение их габаритных размеров и массы, низкое энергопотребление, простота и надежность в эксплуатации позволили применять их не только в профессиональных студиях, но также в научных исследованиях, в дорогостоящих системах военного назначения.

Фирма Hamamatsu Photonics производит кремниевые фотодиодные линейки, которые состоят из множества отдельных фотодиодов (вплоть до 256) в едином корпусе. Некоторые линейки поставляются вместе со встроенным КМОП-мультиплексором, который упрощает конструкцию и снижает стоимость электронной обрабатывающей обвязки на выходе детектора. Диапазон длин волн, перекрываемый данными фотодиодными многоэлементными приемниками, составляет от 190...340 нм до 1000...1100 нм. Максимум чувствительности приходится на длины волн 720...800 нм (граничная длина волны 1000 нм) и 920...960 нм (граничная длина волны 1100 нм). Также фирма Hamamatsu Photonics производит камеры высокого разрешения на основе CMOS- и CCD-матричных приемников. Примеры производимых камер высокого разрешения приведены в табл. 4. Таблица составлена по техническим данным, приведенным на сайте производителя [4].

Камеры C11440-50B CMOS Board Type Camera и ORCA-Flash 2.8 обладают сходными техническими характеристиками. Обе оснащаются 12-битным АЦП (С11440-50В СМОЅ Board Type Camera имеет возможность оснащения 8-битным АЦП) и предназначены для работы в диапазоне температур от 0 °С до +40 °С. Время экспозиции находится в диапазоне 20 мкс ... 1 с. Впечатляющей является скорость съемки, которая максимально обеспечивает 1273 кадров в секунду. Спектральная характеристика матриц, используемых при создании данных камер, приведена на рис. 9.

Камера ORCA-D2 Dual CCD оснащена высокочувствительной CCD-матрицей, спектральная зависимость квантовой эффективности которой приведена на рис. 10. Скорость съемки камеры мо-



Рис. 9. Спектральная зависимость квантовой эффективности матрицы камеры C11440-50B CMOS Board Type [4]







Таблица 5

ПЗС-матрицы с полнокадровым переносом производства фирмы Kodak [16, 17]

Наимено- вание продукта	Формат матрицы	Размер пикселя, мкм	Диаго- наль, мм	Частота кадров, кадр/с
KAF-0261 KAF-0402 KAF-1001 KAF-1603 KAF-3200 KAF-4301 KAF-4320 KAF-6303 KAF-6303 KAF-6303 KAF-6303 KAF-09000 KAF-10500 KAF-16801 KAF-16803	512×512 768×512 1024×1024 1536×1024 2184×1510 2084×2084 2084×2084 3088×2056 3326×2504 3056×3056 3970×2646 4096×4096 4096×4096	$20,0 \\ 9,0 \\ 24,0 \\ 9,0 \\ 6,8 \\ 24,0 \\ 24,0 \\ 9,0 \\ 5,4 \\ 12,0 \\ 6,8 \\ 9,0 \\ 9,0 \\ 9,0 \\ 6,8 \\ 9,0 \\ 9,0 \\ 9,0 \\ 6,8 \\ 9,0 \\$	14,5 8,3 34,8 16,6 18,0 70,7 70,7 33,4 22,5 51,9 31,7 52,1 52,1 52,1	$ \begin{array}{c} 15\\20\\3\\2,2\\2,5\\0,2\\2\\0,6\\2,9\\0,4\\2,4\\0,4\\0,2\\1\end{array} $
KAF-31000	0490 ^ 48/2	0,8	55,2	1

жет изменяться в пределах от 11,2 до 50,5 кадров в секунду. Рабочий диапазон температур камеры от +10 °C до +35 °C. Время экспозиции находится в диапазоне 117 мкс...60 с. Камера оснащается 12-битным АЦП.

Более 30 лет компания Kodak занимается исследованием и производством датчиков изображения. На сегодняшний день компания выпускает большой ряд ПЗС-сенсоров как общего, так и специального применения. ПЗС-сенсоры Kodak выпускают для применения в устройствах считывания динамического или статического изображения. Сенсоры с прогрессивной разверткой могут находить применение в системах технического зрения, микроскопии, рентгеноскопии, а также в других отраслях, требующих получения высококачественного изображения. В табл. 5 приведены характеристики ПЗС-матриц с полнокадровым переносом, выпускаемых Kodak.

ПЗС-матрица КАF-50100 имеет 50,1 · 10⁶ активных пикселей. Квантовая эффективность составляет 22, 22, 16 % для красного, зеленого и синего

Таблица 6 Основные характеристики фоточувствительных приборов [18]

Тип ФПЗС	Архитектура	Формат	Размеры элемента, мкм
ELCM1075(P)	Полнофор- матный	1225 × 1300	14 × 14
ELCM1077 (P, F, PF)	Полнофор- матный	1040 × 1160	16 × 16
ELCM1078(P)	Полнофор- матный	512 × 512	16 × 16
ELCM1085(P)	Полнофор- матный	2050 × 2300	8,2 × 8,2
ELCM1079(P)	Кадровый пе- ренос	576 × 576	22 × 22

цветов соответственно (рис. 11). Эффективность переноса заряда по горизонтали составляет 0,999995, а по вертикали 0,999999.

На территории России и СНГ компания ЗАО "НПП "ЭЛАР" является одним из двух предприятий, производящих ПЗС. Производственные возможности НПП "ЭЛАР" охватывают широкий спектр ПЗС, начиная от высокочувствительных матричных фотоприемников со структурой "виртуальная фаза" размерностью до 5 Мпикс (видимый и УФ диапазоны спектра) и заканчивая матричными ПЗС инфракрасного диапазона спектра (1...5 мкм) [18]. Современное оборудование компании позволяет выполнять разработки линейных и матричных ПЗС с размером фоточувствительного элемента 6 × 6 мкм, а в ближайшем будущем — 4,5 × 4,5 мкм. Предприятие занимается производством ПЗС-матриц УФ и видимого спектральных диапазонов с максимальной квантовой эффективностью до 60 %, а также ПЗС на ближний и средний инфракрасный диапазон (1,1...5,3 мкм) на основе PtSi-диодов Шоттки.

Фоточувствительные приборы с зарядовой связью, чувствительные в рабочем спектральном диапазоне 200...1000 нм, имеют максимальную квантовую эффективность до 60 % и квантовую эффективность на длине волны 250 нм до 25 %. Основные характеристики фоточувствительных приборов приведены в табл. 6. Приборы имеют варианты исполнения в виде термоэлектрического охлаждения (в таблице помечены буквой "Р"), кварцевого и волоконно-оптического входного окна (в таблице помечены буквой "F").

Тип ФПЗС ELCM1077 представляет собой матричный ПЗС с виртуальной фазой. Фоточувствительная область состоит из двух идентичных секций, образующих единый массив. Прибор предназначен для применений, требующих высокого разрешения, широкого спектрального диапазона, высокой геометрической точности и низкого шума считывания. На рис. 12 представлена типичная спектральная характеристика приборов ELCM1077.

Таблица 7

Сравнительная таблица параметров матричных фоточувствительных приборов с переносом заряда (ФППЗ) [19]

Тип	ФППЗ 6М	ФППЗ 17М	ФППЗ 20М	ФППЗ 21М	ФППЗ 26М	ФППЗ 28М	ФППЗ 31М
Режим работы	Одно- секционный	Непре- рывный	Непре- рывный	Непре- рывный	Непре- рывный	Непре- рывный	Одно- секционный
Число элементов изобра- жения	256 × 288	532 × 580	520 × 580	256 × 288	768 × 290	768 × 290	512 × 512
Размер элемента изобра- жения, мкм	23 × 30	17 × 23	17 × 23	24 × 32	13 × 26	17 × 34	16 × 16
Размер изображения, мм	8,6 × 5,88	$9,0 \times 6,7$	8,8 × 6,6	$6,0 \times 4,5$	9,98 × 7,49	13,06 × 9,8	$8,2 \times 8,2$
Световая чувствитель- ность, В/лк · с	1,5	3,0	4,0	5,0	10	10	_
Спектральный диапазон	0,451,0	0,351,1	0,41,0	0,351,0	0,451,0	0,41,0	0,40,95
чувствительности, мкм Максимальная частота выходного сигнала, МГц	5	10	10	10	15	15	2,0
Наличие охлаждения	—	-/+	-/+	—	+	+	+

Производитель рекомендует использовать данные фоточувствительные приборы для наблюдения астрономических явлений, в медицине, в биологии (аналитические и медицинские приборы), при проведении разнообразных физических экспериментов и совершения различного инженерного контроля.

Предприятие также выпускает фоточувствительные ПЗС (ФПЗС) с повышенной чувствительностью в синей области спектра, которые обладают максимальной квантовой эффективностью до 30 % и рассчитаны на работу в спектральном диапазоне 200...1000 нм. Данная серия матриц имеет обозначение ELCM1070, может изготовляться с кварцевым и волоконно-оптическим входным окном и иметь термоэлектрическое охлаждение. Матрица имеет архитектуру типа кадрового переноса и формат 512 × 512 элементов. Размеры элемента составляют 22 × 22 мкм.

ФПЗС с повышенной чувствительностью в синей области спектра используются в телевизионных системах ночного и круглосуточного наблюдения, возможно применение с импульсной или непрерывной лазерной подсветкой, в многокамерных





36 -

системах скоростного ТВ, в системах воздушного базирования (картография, навигация и управление летательными аппаратами), а также в астрономических системах наведения.

ОАО ЦНИИ "Электрон" — крупнейший в России производитель ПЗС-матриц и оптоэлектронных приборов [19]. В табл. 7 приведены параметры матричных фоточувствительных приборов с переносом заряда (ФППЗ), выпускаемых на предприятии ОАО ЦНИИ "Электрон".

Область применения матричных ФППЗ может быть самой различной, в том числе и для космической отрасли. Например, фоточувствительный модуль с переносом заряда ФППЗ 31М предназначен для работы в малокадровом режиме (с частотой считывания 2 МГц и временем накопления 1...2 с) в телевизионной аппаратуре астроизмерительных систем и систем астроориентации. Модуль применяется в космических системах астроориентации, в частности, использовался при запуске Международной космической станции (служебный модуль), в проектах "Ямал", "Ямал-100", "Ямал-200", "Ресурс-ДК" (Росавиакосмос), "Метеор-М" (ВНИИ ЭМ), КИ "Спектр" (НПО им. С. А. Лавочкина).

Предприятие также выпускает ФППЗ для работы в радиационных полях и космическом пространстве, которые обладают особой радиационной стойкостью. Среди них есть как матричные (ФППЗ 6М, ФППЗ 12М, ФППЗ 26М, ФППЗ 28М, $\Phi\Pi\Pi3 31M$), так и линейные ($\Phi\Pi\Pi3 5Л$, $\Phi\Pi\Pi3 6Л$, ФППЗ 30Л) варианты. В основном все приборы данного типа работают в диапазоне длин волн 0,45...1,0 мкм.

Таким образом, приборы с зарядовой связью на основе кремния широко применяются в настоящее время в спектральном диапазоне 0,19...1,1 мкм для формирования изображений и решения ряда прикладных задач.

Список литературы

1. Węgrzecka I., Węgrzecki M. Silicon Photodetectors: The State of the Art // Opto-Electronics Review. 1997. Vol. 5. P. 137–146.

2. http://www.advancephotonix.com/ap_products/

3. Melle S., MacGregor A. How to Choice Avalanche Photodiodes // Laser Focus World. October 1995. P. 145–156.

4. **Hamamatsu** Photonics — Europe and America. Hamamatsu. Photon is our business. URL: http://sales.hamamatsu.com.

5. ООО "ЦПТА" / Центр перспективных технологий и аппаратуры. URL: http://www.cpta-apd.ru/.

6. Koester S. J., Schaub J. D., Dehlinger G., Chu J. O. Germanium-on-SOI Infrared Detectors for Integrated Photonic Applications // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2006. Vol. 12. P. 1489–1502.

7. Shahidi G. G. SOI Technology for the GHz Era // IBM Journal of Research and Development. 2002. Vol. 46. P. 121–131.

8. Liu M. Y., Chen E., Chou S. Y. 140-GHz Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors on Silicon-on-Insulator Substrate with a Scaled Active Layer // Applied Physics Letters. 1994. Vol. 65. P. 887–888.

9. Schow C. L., Li R., Schaub J. D., Campbell J. C. Design and Implementation of High-Speed Planar Si Photodiodes Fabricated on SOI Substrates // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1999. Vol. 35. P. 1478–1482. 10. **Unlü M. S., Strite M. S.** Resonant Cavity Enhanced Photonic Devices // Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 78. P. 607–639.

11. Ünlü M. S., Ulu G., Gökkavas M. Resonant Cavity Enhanced Photodetectors // Photodetectors and Fiber Optics / ed. H. S. Nalwa, 97–201, Academic Press, San Diego, CA. 2001.

12. Schaub J. D., Li R., Schow C. L., Campbell L. C., Neudeck G. W., Denton J. Resonant-Cavity-Enhanced High-Speed Si Photodiode Grown by Epitaxial Lateral Overgrowth // IEEE Photonics Technology Letters. 1999. Vol. 11. P. 1647—1649.

13. Гуртов В. А. Твердотельная электроника: учеб. пособие, 2-е изд., доп. М.: Техносфера, 2005. 408 с.

14. **Зи С.** Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1, 456 с; Т. 2, 456 с.

15. Sah C.-T. Fundamentals of solid-state electronics. World Scientific, 1991. 1011 p.

16. **ПЗС-матрицы** Kodak / ЗАО "Нева Электроника". URL: http://www.nevael.ru/kodak_ccd_arrays.

17. **KODAK** Digital Cameras, Printers, Digital Video Cameras & more URL: http://www.kodak.com/

18. **ЗАО** "НПП "ЭЛАР". Многоэлементные фотоприемные устройства URL: http://npp-elar.ru/

19. ОАО ЦНИИ Электрон. Фотоэлектронные приборы и системы. URL: http://www.electron.spb.ru/

УДК 621.315.592

И. Д. Бурлаков^{2, 4}, д-р техн. наук, проф., зам. директора,

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф.,

С. Н. Несмелов¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

К. С. Журавлев³, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, e-mail: vav@elefot.tsu.ru,

²Федеральное государственное унитарное предприятие "НПО "Орион", г. Москва, e-mail: idbur@ya.ru

³Учреждение Российской академии наук, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск

⁴Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

ДЕТЕКТОРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ КОНТАКТА МЕТАЛЛ— ПОЛУПРОВОДНИК ИЗ СОЕДИНЕНИЯ AlGaN

Поступила в редакцию 05.03.2012

Рассмотрены детекторы ультрафиолетового диапазона на основе контакта металл—полупроводник из AlGaN. Проанализированы последние разработки в области дискретных и матричных детекторов на основе барьеров Шоттки, структур металл—полупроводник—металл. **Ключевые слова:** AlGaN, "солнечно-слепой" диапазон длин волн, детекторы ультрафиолетового диапазона, барьер Шоттки, структуры металл—полупроводник—металл

Введение

Детектирование в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (10...400 нм) привлекает большое внимание в последние годы. Большой практический интерес представляет спектральная область УФ излучения, в которой детекторы не чувствительны к излучению Солнца (240...285 нм в земной атмосфере). В "солнечно-слепом" диапазоне возможно высокочувствительное детектирование УФ излучения от искусственных объектов. Как оборонная, так и гражданская отрасли требуют высокочувствительных УФ детекторов для различных применений, таких как УФ астрономия, обнаружение пожаров, обнаружение шлейфов ракет, безопасная связь в космосе, мониторинг атмосферы, управление двигателями [1]. Тройной сплав Al_xGa_{1 - x}N становится наиболее перспективным материалом для изготовления полупроводниковых детекторов ультрафиолетового излучения ввиду прямой запрещенной зоны и возможности перестройки граничной длины волны от 365 до 200 нм [2]. Кроме того, тройной сплав Al_xGa_{1 - x}N имеет подходящие для создания детекторов свойства транспорта электронов, является физически прочным и химически инертным материалом, не токсичен и обладает высокой коррозионной стойкостью. Вначале были разработаны фоторезисторы на основе соединения

AlGaN [3-5]. Однако фотовольтаические детекторы на основе, например, p-i-n-переходов, барьеров Шоттки (БШ) или фотодиоды на основе структур металл—полупроводник—металл являются лучшим подходом при применениях, требующих высокого быстродействия или высокого контраста чувствительности в УФ и видимом диапазоне [6]. Фотодиоды с БШ и p-i-n-фотодиоды на основе соединения Al_xGa_{1-x}N имеют высокую квантовую эффективность без смещения. Некоторыми недостатками фотодиодов на основе БШ по сравнению с *p-i-n*-фотодиодами являются более сложное достижение режима "солнечной слепоты", а также меньшее встроенное электрическое поле. Кроме того, для детекторов на основе БШ характерны большие токи утечки и, следовательно, худшие шумовые свойства, а рабочие характеристики приборов могут ухудшаться также вследствие поглощения излучения в металле. Очевидное преимущество детекторов с контактом металл-полупроводник заключается в отсутствии области материала с *р*-легированием, создание которой было проблемой долгое время, особенно при высоком содержании Al в Al_xGa_{1 – x}N. Кроме того, детекторы на основе БШ не требуют решения проблемы формирования омических контактов к p^+ -области с низким сопротивлением. Другими преимуществами детекторов на основе БШ являются легкость изготовления, эффективный сбор носителей из области перехода и лучшие высокочастотные характеристики. Цель данной статьи — анализ последних достижений в области создания ультрафиолетовых детекторов на основе барьеров Шоттки, а также детекторов на основе структур металл-полупроводник—металл из $Al_xGa_{1-x}N$.

Детекторы на основе барьеров Шоттки

Первый фотодетектор на основе БШ Ti/p-GaN разработан в 1998 г. и имел контраст чувствительности в УФ и видимом диапазоне более двух порядков при чувствительности 130 мА/Вт [7]. С тех пор произошел значительный прогресс в технологии БШ на основе нитридов III группы. В этом же году детекторы на основе барьеров Шоттки из GaN стали первыми коммерчески доступными УФ детекторами на основе нитридов III группы. В этом же году разработан "солнечно-слепой" детектор на основе БШ из Al_xGa_{1 – x}N с граничной длиной волны 290 нм (Техасский технический университет, США) [8]. Использовалась вертикальная геометрия Pd / слаболегированный Al_{0.26}Ga_{0.74}N. Для формирования мезаструктуры использовалось реактивное ионное травление, а омический контакт к нижнему *n*⁺-Al_{0.26}Ga_{0.74}N слою формировался при исполь-



Рис. 1. Измеренная спектральная характеристика чувствительности детекторов на основе барьеров Шоттки из AlGaN площадью 200×200 мкм. Линии из точек показывают внешнюю квантовую эффективность (η) [8]



Рис. 2. Спектральные зависимости чувствительности фотодетекторов на основе БШ из AlGaN для различных составов Al [5]

зовании Ti/Au/Ti/Au толщиной 200 нм. Показано, что плотность темнового тока определяется током поверхностной утечки. Зависимость чувствительности от длины волны для изготовленных детекторов показана на рис. 1. Исследовано быстродействие детекторов при использовании импульсного освещения и установлено, что постоянная времени спада (время, за которое сигнал уменьшается в *е* раз от максимального значения) ограничено *RC*цепью измерительной схемы. Доминирующим шумом является шум типа 1/f (этот тип шума в барьерах Шоттки на основе $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ исследован более подробно в работе [9]).

Исследованы характеристики БШ при нанесении сверху AlGaN слоев Au или Ni толщиной 10 нм [5]. Отмечено, что в отличие от фоторезисторов, сигнал приборов на основе БШ линейно зависит от

падающей оптической мощности (в диапазоне от 10 мВт/м² до 2 кВт/м²). На рис. 2 показаны зависимости чувствительности от длины волны для диодов Шоттки на основе $Al_xGa_{1-x}N$ при различном содержании Al (x = 0; 0,19; 0,26; 0,35).

Наблюдался контраст чувствительности в УФ диапазоне к чувствительности в видимом диапазоне, превышающий три порядка по амплитуде. Для x = 0; 0,19; 0,26 и 0,35 наблюдались максимальные чувствительности 54, 45, 30 и 10 мА/Вт, соответственно. Пороговые характеристики диодов ограничены шумом типа 1/*f*.

Проанализированы электрические и оптические свойства значительного числа фотодетекторов на основе БШ, созданных на основе $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \le x \le 0,35$) в целях выявления физических механизмов, определяющих их характеристики (*Departamento de Ingenieria Electronica*, Испания) [6]. Обсуждено влияние плотности дефектов, диффузионной длины, уровня легирования, толщины слоев и содержания Al на рабочие характеристики детекторов.

Рассмотрены возможности легирования слоев $Al_xGa_{1-x}N$ при большом содержании Al путем совместного введения примесей кремния и индия (Университет штата Северной Каролины, США) [10]. При использовании этого подхода максимальная концентрация электронов в слоях достигала $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³ при подвижности 40 см²/($B \cdot c$). С помощью предложенной технологии легирования разработаны "солнечно-слепые" фотодетекторы на основе барьеров Шоттки.

Изготовлены и исследованы "солнечно-слепые" детекторы на основе БШ с граничной длиной волны ~274 нм (Билькентский университет, Турция) [11]. Сначала наносился тонкий зародышевый слой из AlN, затем формировался слой намеренно не легированного GaN толщиной 0,5 мкм и высоколегированные ($n^+ = 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³) слои GaN и Al_{0,38}Ga_{0,62}N для омического контакта. Слой легированного *n*-Al_{0,38}Ga_{0,62}N толщиной 0,2 мкм использовался при создании барьера для диффузии фотоносителей. генерированных в слое омического контакта из GaN. Предполагалось, что такой барьер увеличит отношение чувствительностей в "солнечно-слепом" диапазоне и в ближней УФ области. Выращивание структуры завершалось нанесением нелегированного активного слоя Аl_{0.38}Ga_{0.62}N. Для формирования мезаструктур размером 150 × 150 мкм использовалось реактивное ионное травление на глубину 1,6 мкм до слоя GaN, который обеспечивал изоляцию мезаструктур. В качестве омических контактов использовались Ti/Al. При обратных смещениях до 25 В дифференциальное сопротивление превышало 10^{13} Ом. Чувствительность уменьшается на четыре порядка при переходе из "солнечно-слепого" диапазона в диапазон ближнего ультрафиолета (при изменении рабочей длины волны на 80 нм). Шумовые свойства детектора определялись шумом типа 1/f со спектральной плотностью шума, не превышающей $3 \cdot 10^{-29} \text{ A}^2/\Gamma$ ц на частоте 10 кГц.

Основным препятствием при создании "солнечно-слепых" детекторов с высокими характеристиками на основе AlGaN является низкое кристаллическое качество AlGaN вследствие дефектов решетки и теплового рассогласования с подложками. Хорошо известно, что высокая плотность дислокаций является основной причиной большого тока утечки фотодиодов на основе AlGaN, а также приводит к снижению "солнечной слепоты". Значительное уменьшение плотности дислокаций и улучшение характеристик детекторов достигнуты при использовании эпитаксиального латерального наращивания или введением низкотемпературного промежуточного слоя AlN. Сообщалось о хороших характеристиках "солнечно-слепых" детекторов на основе БШ из AlGaN, выращенных на подложках 4H—SiC [12]. Недавно предложена технология выращивания толстого слоя AlN (1 мкм) на С-плоскости сапфира, а именно, формирование шаблона AlN/сапфир, который может обеспечить высокое качество эпитаксиальных слоев AlGaN.

Разработаны "солнечно-слепые" детекторы на основе БШ из AlGaN, выращенного на шаблонах из AlN/сапфир методом химического осаждения из газовой фазы с участием металлоорганических соединений (MOCVD) (Институт технологии, Нагоя, Япония) [12]. Сначала наносился переходный слой AIN толщиной 0,1 мкм. Затем следовал тонкий варизонный слой Al_xGa_{1-x}N с изменением содержания Al от 0,7 до 0,4, ненамеренно легированный слой Al_{0.4}Ga_{0.6}N толщиной 1 мкм и легированный кремнием слой для омического контакта из n^+ —Al_{0.4}Ga_{0.6}N толщиной 0,8 мкм. Активный слой формировался из намеренно нелегированного Al0.4Ga0.6N. Согласно проведенным оценкам, активный слой имел высокое кристаллическое качество с плотностью винтовых пронизывающих дислокаций ~ $7 \cdot 10^7$ см⁻² и плотностью краевых пронизывающих дислокаций ≈3 · 10⁹ см⁻². Мезаструктуры формировались путем реактивного ионного травления до слоя омического контакта n^+ —Al_{0.4}Ga_{0.6}N.

Изготовленные приборы имели очень малые темновые токи (рис. 3). Дифференциальное сопротивление прибора при нулевом смещении состави-



Рис. 3. Вольт-амперная характеристика фотодиода на основе барьера Шоттки Pt/Ni/Al_{0.4}Ga_{0.6}N в темноте и при освещении [12]

ло 2,0 · 10¹⁵ Ом. Произведение сопротивления прибора на площадь при нулевом смещении ($R_0 \cdot A$) составило 5 · 10¹² Ом · см². С помощью емкостных измерений определена концентрация электронов в активном слое, которая составила 2,8 · 10¹⁶ см⁻³ при расстоянии от поверхности, превышающем 200 нм. Показано, что токи в изготовленных приборах не определяются термоэлектронной эмиссией. Вид вольт-амперных характеристик с коэффициентом неидеальности, значительно превышающим единицу, может быть связан с сильным легированием донорной примесью приповерхностной области [12].

Чувствительность увеличивается при подаче обратного смещения и достигает 54 мА/Вт при обратном смещении 10 В, что соответствует внешней квантовой эффективности 26 %. Резкая граница спектрального отклика (спад более чем на три порядка амплитуды при 300 нм) наблюдался при низкой интенсивности излучения (10 нВт/см²). В предположении ограничения пороговых характеристик тепловым шумом в диапазоне 200...280 нм обнаружительная способность превышает $2.5 \cdot 10^{14}$ см \cdot Вт⁻¹ \cdot Гц^{1/2}.

Разрабатываются фотодиоды Шоттки на основе AlGaN для детектирования в глубоком ультрафиолете (10...200 нм) [13]. Слои AlGaN выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на кремниевых подложках при традиционной и инвертированной структуре БШ, для которых нелегированный активный слой выращивался до или после высоколегированного слоя *n*-типа. соответственно. Эти две различные структуры характеризуются различными механизмами токопереноса. Инвертированные БШ разрабатывали для оптимизации чувствительности при освещении с обратной стороны в гибридных формирователях изображения. Граничная длина волны приборов составляла 280 нм и отношение чувствительности при длинах волн, меньших граничной длины волны, к чувствительности в видимом диапазоне превышало три порядка. Инвертированную структуру исследовали с использованием источника излучения на основе гелиевого разряда, а для улучшения чувствительности была разработана специальная "открытая" конструкция электродов. Наблюдались эмиссионные линии He1 и He2 на длинах волн 58,4 и 30,4 нм, соответственно, что свидетельствует о возможности использования инвертированной структуры барьеров Шоттки для детектирования в глубоком ультрафиолете [13].

Также созданы "солнечно-слепые" лавинные фотодиоды на основе БШ из $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ с воспроизводимым коэффициентом лавинного усиления, достигающим 1560 (Билькентский университет, Турция) [14].

В табл. 1 приведены технологические параметры одноэлементных детекторов на основе БШ из AlGaN. В этой таблице использовано сокращение MOVPE — эпитаксия из газообразного состояния с участием металлоорганических соединений.

Таблица 1

Научная группа, ссылка, год публикации	Технология	Подложка	Площадь мезаструктуры, мкм ²	Содержание Al в активном слое, %	Толщина активного слоя, мкм	Металл для контакта Шоттки
Техасский технический универси- тет, США,[8], 1998	MOCVD	Сапфир	200 × 200	26	0,3	Pd
CHRS-CRHEA, Франция, [5], 1999	MOVPE	Сапфир	785375 (диаметр 1 мм)	26	—	Au(Ni)
Departamento de Ingenieria Electronica, Испания, [6], 2000	MOVPE	Сапфир	152048 (диаметр 440 мкм)	31	2	Au
Университет штата Северной Каролины, США.[10], 2001	MOCVD	Сапфир	300 × 300	40	0,5	Pd
Билькентский университет, Турция, [11], 2002	MOVPE	Сапфир	150 × 150	38	0,8	Au
Институт технологии, Нагоя, Япония, [12], 2007	MOCVD	Шаблон AlN/сапфир	500 × 500	40	0,7	Pt/Ni

Технологические параметры детекторов на основе барьеров Шоттки

Таблица 2

Рабочие параметры детекторов на основе барьеров Шоттки

Научная группа, ссылка, год публикации	Темновой ток при напряжении	<i>R</i> , мА/Вт (λ, нм)	η, %	D^* , s cm · Bt ⁻¹ · Γ u ^{1/2}	τ ₀ , нс
Техасский технический универси- тет. США.[8], 1998	10 ⁻⁴ А при 10 В	70 (260)	≈30	_	<1600
СHRS-CRHEA, Франция, [5], 1999	_	10	_	$3,5 \cdot 10^{9}$	69
Departamento de Ingenieria	_	35	_	_	550
Университет штата Северной Каролины, США.[10], 2001	6 · 10 ⁻⁹ А при 3 В	33 (275)	_	_	_
Билькентский университет,	(150400) • 10 ⁻¹⁵ при 25 В	90	42	$2,6 \cdot 10^{12}$	—
Институт технологии, Нагоя, Япония, [12], 2007	40 · 10 ⁻¹⁵ А при 5 В	41 (256)	20	$7,0 \cdot 10^{14}$	_
				I	

В табл. 2 приведены рабочие параметры детекторов на основе БШ из AlGaN и использованы следующие обозначения: R — чувствительность по току; λ — длина волны; η — квантовая эффективность; D^* — обнаружительная способность; τ_0 — постоянная времени фотоответа. В работе [11] квантовая эффективность определена при 50 В.

На основе БШ из AlGaN были разработаны прототипы матричных фотоприемных устройств формата 320 × 256 элементов с шагом 30 мкм [15—17]. Матрицы разрабатывались для детектирования в ближней УФ области (260...360 нм), а также в области глубокого ультрафиолета (10...200 нм). Отмечается, что детектирование в области глубокого ультрафиолета представляет значительный интерес при исследованиях Солнца, а также при решении некоторых задач микроэлектронной индустрии. AlGaN выращивался на кремниевой подложке. Процесс изготовления матриц состоит из травления мезаструктур, создания омического контакта и контакта Шоттки, пассивации, формирования контактных площадок и гибридизации со считывающей схемой. Обычно при эпитаксии нитридов возникают сильные механические напряжения, которые индуцируют заметный изгиб пластин. После гибридизации методом перевернутого кристалла (*flip-chip*) кремниевая подложка утончалась и удалялась с помощью сухого травления. При создании тонких (250 мкм) слоев AlGaN использование структуры "сот" (рис. 4) выпрямляет мембрану после гибридной сборки и сохраняет ее целостность. Результаты показывают, что процессы сухого травления не влияют на свойства считывающей схемы ISC9809 [16]. Темновой ток структуры БШ пренебрежимо мал и измеряемый шум обусловлен шумом считывающей схемы вследствие большой емкости фотодиодов. Измерения вольт-амперных характеристик пикселей матрицы показали, что число пикселей с большим током утечки при обратном смещении 0,6 В и комнатной температуре менее 2 %. Квантовая эффективность такого матричного фотоприемного устройства (МФПУ) находится в диапазоне от 10 до 20 % на длинах волн от 50 до 290 нм после удаления высоколегированного контактного слоя. Неоднородность по длине волны, при которой наблюдается максимальный отклик, и по квантовой эффективности не превышает 5 %. На основе матрицы фотодиодов создана камера от *Raptor Photonics* на основе пакетирования "*Cactus*" для глубокого вакуумного ультрафиолета [16].

Для улучшения характеристик МФПУ в глубоком ультрафиолете применяли локальное влажное фотохимическое травление для селективного удаления слоя AlGaN с высокой концентрацией примеси и высоким содержанием Al, т. е. слоя окна толщиной 200 нм и слоя переменного состава (рис. 5, см. четвертую сторону обложки).

В целях улучшения характеристик МФПУ в технологию были внесены некоторые изменения. Эпитаксиальная многослойная структура состояла из последовательности слоев AlN/GaN/AlN/ $Al_{0,6}Ga_{0,4}N/Al_{0,4}Ga_{0,6}N$. Для достижения "солнечно-слепого" режима содержание Al было увеличено в рабочем слое и слое окна, который служит для поглощения коротковолнового излучения. Легирование осуществлялось в твердотельном состоянии вместо легирования при использовании силана в процессе выращивания. Толщина стенок



Рис. 4. Обратная сторона двумерной матрицы фотодиодов Шоттки из AlGaN после травления для получения структуры "сот" [16]





"сот" была увеличена от 7 до 8 мкм для повышения надежности. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что высоколегированный слой с переменным составом должен быть полностью удален. Измерения спектров фотоотклика в глубоком ультрафиолете позволили сделать заключение, что толщина мембраны должна быть около 400 нм, что обеспечивает компромисс между надежностью и высокой квантовой эффективностью в глубоком ультрафиолете. На рис. 6 показаны зависимости квантовой эффективности от длины волны после введенных технологических изменений. При малых длинах волн квантовая эффективность превышает 100 %, что связано с возбуждением фотоном нескольких электронно-дырочных пар при энергии фотона, превышающей в 3 и более раз ширину запрещенной зоны материала. Другим улучшением является заметное уменьшение времени отклика.

Детекторы на основе структур металл полупроводник—металл

Фотодиоды со структурой металл-полупроводник-металл (МПМ) перспективны для создания УФ детекторов ввиду простоты их изготовления и возможности монолитной интеграции фотоприемника. МПМ-прибор состоит из поглощающего слоя полупроводника, на который нанесены пары встречно-штыревых контактов Шоттки. При этом отпадает необходимость создания хороших омических контактов к материалу с высоким содержанием Al, что является достаточно сложной задачей. Продольная планарная структура таких детекторов проявляется в предельно низкой емкости, что хорошо согласуется с требованиями большой полосы частот и малых шумов. Разработаны МПМ-детекторы с очень низкими темновыми токами, высоким быстродействием и низкими шумами.



Рис. 7. Схематическая диаграмма, показывающая геометрию электродов [18]

Одна из первых разработок МПМ-фотодиода осуществлена на основе Al_{0,25}Ga_{0,75}N и характеризовалась резкой спектральной длинноволновой границей [18]. Прибор состоял из двух встречно-штыревых электродов, каждый из которых имел 75 "пальцев" (рис. 7).

Исследования показали, что быстродействие приборов ограничено произведением емкости и сопротивления измерительной системы. Сигналы в УФ и видимом диапазоне отличаются более чем в 10⁴ раз.

МПМ-структуры при использовании омических контактов ведут себя как фоторезисторы, а при использовании контактов Шоттки проявляют себя как фотовольтаические приборы [19]. Фоторезисторы имеют большой отклик, но их характеристики ограничены большим значением шума типа 1/f. Напротив, фотовольтаические МПМ-детекторы характеризуются очень низкими шумами, но и их чувствительность мала, поскольку отсутствует внутреннее усиление ($R \le e/h_V$). Чувствительность может быть даже меньше, чем e/h_V , поскольку носители, фотовозбуждаемые между "пальцами", могут собираться недостаточно эффективно. Эффективность сбора зависит от геометрии детектора, распределения поля, подвижности и диффузионной длины носителей заряда. Для исследования эффективности сбора носителей заряда созданы МПМ-детекторы на основе AlGaN, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке [19]. Распределение поля и эффективность сбора исследованы методом сбора заряда, индуцированного ионным пучком.

МПМ-фотодиоды создавались из $Al_xGa_{1-x}N$ различного состава, выращенного методом МЛЭ на подложке из Si(111) [20]. Содержание Al составляло 50, 80 и 100 %. Приборы создавали по стандартной микроэлектронной технологии, включаю-

щей фотолитографию, сухое и влажное травление, а также физическое и химическое нанесение из газовой фазы. Фотоотклик при длине волны 100 нм в 3 раза превышал отклик при 200 нм [20].

Разработаны "солнечно-слепые" МПМ-фотодиоды на основе $Al_{0,6}Ga_{0,4}N$, выращенного методом MOCVD на сапфировых подложках (Билькентский университет, Турция) [21]. Встречно-штыревые электроды были созданы из Ті/Аи. Граничная длина волны составляла 255 нм, режекция в видимом диапазоне достигала $8 \cdot 10^4$ при 420 нм. Импульсный отклик имел малое время нарастания 25 пс, но большое время спада сигнала (1,3 нс). Спад сигнала на 3 дБ от низкочастотного значения наблюдается при частоте 150 МГц.

Созданы МПМ-детекторы для глубокого ультрафиолета на основе $Al_{0,75}Ga_{0,25}N$ [22]. Сначала наносили тонкий (50 нм) зародышевый слой из AlN, затем высокотемпературный буферный слой из AlN толщиной 700 нм и поглощающий нелегированный слой $Al_{0,75}Ga_{0,25}$. Встречно-штыревые электроды формировали из Au толщиной около 7 нм. Слой Si₃N₄ использовался для пассивации, а также как антиотражающее покрытие. Фотодетектор имел граничную длину волны 229 нм и высокое значение чувствительности, которое авторы объясняют внутренним усилением фотопроводимости в МПМ-структуре. Для изготовленных приборов наблюдалось отношение сигналов в ультрафиолетовой и видимой областях, достигающее семи порядков [22].

Продемонстрированы УФ МПМ-фотодетекторы с обратным освещением с различными зонами чувствительности (Билькентский университет, Турция) [23]. Детекторы были созданы на основе





одиночной гетероструктуры из $Al_xGa_{1-x}N$ (рис. 8, см. четвертую сторону обложки). Результат был достигнут путем создания эпитаксиального фильтрующего слоя и углубленного травления поверхности. Полная спектральная ширина по уровню половины максимума чувствительности детектора 1, имеющего максимальную чувствительность 0,12 А/Вт при длине волны 310 нм и напряжении смещения 10 В, составила 11 нм (рис. 9). Для детектора 2, созданного на углубленно-травленной поверхности, чувствительность составила 0,1 А/Вт при длине волны 254 нм и напряжении смещения 25 В, а полная спектральная ширина максимума составила 22 нм. Оба детектора показывают хорошие вольт-амперные характеристики для темнового тока при токе утечки менее 10 фА [23].

В совместной работе филиала Института радиотехники и электроники РАН (г. Фрязино, Россия) Федерального государственного унитарного и предприятия "Пульсар" (г. Москва, Россия) сообщается о разработке селективно-чувствительных "солнечно-слепых" МПМ-фотодетекторов на основе AlN/AlGaN-гетероструктур [24]. Сначала выращивался буферный слой AlN толщиной 110 нм, который служит для уменьшения плотности дефектов, а также играет роль "фильтрующего" слоя (слоя окна), отсекая влияние излучения с длиной волны, меньшей 200 нм. Активный слой Al_{0.6}Ga_{0.4}N отделен от буферного слоя изолирующим слоем Al_{0.8}Ga_{0.2}N толщиной 50 нм. Детекторы имеют низкие значения темновых токов. При освещении со стороны подложки структуры имеют высокую чувствительность в области спектра с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны активного слоя, и обеспечивают незначительный отклик при меньших энергиях. Моделирование дает для такой геометрии структуры время отклика около 30 пс. При этом сообщается о чувствительности МПМ-детекторов на основе Al_{0.4}Ga_{0.6}N, равной 0,27 А/Вт при длине волны 280 нм, а также о чувствительности 0,1 А/Вт при длине волны 250 нм для МПМ-детекторов на основе $Al_{0.55}Ga_{0.45}N[25]$.

"Солнечно-слепые" МПМ-детекторы были изготовлены на основе AlGaN с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке (*Thales of Research and Technology*, Франция) [26]. Сначала на кремнии выращивался буферный слой AlN (40 нм), затем создавались слои GaN (250 нм), AlN (250 нм) и $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. При создании МПМдетекторов использовалась оптическая литография, а также электронно-лучевая литография. Контакты состояли из слоя платины толщиной 10 нм и слоя золота толщиной 100 нм. При исследованиях спектральной зависимости чувствительности использовались два детектора S2 (с расстоянием между



Рис. 10. Спектральная зависимость чувствительности МПМ-детекторов с расстоянием между встречно-штыревыми "пальцевыми" электродами 0,6 мкм (образец S06) и 2 мкм (образец S2). Частота измерений 70 Гц [26]

электродами 2 мкм) и S06 (с расстоянием между электродами 0,6 мкм). Плато на характеристике в диапазоне 300...365 нм для детектора S2 связано с влиянием слоя GaN посредством емкостной связи (рис. 10). МПМ-детектор S06 с уменьшенным расстоянием между "пальцевыми" электродами показывает более высокую чувствительность, лучшие селективность фотоотклика и эффективность сбора носителей, близкую к единице.

В табл. 3 приведены технологические параметры дискретных МПМ-детекторов. Следует отметить, что в большинстве случаев активный поглощающий слой намеренно не легируется.

В табл. 4 приведены рабочие параметры дискретных МПМ-детекторов и использованы следующие обозначения: R — чувствительность по току; λ — длина волны; NEP — нормированная пороговая мощность; η — квантовая эффективность; D^* —

Таблица 3

Технологические параметры дискретн	ых МПМ детекторов
------------------------------------	-------------------

Научная группа, ссылка, год публикации	Технология	Подложка	Площадь мезаструктуры, мкм ²	Содержание Аl в активном слое, %	Толщина активного слоя, мкм	Ширина элект- родов/расстоя- ние между электродами, мкм
Мадридский политехнический уни- верситет, Испания, [18], 1999	MOVPE	Сапфир	—	25	1,5	7/12
Thales Research and Technology, Франция, [26] 2002	MBE	Кремний	100 × 100	50	1,6	2/2
Thales Research and Technology, Франция, [26], 2002	MBE	Кремний	50 × 50	50	1,6	1/0,6
Билькентский университет, Турция, [21], 2005	MOCVD	Сапфир	100 × 100	40	2	10/10
Билькентский университет, Турция, [22], 2006	MOCVD	Сапфир	100 × 100	75	0,6	(1,54)/(1,54)
IMEC, Бельгия, [20], 2007	MBE	Кремний	300×300	50		1/1
IMEC, Бельгия, [20], 2007	MBE	Кремний	300×300	80		1/1
Институт радиотехники и электроники РАН, Фрязино, Россия, [24], 2011	MOCVD	Сапфир	90 × 90	60	0,3	2/2

Рабочие параме	тры дискретных	МПМ	детекторов
----------------	----------------	-----	------------

Таблица 4

Научная группа, ссылка, год публикации	Темновой ток при напряжении	<i>R</i> , мА/Вт (λ, нм)	NEP, Βτ/Γц ^{1/2}	η, %	D^* , см · Вт ⁻¹ · Гц ^{1/2}	т ₀ , нс
Мадридский политехнический университет Испания [18] 1999	<0,3 · 10 ⁻⁶ А при 40 В	≈10 (257)	$24 \cdot 10^{-12}$	—	_	<10
Thales Research and Technology, Франция, [26], 2002	(13) • 10 ⁻¹² А при 50 В	44 (290)	300 · 10 ⁻¹⁵ Вт	20	_	—
Thales Research and Technology, Франция, [26], 2002	(13) • 10 ⁻¹² А при 10 В	100 (290)	$100 \cdot 10^{-15}$ Вт		—	—
Билькентский университет, Турция, [21], 2005	10 ⁻¹⁵ А при 100 В	120 (250)	_	60	—	1,3
Билькентский университет, Турция, [22], 2006	5,79 · 10 ⁻¹⁰ А/см ² при 50 В	530 (222)	$7,87 \cdot 10^{-15}$	—	$1,64 \cdot 10^{12}$	—
IMEC, Бельгия, [20], 2007	5 · 10 ⁻⁹ А/см ² при 10 В	5 (240)	$75 \cdot 10^{-15}$	2	$4,5 \cdot 10^{11}$	—
IMEC, Бельгия, [20], 2007	1 · 10 ⁻⁹ А/см ² при 10 В	11 (220)	—	7	$2,7 \cdot 10^{11}$	—
Институт радиотехники и электроники РАН, Фрязино, Россия, [24], 2011	10 ⁻¹² А при 20 В	90 (220)	_	—		0,03

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 7, 2012 -



Рис. 11. Структура пикселя матричного фотоприемника [27]



Рис. 12. Спектральный отклик матрицы детекторов при фронтальном и обратном освещении. На вставке — зависимость чувствительности от напряжения смещения [27]

обнаружительная способность; τ_0 — постоянная времени фотответа. Данные работы [22] получены при нулевом напряжении смещения. Квантовые эффективности в работах [18, 21] определены при 10 В. Пороговая мощность в работе [18] определена при 28 В, а чувствительность — при 40 В. Чувствительности в работе [26] определены при 50 В и 10 В для структур, созданных с помощью оптической и электронно-лучевой литографии, соответственно. В работах [20, 22] найдены плотности темнового тока (A/cm²), а в работе [26] найдена пороговая мощность в ваттах. Во всех случаях приведены лучшие рабочие характеристики, описанные в статьях.

Первый формирователь изображения изготовлен на основе линейной матрицы МПМ-фотодиодов из AlGaN [27]. Проведена оценка однородности, пространственного разрешения и электричес-

ких свойств, достижимых при использовании МПМ-фотодиодов. МПМ-структуры создавались с помощью методов МЛЭ и MOCVD и были получены сходные результаты (за исключением различия в буферных слоях) [27]. Отмечено, что основным ограничением МПМ-детекторов является необходимость смещения напряжением около 10 В и низкие значения квантовой эффективности (около 10 %), ограниченные эффективностью сбора носителей. В изготовленных детекторах содержание Al в активном слое составило 45 %, что обеспечило граничную длину волны 280 нм. Слой окна с содержанием Al 65 % создавался на сапфире для обеспечения возможности детектирования при обратной засветке в диапазоне 260...280 нм. Матрица детекторов реализована на многослойной структуре из AlGaN методом молекулярно-лучевой эпитаксии (рис. 11). Каждый пиксель представляет собой "многопальцевый" МПМ-детектор с шириной "пальцев" и расстоянием между "пальцами" 0,6 и 0,9 мкм, соответственно. Размеры активной области составили около 26 × 30 мкм. Тонкий слой SiO₂ наносился для пассивации поверхности и изоляции контактных площадок от AlGaN. Контакты, создаваемые после травления, представляли собой слой Pt/Au толщиной 10...20 нм. Выходной ток интегрировался и считывался с помощью двух считывающих ПЗС попеременно с четных и нечетных пикселей. Вместо метода перевернутого кристалла использовалось электрическое соединение фоточувствительного кристалла и схемы считывания. Матрица содержала 300 пикселей и ее длина составляла около 1 см. На рис. 12 показана спектральная зависимость отклика матрицы МПМ-детекторов. Отклик линейно зависел от времени интегрирования. Для типичного напряжения смещения 4 В чувствительность составляла 12 мА/Вт, а квантовая эффективность — 5,3 %. Проведена оценка обнаружительной способности и пороговой мощности при учете шума Джонсона, дробового шума и шума типа 1/f. Согласно проведенным оценкам пороговая мощность находится в диапазоне — 1,7...170 фВт, а обнаружительная способность — $1.6 \cdot 10^{10} \dots 1.6 \cdot 10^{12}$ см \cdot Вт⁻¹ \cdot Гш^{1/2}. Для изготовленной матрицы доминируют шумы схемы считывания и измеренная обнаружительная способность составила $3 \cdot 10^{10}$ см \cdot Вт⁻¹ \cdot Гш^{1/2}.

На рис. 13 показано распределение отклика для пикселей матрицы МПМ-детекторов. Оценка по Гауссу показывает стандартное отклонение 4 % от среднего значения. Матрица МПМ-детекторов применялась для получения двумерных изображений мелких объектов (с узлом оптико-механического сканирования) (рис. 14).



Рис. 13. Распределение отклика для пикселей матрицы [27]



Рис. 14. Изображения монет, полученные матрицей МПМ-детекторов на длине волны 280 нм (1 евро, Франция (a) и 5 центов, Италия (δ) [27]

Заключение

Таким образом, разработкой дискретных фотодетекторов и МФПУ на основе барьеров Шоттки и структур металл—полупроводник—металл активно занимаются последние 10—15 лет научные группы из Франции, Бельгии, Турции, Испании, США, России. Интерес к детекторам на основе контактов металл—полупроводник обусловлен рядом преимуществ этих детекторов: отсутствием необходимости получать слои *p*-AlGaN с высоким содержанием Al, а также создавать к ним низкоомные омические контакты; простотой; воспроизводимостью и надежностью разработок.

Основным препятствием при создании "солнечно-слепых" детекторов с высокими характеристиками на основе AlGaN является низкое кристаллическое качество материала. В настоящее время разработаны "солнечно-слепые" детекторы на основе барьеров Шоттки из AlGaN, выращенного на шаблонах из AlN/сапфир методом MOCVD (Институт технологии, Нагоя, Япония). Для изготовленных детекторов в диапазоне 200...280 нм обнаружительная способность превышала $2.5 \cdot 10^{14}$ см \cdot BT⁻¹ \cdot Гц^{1/2}.

Фотодиоды со структурой металл—полупроводник—металл перспективны для создания УФ детекторов ввиду простоты их изготовления и возможности монолитной интеграции фотоприемника. Разработанные МПМ-детекторы характеризуются очень низкими темновыми токами (порядка фемтоампер), высоким быстродействием (порядка наносекунд) и низкими шумами (пороговая мощность может составлять около (7...8) $\cdot 10^{-15}$ Вт/Гц^{1/2}). Продемонстрированы УФ МПМ-фотодетекторы с обратным освещением и чувствительностью для регистрации в двух различных диапазонах.

На основе барьеров Шоттки из AlGaN во Франции были разработаны прототипы МФПУ формата 320×256 элементов с шагом 30 мкм. Матрицы созданы для детектирования в ближней ультрафиолетовой области (260...360 нм), а также в области глубокого ультрафиолета (10...200 нм). После гибридизации методом перевернутого кристалла кремниевая подложка утончалась и удалялась с помощью сухого травления для обеспечения возможности обратной засветки. Во Франции разработан первый формирователь изображения на основе линейной матрицы МПМ-фотодиодов из Al_{0,45}Ga_{0,55}N. Для изготовленной матрицы, состоящей из 300 элементов, измеренная обнаружительная способность составила $3 \cdot 10^{10}$ см \cdot BT⁻¹ \cdot Гц^{1/2}.

Дальнейшими задачами при разработке детекторов на основе контакта металл—полупроводник из AlGaN являются уменьшение токов утечки, оптимизация конструкций детекторов, создание матричных детекторов для различных спектральных диапазонов (включая многоспектральные детекторы), увеличение формата и повышение качества матричных фотоприемных устройств.

Список литературы

1. Wang Q., Savage S., Noharet B., Petermann I., Persson S., Almqvist S., Bakowski M., Andersson J. Y. Analysis and comparison of UV photodetectors based on wide bandgap semiconductors // Proc. of SPIE. 2010. Vol. 7602. P. 760225-1—760225-10.

2. Yuan Y., Zhang Y., Liu D., Chu K., Wang L., Li X. Performance of a 128×128 Solar-blind AlGaN Ultraviolet Focal Plane Arrays // Proc. of SPIE. 2009. Vol. 7381. P. 73810I-1-73810I-9.

3. Walker D., Zhang X., Saxler A., Kung P., Xu J., Razeghi M. $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \le x \le 1$) ultraviolet photodetectors grown on sapphire by metal-organic chemical-vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 949.

4. Monroy E., Calle F., Garrido J. A., Youinou P., Muñoz E., Omnes F., Beaumont B., Gibart P. Si-doped $Al_xGa_{1-x}N$ photoconductive detectors // Semicond. Sci. Technol. 1999. Vol. 14. P. 685.

5. Omnes F, Marenco N., Beaumont B., de Mierry Ph., Monroy E., Calle F., Muñoz E. Metalorganic vapor-phase epitaxygrown AlGaN materials for visible-blind ultraviolet photodetector applications // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 5286.

6. Monroy E., Calle F., Pau J. L., Sánchez F.J., Muñoz E., Omnes F., Beaumont B., Gibart P. Analysis and modeling of $Al_xGa_{1-x}N$ -based Schottky barrier photodiodes // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 2081–2091.

7. Asif Khan M., Kuznia J. N., Olson D. T., Blasingame M., Bhattarai A. R. Schottky barrier photodetector based on Mg-doped p-type GaN films // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. P. 2455–2456.

8. Osinsky A., Gangopadhyay S., Lim B. W., Anwar M. Z., Khan M. A., Kuksenkov D. V., Temkin H. Schottky barrier photodetectors based on AlGaN // Appl. Phys. Lett. 1998, Vol. 72. P. 742–744.

9. Rumyantsev S. L., Pala N., Shur M. S., Gaska R., Levinshtein M. E., Adivarahan V., Yang J., Simin G., Asif Khan M. Low-frequency noise in $Al_{0,4}Ga_{0,6}N$ -based Schottky barrier photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2001, Vol. 79. P. 866–868.

10. Adivarahan V., Simin G., Tamulaitis G., Srinivasan R., Yang J., Asif Khan M., Shur M. S., Gaska R. Indium—silicon co-doping of high-aluminum-content AlGaN for solar blind photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 1903—1905.

11. **Biyikli N., Aytur O., Kimukin I., Tut T., Ozbay E.** Solarblind AlGaN-based Schottky photodiodes with low noise and high detectivity // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 3272—3274.

12. Jianga H., Egawa T. High quality AlGaN solar-blind Schottky photodiodes fabricated on AlN/sapphire template // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 121121–(1–3).

13. Malinowski P. E., Duboz J.-Y., Moor P. D., Minoglou K., John J., Horcajo S. M., Semond F., Frayssinet E., Verhoeve P., Esposito M., Giordanengo B., BenMoussa A., Mertens R., Van Hoof C. Extreme ultraviolet detection using AlGaN-on-Si inverted Schottky photodiodes // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 141104.

14. **Tut T., Gokkavas M., Inal A., Ozbay E.** $Al_xGa_{1-x}N$ -based avalanche photodiodes with high reproducible avalanche gain // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 163506.

15. Reverchon J. L., Bansropun S., Robot J. A., Truffer J. P., Costard E., Frayssinet E., Brault J., Semond F., Duboz J. Y., Idir M. First demonstration and performance of AlGaN based focal plane array for deep-UV imaging // Proc. SPIE, 2009. Vol. 7474. P. 74741G.

16. Reverchon J.-L., Bansropun S., Truffer J.-P., Costard E., Frayssinet E., Brault J., Duboz J.-Y., Giuliani A., Idir M. Per-

formances of AlGaN based focal plane arrays from 10 nm to 200 nm // Proc. of SPIE. 2010. Vol. 7691. P. 769109.

17. Reverchon J. L., Lehoucq G., Truffer J. P., Costard E., Frayssinet E., Semond F., Duboz J. Y., Giuliani A., Réfrégiers M., Idir M. Status of backthinned AlGaN based focal Plane arrays for deep-UV imaging // International Conference on Space Optics, Rhodes, Greece, 4–8 October 2010. P. 103.

18. Monroy E., Calle F., Munoz E., Omnes F. AlGaN metalsemiconductor-metal photodiodes // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 3401-3403.

19. Hirsch L., Moretto P., Duboz J. Y., Reverchon J. L., Damilano B., Grandjean N., Semond F., Massies J. Field distribution and collection efficiency in an AlGaN metal—semiconductor—metal detector // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 6095—6098.

20. Johna J., Malinowski P., Apariciob P., Hellings G., Lorenz A., Germaina M., Semondc F., Duboz J.-Y., BenMoussa A., Hochedez J.-F., Krothe U., Richter M. $Al_xGa_{1-x}N$ focal plane arrays for imaging applications in the extreme ultraviolet (EUV) wavelength range // Proc. of SPIE. 2007. Vol. 6585. P. 658505.

21. Biyikli N., Kimukin I., Tut T., Aytur O., Ozbay E. Fabrication and characterization of solar-blind $Al_{0,6}Ga_{0,4}N$ MSM photodetectors // Electronics Letters, 2005. Vol. 41. P. 87.

22. Butun S., Tut T., Butun B., Gokkavas M., Yu H.-B., Ozbay E. Deep-ultraviolet $Al_{0,75}Ga_{0,25}N$ photodiodes with low cutoff wavelength // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 123503.

23. Gökkavas M., Butun S., Yu H.-B., Tut T., Butun B., Ozbay E. Dual-color ultraviolet metal-semiconductor-metal AlGaN photodetectors // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 143503.

24. Аверин С. В., Кузнецов П. И., Житов В. А., Алкеев Н. В., Котов В. М., Дорофеев А. А., Гладышева Н. Б. Гетероструктуры AlN/AlGaN для селективно-чувствительных MSM-детекторов ультрафиолетовой части спектра // ЖТФ, 2011. Т. 81. № 2. С. 138—140.

25. Averine S. V., Kuznetzov P. I., Zhitov V. A., Alkeev N. V. Solar-blind MSM-photodetectors based on $Al_xGa_1 - {}_xN/GaN$ heterostructures grown by MOCVD // Solid-State Electronics. 2008. Vol. 52. P. 618–624.

26. Duboz J. Y., Reverchon J. L., Adam D., Damilano B., Grandjean N., Semond F., Massies J. Submicron metal—semiconductor—metal ultraviolet detectors based on AlGaN grown on silicon: Results and simulation // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. P. 5602—5604.

27. Reverchon J. L., Mazzeo G., Dussaigne A., Duboz J.-Y. Status of AlGaN based Focal Plane Arrays for UV solar blind detection // Proc. of SPIE. 2005. Vol. 5964. P. 596402.

Новая книга

И. И. Абрамов.

Лекции по моделированию элементов интегральных схем микроэлектроники. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2012. 116 с.

В учебном пособии дан единый взгляд на построение моделей элементов кремниевых интегральных схем (ИС) микроэлектроники на основе фундаментальной системы уравнений физики полупроводниковых приборов. Приведены классификация моделей и подходы к их синтезу. Описаны основные используемые на практике модели и рассмотрены методы идентификации их параметров. Приведены сведения о программном обеспечении моделирования элементов и фрагментов ИС, а также дана его классификация. Курс лекций по данному предмету читается автором в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники, начиная с 1994 г., и отражает его опыт работы в этой области с 1975 г. При этом в лекции был включен лишь "золотой фонд" дисциплины. Пособие предназначается для студентов старших курсов соответствующих специальностей и может быть полезно аспирантам, магистрантам и инженерам, использующим модели ИС в своих исследованиях.

С книгой можно ознакомиться и заказать, обратившись на сайт https://www.ljubljuknigi.ru/

И. Е. Лысенко^{1, 2}, канд. техн. наук, доц., e-mail: nanocenter61@gmail.com, **Е. А. Рындин**^{3, 1}, д-р техн. наук, доц., **Н. К. Дудин**¹, студент, e-mail: nikita.dudin@gmail.com, ¹ Технологический институт ФГАОУ ВПО

"Южный федеральный университет", г. Таганрог ² Общество с ограниченной ответственностью "Центр нанотехнологий", г. Таганрог

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону

УСТРОЙСТВА ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ ЕМКОСТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Поступила в редакцию 28.03.2012

Предложен метод построения устройств обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов. Описаны результаты моделирования и экспериментального исследования устройств.

Ключевые слова: микромеханические компоненты, преобразователь емкость—частота, интегральные схемы

Из всего объема изделий микросистемной техники около половины приходится на различные микромеханические компоненты с емкостными преобразователями, такие как гироскопы, акселерометры, микрозеркала и др. [1—6].

В Научно-образовательном центре "Нанотехнологии" Южного федерального университета разработан ряд микромеханических компонентов с емкостными преобразователями [7—10]. Одной из основных функций устройств обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов является измерение малых изменений емкостей [4, 11].

Наибольшее распространение получил метод регистрации изменений емкости или дифференциальных емкостей, заключающийся в регистрации изменения силы тока или разности силы токов с последующим преобразованием их в напряжение с помощью зарядового или трансрезистивного усилителей. В таком варианте исполнения преобразователя "емкость—напряжение" паразитные емкости, присоединенные к электродам емкостных преобразователей перемещений, не влияют на силу измеряемого тока, обусловленного изменением емкости или дифференциальных емкостей, который в дальнейшем преобразуется в напряжение [4, 11, 12]. В настоящее время разработано множество преобразователей "емкость—напряжение" с фемтофарадной точностью. Тем не менее, повышение чувствительности устройств обработки сигналов емкостных преобразователей по-прежнему остается одной из важных проблем [4, 11, 12].

Целью данной работы является разработка метода построения устройств обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов, обеспечивающих решение указанной проблемы.

В качестве одного из подходов к повышению чувствительности устройств обработки сигналов емкостных преобразователей может использоваться принцип измерения периода биений сигналов, частоты которых определяются противофазно изменяющимися емкостями преобразователей микромеханических компонентов.

Разработанный метод построения устройств обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов иллюстрирует структурная схема, приведенная на рис. 1.

Конденсаторы емкостного преобразователя включены в частотно-задающие цепи *LC*-генераторов (генератор 1, генератор 2). Выходные синусоидальные сигналы генераторов подаются на смеситель, на выходе которого формируется сигнал биений. Частота биений определяется разностью емкостей преобразователя. Детектор выделяет огибающую сигнала биений, которая поступает на вход усилителя-преобразователя, формирующего выходные прямоугольные импульсы соответствующей частоты, для последующей цифровой обработки.

Для оценки эффективности предложенного метода разработан и изготовлен макет устройства обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов, принципиальная схема и внешний вид которого приведены на рис. 2.

Генераторы 1 и 2 реализованы на элементах *C*1-*C*8, *R*1-*R*6, *L*1, *L*2, *VT*1, *VT*2. Смеситель и детектор выполнены на элементах *C*9-*C*13, *R*7-*R*11, *VT*3. В усилителе-преобразователе использованы два КМОП-инвертора элемента *DD*1 и резисторы *R*12, *R*13.

На рис. 3 (см. четвертую сторону обложки) представлены результаты исследований макета устройства обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов.

В целях оценки основных параметров устройств обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов, реализованных на основе предложенного метода в интегральном исполнении, проведено схемотехническое моделирование одного из вариантов интегральной реализации устройства на основе МОП-структур, основные параметры моделей которых приведены в таблице, в соответствии с электрической принципиальной схемой, показанной на рис. 4.

Номиналы элементов схемы, приведенной на рис. 4, обеспечивают их интегральную реализацию в виде МОП-конденсаторов, ионно-имплантированных резисторов и пленочных индуктивностей.

Первый генератор выполнен на элементах VT1, R1, R3, C1, C3, C4, C8, L1. Данная схема генератора содержит малое число элементов, за счет чего обеспечивает минимизацию паразитных емкостей в частотно-задающей цепи и, как следствие, увеличение чувствительности частоты генератора к изменению емкости частотно-задающего конденсатора C3, представляющего собой один из емкостных преобразователей микромеханического компонента.

Усилитель, выполненный на элементах VT3, C7, R5, R6, R9, обеспечивает увеличение амплитуды выходного сигнала генератора. Разделительный конденсатор C7 устраняет постоянную составляющую выходного напряжения генератора, а делитель напряжения на резисторах R5, R6 задает рабочую точку усилителя.

Аналогичным образом выполнены схемы второго генератора на элементах VT2, R2, R4, C2, C5, C6, C10, L2 и усилителя на элементах VT4, C9, R7, R9, R10.

Сигналы генераторов после усиления подаются на смеситель, выполненный на элементах C11, C12, R11—R13, VT5. Ввиду отсутствия делителя напряжения на затворе транзистора VT5 рабочая точка данного каскада соответствует нулевому напряжению на затворе, и каскад работает в нелинейном режиме, осуществляя частичное детектирование сигнала биений (U_{mix}) .

Детектор выполнен на элементах C13, R14, VD1, VD2, R15, L3, C15. Конденсатор C13 устраняет постоянную составляющую выходного напряжения смесителя, дио-



Рис. 1. Структурная схема устройства обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов



Рис. 2. Макет устройства обработки сигналов емкостных преобразователей микромеханических компонентов:

а — принципиальная схема; *б* — внешний вид

Основные параметры моделей МОП-структур

Нацианования параметра	Значение параметра			
Паименование параметра	nМОП	рМОП		
Модель Пороговое напряжение, В Толщина подзатворного диэлектрика, нм Подвижность носителей, $cm^2/(B \cdot c)$, в канале при температуре $T = 300$ K	Level 3 0,5 18 520	Level 3 -0,5 18 240		
Длина канала, мкм Ширина канала, мкм	0,5 30	0,5 30		



Рис. 4. Схема электрическая принципиальная интегрального устройства съема и обработки информации емкостных преобразователей микромеханического компонента





 U_{mix} — выходной сигнал смесителя; U_{det} — выходной сигнал детектора; U_{amp} — сигнал на выходе первого каскада усилителя-преобразователя; U_{out} — выходной сигнал устройства

ды VD1, VD2 осуществляют срез отрицательных полупериодов детектируемого сигнала, контур L3, C15 сглаживает пульсации и выделяет огибающую U_{det} сигнала биений.

Четырехкаскадный усилитель-преобразователь огибающей сигнала биений выполнен на КМОПинверторах (транзисторы VT6-VT13). Разделительный конденсатор C16 устраняет постоянную составляющую выходного сигнала детектора U_{der} . Коэффициент усиления первого каскада (VT6, VT7) определяется резистором отрицательной об-

ратной связи *R*16. Конденсаторы *C*16 и *C*17 дополнительно сглаживают амплитуду пульсаций усиливаемого сигнала. В результате на выходе усилителя-преобразователя формируются прямоугольные импульсы, амплитуда которых близка к напряжению питания, а частота следования соответствует частоте усиленной огибающей сигнала биений, что удобно для последующей цифровой обработки.

Допустимые отклонения параметров элементов схемы от указанных номинальных определяются в каждом конкретном случае требованиями, предъявляемыми к допустимой погрешности результатов измерения угловых скоростей.

Схемотехническое моделирование устройства съема и обработки информации с емкостных преобразователей микромеханического гироскопа выполнено в подсистеме TSpice системы автоматизированного проектирования топологии интегральных схем и микросистем Tanner Pro [13]. Разность частотнозадающих емкостей преобразователей микромеханического гироскопа ΔC изменялась в пределах от 40 аФ до 1 фФ с шагом 20 аФ.

Результаты моделирования устройства при $\Delta C = \pm 0.7 \, \phi \Phi$ и напряжении питания 5 В приведены на рис. 5.

Противофазные изменения емкостей преобразователя изменяют частоты сигналов генераторов, что приводит к возникновению биений и периодической пульсации амплитуды сигнала на выходе смесителя (U_{mix}) . Детектор выделяет огибающую U_{det} выходного сигнала смесителя U_{mix} . Усилитель-преобразова-



Рис. 6. Зависимость частоты выходного сигнала устройства от разности емкостей преобразователя ΔC

тель увеличивает амплитуду огибающей до напряжения питания, в результате чего на выходе схемы (U_{out}) наблюдаются импульсы, форма которых близка к прямоугольной, амплитуда соответствует напряжению питания, а частота равна частоте огибающей сигнала биений.

Результаты моделирования зависимости частоты следования выходных импульсов от разности емкостей преобразователя ΔC в пределах 40...1000 аФ приведены на рис. 6.

Можно видеть, что частота выходного сигнала в рабочем диапазоне изменения емкостей преобразователя находится в пределах 0,38...11,19 МГц, причем зависимость линейна, что положительным образом скажется на характеристиках микросистемы в целом. В соответствии с полученными результатами моделирования чувствительность устройства в интегральном исполнении к изменению разности частотно-задающих емкостей ΔC при указанных топологических параметрах составляет 11,3 кГц/аФ. Порог чувствительности $\Delta C_{\min} = 40$ аФ.

Результаты моделирования, полученные для различных температур, показывают, что разработанное устройство съема и обработки информации с емкостных преобразователей микромеханических гироскопов характеризуется высокой температурной стабильностью периода выходного сигнала, составляющей 0,1 %/°С в температурном диапазоне 25...85 °С, что обеспечивается разностным принципом формирования выходного сигнала и высокой корреляцией температурной зависимости частот генераторов устройства в интегральном исполнении.

Полученные результаты исследований могут использоваться при проектировании интегральных микромеханических компонентов с емкостными преобразователями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 301.38.06.52).

Список литературы

1. Вернер В. Д., Мальцев П. П., Резнев А. А., Сауров А. Н., Чаплыгин Ю. А. Современные тенденции развития микросистемной техники // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 2—6.

2. **Иванов А. А., Мальцев П. П.** Микросистемная техника — основа научно-технической революции в военном деле // Микросистемная техника. 2004. № 10. С. 2—6.

3. Королев М. А., Тихонов Р. Д., Чаплыгин Ю. А. Интегрированные микросистемы — перспективные элементы микросистемной техники // Микросистемная техника. 2003. № 7. С. 6–7.

4. Располов В. Я. Микромеханические приборы. М.: Ма-шиностроение. 2007. 400 с.

5. Погалов А. И., Тимошенков В. П., Тимошенков С. П., Чаплыгин Ю. А. Разработка микрогироскопов на основе многослойных структур кремния и стекла // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 36—41.

6. Зайцев Н. А. Микрозеркала в кремниевом кристалле // Микросистемная техника. 2004. № 12. С. 10—12.

7. Коноплев Б. Г., Лысенко И. Е., Полищук Е. В. Интегральный микромеханический гироскоп-акселерометр на основе углеродных нанотрубок. Патент РФ № 2334237, 2008 г.

8. **Лысенко И. Е.** Интегральный микромеханический гироскоп-акселерометр. Патент РФ № 2293338, 2007 г.

9. Рындин Е. А., Приступчик Н. К. Интегральный микромеханический автоэмиссионный акселерометр // Патент РФ № 2298191, 2007.

10. **Лысенко И. Е.** Интегральное микромеханическое зеркало. Патент РФ № 2265871, 2005 г.

11. Белоус А. И., Емельянов В. А., Дрозд С. Е. и др. Схемотехническое конструирование БИС преобразователя емкость—напряжение для микроэлектромеханических датчиков // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 15-19.

12. **Xie H.** Gyroscope and micromirror design using verticalaxis CMOS-MEMS actuation and sensing. Carnegie Mellon university, 2002. 246 p.

13. Коноплев Б. Г., Рындин Е. А., Ковалев А. В., Лысенко И. Е. Схемотехническое моделирование СБИС и микросистем в САПР Таппег Рго. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2004. 30 с.

Применение МНСТ

УДК 534.631

В. Э. Атапин, студент, С. С. Байков, канд. физ.-мат. наук, доц., И. В. Кузьмина, канд. техн. наук, доц., e-mail: kurt7r@gmail.com, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

Поступила в редакцию 09.04.2012

Разработан метод регистрации акустических волн с помощью параметрических колебаний пластины. Рассмотрено практическое устройство регистрации акустических волн ультразвукового диапазона.

Ключевые слова: параметрические колебания, изгибные колебания, продольные колебания, параметрические возбуждения, микрофон, геофон, трехзеркальный интерферометр

В основе построения большинства приемников акустических волн лежат принципы электромеханического и механико-акустического преобразователя. В диапазоне частот от 30 до 15000 Гц существует широкий класс микрофонов, построенных на этой основе. Вместе с тем, при регистрации акустических волн в инфразвуковом и ультразвуковом диапазонах с помощью микрофонов возникают определенные трудности, связанные с уменьшением чувствительности этих устройств. В качестве приемных акустических антенн в этих устройствах используют различные диафрагмы, совершающие вынужденные колебания под действием падающих на них акустических волн. Для реализации микрофона, хорошо передающего высокие частоты, обычно идут на снижение его чувствительности. Снижение чувствительности можно до некоторой степени скомпенсировать уменьшением массы диафрагмы и уменьшением расстояния между диафрагмой и неподвижным электродом в конденсаторном микрофоне. Обычно емкость конденсаторного микрофона мала. Последнее обстоятельство приводит к необходимости увеличения нагрузочного сопротивления *R*, что создает напряжение тепловых шумов, пропорциональное \sqrt{R} . В электродинамических геофонах удается понизить нижнюю границу частотной характеристики до 15...20 Гц за счет увеличения подвижной массы, что требует увеличения гибкости подвеса обратно пропорционально частоте. Это в свою очередь приводит к тому, что подвес становится ненадежным. В данной статье мы хотим обратить внимание на возможность приема монохроматических акустических волн с помощью параметрических систем. Суть вопроса удобно рассмотреть на примере эксперимента, проведенного Мельде [1].

В этом эксперименте параметрические колебания струны получались за счет возбуждения внешней периодической силой одного из концов при втором жестко закрепленном конце. При малой амплитуде возбуждения вдоль струны распространяются продольные бегущие волны, которые при определенной частоте возбуждения дают продольную стоячую волну. Если амплитуда внешней вынуждающей силы превышает некоторое критическое значение, в струне возникают поперечные параметрические колебания. Аналогичная ситуация возникают и в стержне, нагруженном продольной пульсирующей силой. Как в струне, так и в стержне в этом случае имеют место одновременно резонансы изгибных и продольных колебаний. Если система находится в предпороговом состоянии, когда поперечные колебания еще не возникли, то при падении на систему внешней акустической волны поперечные колебания могут возникнуть при выполнении определенных фазовых условий между фазой внешней периодической силы, действующей на конце стержня или струны, и фазой внешней акустической волны. Такая система в данном случае выступает как регенеративный усилитель акустической волны. Эффективность приема и регистрации падающей на систему волны будет в существенной мере зависеть от площади поверхности струны или стержня. Более удобной в этом случае оказывается пластина прямоугольной или круглой формы, имеющая большую площадь.

В пластинах (или в диафрагмах микрофонов) под действием периодической поперечной нагрузки в виде давления акустической волны возникают вынужденные изгибные колебания, а под действием приложенной по краям пластины (в ее срединной плоскости) пульсирующей краевой нагрузки определенной частоты возникают параметрические изгибные колебания. Чувствительность диафрагмы или пластины $E_{\rm n}$ (как приемной акустической антенны) определяют как отношение силы, развиваемой плоской звуковой волной на поверхности антенны, к звуковому давлению в этой волне в отсутствии антенны. Несложный расчет показывает, что она обратно пропорциональна собственной частоте ω_0 и эквивалентной массе m_0 пластины или диафрагмы [2]:

$$E_{\rm II} \sim (\omega_0^2 m_0)^{-1}.$$
 (1)

Из анализа последнего соотношения видно, что при параметрических колебаниях пластины при падении внешней акустической волны происходит как бы уменьшение эквивалентной массы m_0 , что приводит к увеличению чувствительности пластины как приемной акустической антенны.

Одновременное действие параметрического возбуждения и внешней акустической волны может быть описано дифференциальным уравнением колебаний [3]:

$$\ddot{U} + \Lambda U = \Lambda \alpha U + \gamma U \cos m\tau - \beta \dot{U} + e U^3 + \Delta(\tau), \quad (2)$$

где *U* — амплитуда колебаний; *m* — нормированная частота колебания.

В этом уравнении параметр Л характеризует некоторую неизменяемую частоту, а за счет вариации а частоты сохраняется возможность рассмотрения частот и в окрестности указанной неизменяемой частоты, у — коэффициент параметрического возбуждения, $\beta \ge 0$ — коэффициент демпфирования, пропорциональный скорости; е — коэффициент кубической восстанавливающей силы. Это уравнение описывает в безразмерной форме колебания простой нелинейной системы с одной степенью свободы. Анализ этого уравнения позволяет в некоторой степени понять процессы, происходящие в системе со многим степенями свободы, например в пластине. Периодическая вынуждающая сила $\Delta(\tau)$, обусловленная внешней акустической волной, может быть представлена равномерно сходящимся рядом Фурье:

$$\Delta(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} (\delta_j \cos j\tau + \Delta_j \sin n\tau).$$
(3)

Методика решения уравнения (2) методом разветвления детально описана в работах [3, 4].

В случае резонанса в первом приближении можно записать:

$$U_1 = r\cos n\tau + s\sin n\tau.$$

где *r* и *s* — параметры разветвления.

Ему соответствует амплитуда колебания $A = \sqrt{r^2 + s^2}$, а Λ равно квадрату натурального числа $\Lambda = n^2$.

Из уравнения разветвления [3, 4] получается амплитудное соотношение, которое в случае равных коэффициентов $\Delta_n = \delta_n$ в выражении вынуждающей силы (3) дает решение относительно α при $A \neq 0$:

$$n^{2}\alpha = -\frac{3}{4}eA^{2} - k\gamma^{2} \pm \sqrt{\sum^{2} - n^{2}\beta^{2} + \delta_{n}^{2}A^{-2} \pm \delta_{n}A^{-1}\sqrt{4(\sum - n\beta)\Sigma + \delta_{n}^{2}A}}.(4)$$

Если внешняя вынуждающая сила отсутствует, то амплитудное соотношение принимает вид

$$n^{2}\alpha = -\frac{3}{4}eA^{2} - k\gamma^{2} \pm \sqrt{\sum^{2} - n^{2}\beta^{2}}.$$
 (5)

где $\Sigma = \sum_{v=1}^{\infty} \delta_{vm}^{2n} k_v \gamma^v$. Отсюда находятся вещественные значения амплитуд, если выполнено пороговое условие

$$\left|\Sigma\right| \ge n\beta$$
, T. e. $|\gamma| \ge \sqrt[n]{\frac{n}{k_v}\beta}$.

Подкоренное выражение в (4) больше соответствующего выражения в (5) и разность указанных выражений стремится к нулю с ростом амплитуды *A*, поэтому резонансные кривые, соответствующие (4), расположены снаружи от резонансных кривых, соответствующих (5). На рис. 1 приведены кривые,



Рис. 1. Резонансные кривые при n = 1, m = 2, e = 4/3, $\Sigma = 0.01$, $\beta = 0.007$ и различных значениях δ_1



Рис. 2. Оптическая схема регистрации акустических воли: 1, 2 – зеркала; 3 – линза; 4 – пластина; 5 – фотоприемное устройство (фотодиод); 6 – газоразрядная трубка

построенные по уравнению (4) при $n = 1, m = 2, e = 4/3, \Sigma = 0,01, \beta = 0,007$ и различных значениях δ_1 .

В микрофонах и геофонах вынужденные колебания диафрагм или мембран преобразуются в напряжение. В настоящей работе для регистрации поперечных колебаний пластины предлагается использовать трехзеркальный лазерный интерферометр. Соответствующая оптическая схема приведена на рис. 2.

Использование такой схемы регистрации особенно удобно в ультразвуковом диапазоне, где поперечные колебания пластины составляют микрометры или доли микрометра. В основе этой схемы лежит метод регенеративного приема излучения, отраженного от колеблющейся поверхности пластины. Оптическая схема представляет собой лазер с двумя зеркалами 1 и 2 и активной средой между ними. Одно из зеркал совместно с поверхностью пластины 4 образует многолучевой измерительный интерферометр. Излучение, отраженное от поверхности пластины 4, через линзу 3 поступает в активную среду лазера и, проходя через частично прозрачное зеркало 1, подается на фотодиод 5. В работе [5] показано, что изменение плотности мощности на выходе лазера под действием излучения, отраженного от поверхности колеблющейся пластинки, можно записать в виде

$$\Delta U_{\text{Bbix}} = \frac{2\tau_2^2 U_0 \exp(-\xi^2) x^2}{g_0(v)} A \cos\left(\frac{4\pi v}{c} l_{23} + a \cos\omega t\right),$$

где U_0 — параметр насыщения; c — скорость света;

 ω — частота; $\xi = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D}$ — расстройка час-

тоты относительно центральной частоты перехода; Δv_D — доплеровская ширина спектральной линии;

 $x = \frac{g_0(v)}{g(v)}$ — параметр, характеризующий превышение начального усиления $g_0(v)$ над усилением g(v) в стационарном режиме генерации; l_{23} — расстояние между выходным зеркалом лазера 2 и пластиной 4; τ_2 — амплитудное пропускание зеркалами 2.

В качестве лазера удобно использовать лазер, работающий на длине волны $\lambda = 0,6328$ мкм.

Если поверхность пластины колеблется по гармоническому закону, то, выделяя, например, первую гармонику узкополосным фильтром, по максимумам и нулям функции Бесселя можно определить амплитуду колебания, так как аргумент этой функции линейно связан с амплитудой колебания.

Разработанный на основе этого метода прибор позволяет регистрировать акустические волны в ультразвуковом диапазоне.

Список литературы

1. Магнус К. Колебания: Пер. с англ. М.: МИР, 1982. 2. Римский-Корсаков А. В. Электроакустика. М.: Связь,

1973.
3. Шмидт Г. Параметрические колебания. М.: МИР,

1978. 4. Малкин И. Г. Теория устойчивости движения. М.: ГОСТЕХИЗДАТ, 1952.

5. Байков С. С., Киселёв Г. Л., Лачутин А. М. Метод и устройство для измерения амплитуды колебаний электромеханических преобразователей // V научно-техническая конференция по информационной акустике: Тез. докл. М.: Акустический институт им. Н. Н. Андреева АН СССР, 1980.

CONTENTS

cified. **Keywords:** gas nanosensor, sensitive element, carbon nanotube, constructional characteristic, metrological characteristic

characteristic improvement for gas nanosensors with sensitive elements based on carbon nanotubes are spe-

Keywords: spinodal, binodal, nucleophilic growth, spinodal decomposition, sol-gel technology

Glukhova O. E., Shunaev V. V. Investigation of the Tensile Strength of Mono- and Bilayer Graphene ... 25 The mechanical properties of monolayer and bilayer graphene were investigated by the method of molecular dynamics: for these structures critical stresses and breaking forces were found out. The critical stresses for a monolayer and bilayer graphene are 126GPa and 196GPa, respectively. The value of the breaking forces for monolayer graphene is equal to 437nN, for bilayer - 679,81nN.

Keywords: monolayer and bilayer graphene, the method of molecular dynamics, the method of atom-atom potentials, critical stress, breaking force

Keywords: photodetector, focal plane array, silicon avalanche diodes, Schottky barrier diodes, charge-coupled devices

Keywords: AlGaN, solar-blind range of wavelengths, ultraviolet detectors, Schottky barrier, structure of the metal—semiconductor—metal

Keywords: micromechanical components, the converter capacity-frequency, integrated circuits

Atapin V.E., Baykov S.S., Kuzmina I.V. *Method and Appliance for Registration Acoustic Waves* 52 Has been developed registration method of acoustic waves by using parametric oscillations of plate, and considered practical device of acoustic waves of ultrasound range.

Keywords: parametric oscillations, bending oscillations, longitudinal oscillations, parametric excitation, microphone, geophone, three mirror interferometer

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 Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 17.05.2012. Подписано в печать 26.06.2012. Формат 60×88 1/8. Заказ МС712.

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.