

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 544.6.018.42-16:544.636:544.72.023

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук,
А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН,
п. Черноголовка, Московская обл.
E-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru
andreeva@ipmt-hpm.ac.ru

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ И МИКРО(НАНО)ЭЛЕКТРОНИКИ.

Часть 1

Критически рассмотрено современное состояние разработок пленочных суперконденсаторов. С целью создания суперконденсаторов для МСТ, микро- и наноэлектроники предложена концепция совершенных (когерентных) границ электрод/твердый электролит. Разработаны и исследованы тонкопленочные емкостные гетероструктуры разных типов

Введение

Емкостные накопители и преобразователи энергии и информации с высокими удельными характеристиками необходимы для развития "критических технологий" — наноэлектроники и микросистемной техники (МСТ). Область применения рассматриваемых компонентов широка: интегрированные с полупроводниковыми структурами наноконденсаторы, емкостная матричная память высокой плотности, резервные источники питания чипов, автономные источники для микроэлектромеханических систем (МЭМС) и других изделий МСТ (*arranged on the chip*), которые должны функционировать в условиях жестких динамических воздействий со стороны конденсированных сред, а также в полях проникающих ионизирующих излучений [1].

Источники энергии и мощности микроскопических размеров необходимы для реализации многих научно-технических задач. Однако темпы развития этого важного направления не соответствуют настоящим, а тем более прогнозируемым потребностям. Сложившееся положение нашло отраже-

ние в программной работе [2], где представлены общие тенденции миниатюризации систем и элементов МСТ, но данные по миниатюрным автономным источникам отсутствуют. Высокие удельные характеристики (Ф/г, Дж/г, Вт/г) микроисточников не могут быть достигнуты посредством традиционных подходов, опирающихся на рациональное использование объема, поскольку в микроприборах отношение поверхность/объем в 10^3 — 10^5 раз больше, чем у таблеточных аналогов. Поэтому поиск концептуально новых решений необходимо вести на основе современных фундаментальных знаний об атомном строении и свойствах межкристаллитных поверхностей раздела — неотъемлемых элементов МСТ.

В работах Т. Ватанабе [3, 4] впервые сформулирована и развивается концепция граничного дизайна и инженерии межкристаллитных границ (*interface engineering approach*) для создания перспективных материалов с новыми свойствами. Современный уровень развития технологии позволяет сделать следующий шаг и путем инженерии межкристаллитных границ создавать перспективные новые приборы (*Interface engineering approach: from advanced materials to advanced devices*) [5—7]. Отсюда следует актуальность вопроса о влиянии степени совершенства структуры границ (интерфейсов) на удельные характеристики и функциональные возможности микроисточников.

Суперконденсаторы

Для МСТ требуются конденсаторы различных типов с высокой удельной емкостью [8]. Повышение емкости, энергии и мощности в конденсаторах таблеточного типа достигается за счет применения электродов с развитой поверхностью, уменьшения расстояний между обкладками и заполнения промежутка между ними изоляторами с большой диэлектрической проницаемостью ϵ (сегнетоэлектрики), увеличения рабочих напряжений. В качестве базовых материалов в конденсаторах используют электронные проводники, диэлектрики и ионные проводники различных типов (жидкие и твердые электролиты, в том числе литийпроводящие полимеры). Конденсаторы на основе пленок оксидов имеют удельную емкость $\sim 0,5$ мкФ/см² [9], что недостаточно для современных приложений.

В период с 1995 по 2003 г. наибольшую активность в области патентования пленочных конденсаторов проявляли фирмы и организации Японии

и США. Примерно в половине случаев патенты выданы на технические решения в области новых сегнетоэлектрических конденсаторов. Сегнетоэлектрические пленки являются сложными объектами [10]. Для них характерны возникновение в некотором диапазоне температур и давлений спонтанной электрической поляризации и большие значения диэлектрической проницаемости, существенно зависящие от многих факторов — состояния поверхности, толщины пленки (размерный эффект), стехиометрии, кристалличности, плотности, микроструктуры и кристаллографической ориентации [9, 10]. Формирование сегнетоэлектрической фазы часто требует трудоемкой операции поляризации пленки и проводится при высокотемпературном, $\sim 600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, нагреве, разрушительном для гетерогенных композиций MCT [11]. Дополнительные сложности и проблемы возникают при изготовлении сегнетоэлектрических конденсаторов, которые имеют широкие диффузионные границы и подвержены различным видам деградации [9, 12, 13]. Энергонезависимая сегнетоэлектрическая матричная память характеризуется высокой устойчивостью по отношению к воздействиям проникающих излучений (нейтронов, протонов, тяжелых ионов) [14], так как при облучении сохраняется поляризация сегнетоэлектриков. Однако, как и для конденсаторов других типов, ионизирующие излучения создают в сегнетоэлектрических конденсаторах токи утечки, пропорциональные расстоянию между обкладками, поэтому заряд и энергия, запасенные в ячейках памяти, не сохраняются. Из-за указанных недостатков сегнетоэлектрические конденсаторы, по-видимому, не найдут широкого применения в MCT и нанoeлектронике в ближайшие годы.

Высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ сегнетоэлектриков в параэлектрической фазе используются при создании динамической памяти (DRAM). Однако снижение ϵ (зависит от размера зерен кристаллитов) с уменьшением толщины пленки t препятствует достижению гигабитной плотности записи. Например, в тонких пленках параэлектрической фазы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, одного из наиболее перспективных материалов микроэлектроники, $\epsilon \approx 200$ и 400 , соответственно, при $t \approx 50$ и 100 нм [9]. Считается, что для нормального функционирования памяти любой плотности отдельные ячейки должны иметь емкость не менее 25 фФ. Тогда для 5-гигабитной DRAM (площадь ячейки менее $0,1$ мкм²) требуются удельные емкости выше 250 фФ/мкм² (25 мкФ/см²). На момент написания обзора [9] достигнутое в результате многолетних разработок фирм-лидеров электронной промышленности (NEC, SAMSUNG, MITSUBISHI, TOSHIBA) максимальное значение удельной емкости составляло ≈ 150 фФ/мкм². Данные обзоров

[9, 15] показывают отсутствие заметного прогресса в создании высокоплотной сегнетоэлектрической DRAM в период 1995—2000 гг.

В последние годы на рынке объемных компонентов получили распространение конденсаторы с двойным электрическим слоем, называемые суперконденсаторами, ультраконденсаторами или электрохимическими конденсаторами, в которых при приложении внешнего напряжения ниже потенциала разложения электролита (жидкого или твердого) энергия запасается в тонком (молекулярных размеров) слое объемного заряда на границе электрод/электролит [16—18]. Фарадеевские процессы, т. е. выделение на электродах веществ при протекании тока, при работе таких конденсаторов отсутствует, поэтому название "электрохимические конденсаторы" является неудачным. Ряд производителей [19, 20], например, выпускает суперконденсаторы на основе жидких органических электролитов с электродами из активированного наноструктурированного углерода (удельная поверхность до 2000 м²/г), который для увеличения электрической емкости имеет заданное распределение пор по размерам. Оптимизированные по ряду параметров суперконденсаторы показывают высокие технические характеристики: $C \approx 10$ Ф/г, $J \approx 40$ Дж/г, $W \approx 10$ Вт/г ($V_{\text{раб}} \approx 3$ В).

Уступая химическим источникам тока по удельной энергии, суперконденсаторы значительно превосходят последние по удельной мощности и стабильности зарядно-разрядных характеристик в широком температурном интервале, что открывает возможности для создания гибридных источников энергии и мощности. Активная стадия работы гибридного источника, требующая высокой мощности, например, запуск двигателя автомобиля или передача информации в импульсном режиме в сотовых GSM-телефонах, обеспечивается суперконденсатором, после чего он перезаряжается в слаботочном режиме от аккумулятора или батареи гальванических элементов. В случае микроэлектромеханических систем (МЭМС) в качестве автономных миниатюрных слаботочных источников могут использовать пьезоэлементы, пленочные термобатареи, топливные микрореакторы и фотоэлементы. Использование гибридных источников позволяет значительно снизить вес автономных источников, например, в автомобилях (рис. 1, см. вторую сторону обложки). С помощью гибридных источников может быть продлен срок службы химических источников тока и доведен почти до единицы коэффициент их использования.

За период 1995—2003 гг. наибольшее число патентов США на новые технические решения в области твердоэлектролитных суперконденсаторов

таблеточного типа получено японскими корпорациями SANYO, MATSUSHITA и NEC.

К суперконденсаторам иногда относят также электрохимические ячейки, в которых энергия запасается при протекании фарадеевских процессов: электроадсорбции (*underpotential deposition*) на электроде водорода, тяжелых металлов или некоторые окислительно-восстановительные реакции, но заряд Q , необходимый для выделения вещества или структурных изменений на электроде, непрерывно изменяется с потенциалом V (производную dQ/dV можно назвать псевдоемкостью). Рассматриваемые ячейки являются разновидностью аккумуляторов, хотя в идеальных аккумуляторах при изменении заряда Q потенциал электрода $V \approx \text{const}$ [21, 22]. Они превосходят суперконденсаторы с двойным электрическим слоем по энергии [22, 23], но уступают по мощности, поскольку в них, как в аккумуляторах, на электродах протекают сравнительно медленные, диффузионные по природе, процессы массопереноса и химических превращений.

Применение твердых электролитов вместо жидких в суперконденсаторах дает ряд преимуществ. Для целей МСТ и нанoeлектроники достаточно указать на два решающих: 1) возможность создания тонкопленочных конденсаторов на кремнии или других полупроводниках с использованием развитых в микроэлектронике технологий; 2) широкий интервал температур функционирования и сохранения годности компонентов. В конденсаторах на основе твердых электролитов, также как в конденсаторах с жидкими электролитами, энергия электрического поля запасается в двойном электрическом слое молекулярной толщины. Вызываемые проникающими ионизирующими излучениями токи утечки конденсаторов повышаются с увеличением объема, занимаемого электрическим полем. Поэтому конденсаторы с двойным электрическим слоем должны значительно превосходить сегнетоэлектрические в отношении сохранности заряда и энергии в условиях облучения. Радиационно устойчивые суперконденсаторы необходимы для создания объектов МСТ, предназначенных действовать в условиях сильных космических излучений и на территориях с высокими концентрациями радионуклидов.

Для решения актуальной и важной проблемы увеличения быстродействия, а также повышения удельных характеристик ($\Phi/\text{г}$, $\text{Дж}/\text{г}$, $\text{Вт}/\text{г}$) тонкопленочных конденсаторов до уровня таблеточных аналогов нами [5–7] предложена концепция когерентных границ электрод/твердый электролит. В настоящей статье представлено дальнейшее развитие этой концепции, показывающей, что путем инженерии межкристаллитных границ на основе высокопроводящих твердых электролитов можно

создавать перспективные новые приборы — тонкопленочные высокочастотные суперконденсаторы.

Структура и динамика высокопроводящих твердых электролитов

Твердые тела с высокой униполярной ионной проводимостью σ_i (уровень электронной проводимости σ_e произвольный), превышающей при 300 К условную границу $\sigma_i \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, называют суперионными проводниками (СИП), а при выполнении неравенства $\sigma_i \gg \sigma_e$ — твердыми электролитами [24]. Диаграмма $\sigma_i - \sigma_e$, которая показывает пересечение областей существования твердых электролитов и СИП, представлена на рис. 2 (см. вторую сторону обложки).

Кристаллические СИП — полуупорядоченные твердые тела. В них ионы одного сорта образуют жесткую подрешетку, где концентрация вакантных кристаллографических позиций разных типов в несколько раз превышает концентрацию подвижных ионов ($n_i \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Для подвижных ионов доступны все вакантные позиции, образующие связанное множество (каналы проводимости). Быстрый ионный транспорт в СИП возникает вследствие малости потенциальных барьеров ($h \sim 0,1 - 0,2 \text{ эВ}$) между соседними кристаллографическими позициями. При частоте колебаний подвижных ионов в потенциальных ямах $f_0 \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (300 К) частота перескоков между соседними позициями $f \sim f_0 e^{-0,1/kT} \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Определяемая в экспериментах энергия активации ионной проводимости коррелирует со средней высотой потенциальных барьеров h . Рис. 3 иллюстрирует различие энергетических рельефов обычного ионного кристалла и СИП.

К настоящему времени синтезировано множество кристаллических СИП с проводимостью по ионам различных металлов, протонам и ионам фтора. СИП семейства RbAg_4I_5 обнаружены в 1967 г. [25–27]. Среди других СИП они выделяются рекордно высокой проводимостью ионов Ag^+ в широком температурном интервале, что обусловлено особенностями кристаллического строения СИП (рис. 4, см. вторую сторону обложки).

В RbAg_4I_5 ионы Rb и I формируют жесткую кристаллическую подрешетку, а ионы Ag^+ подвижны. Значение $\sigma_i \approx 0,3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300 К, тогда как

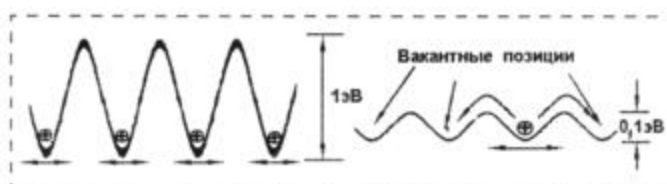


Рис. 3. Энергетический рельеф:

а — в обычном кристалле с ионным типом химической связи; б — в СИП

σ_e обычно не превышает 10^{-10} – 10^{-11} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Согласно результатам, приведенным в работе [28], в RbAg_4I_5 концентрация подвижных ионов Ag^+ , находящихся в любой момент времени в активированном состоянии (над потенциальными барьерами), — порядка $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ ($\sim 1\%$ от концентрации серебра в кристалле). В отчетах госкомиссий США по перспективным технологиям и материалам (Advancing Materials Research, 1987 г.) [29] соединение RbAg_4I_5 отмечено среди 20 новых важнейших веществ, в которых в предшествующий 20-летний период были открыты принципиально новые явления.

Эффекты на границах твердых ионных проводников

К настоящему времени сформировалось множество научно-технических направлений, объектами которых являются металлические или полупроводниковые наноструктуры и наноматериалы.

Наноконпозиты, создаваемые на основе твердых тел с низкой σ_i , также уже 20 лет являются предметом многочисленных исследований ионники твердого тела [30]. В таких материалах, имеющих связную сетку границ ионный проводник/изолятор, σ_i демонстрирует порог протекания и может превышать объемную проводимость исходного материала в 100–1000 раз. Энергия активации проводимости вдоль межфазных границ оказывается равной $\sim 0,35$ эВ [31]. Это значение характерно также для объемной проводимости "плохих" СИП.

Проблеме обнаружения новых явлений и эффектов в наноразмерных СИП посвящено всего несколько работ [5–7, 32–34]. В [32] предложена концепция "Наноионика", которая является логическим развитием идеи "Микроионика", впервые в мире введенной в 1969 г. одним из первых энтузиастов тонкопленочных технологий в СССР проф. А. А. Василевским. Наноионика — раздел ионники твердого тела, имеющий в качестве предмета исследования новые свойства, явления, эффекты и практические приложения наноразмерных гетероструктур на основе суперионных проводников и твердых электролитов. В [32] описаны впервые для тонких пленок СИП семейства RbAg_4I_5 созданные методом прямой электронно-лучевой литографии [33] матричные наноструктуры — прототип емкостной твердоэлектролитной памяти высокой плотности.

В ионных проводниках на гетерограницах имеются области пространственного заряда с особыми физическими свойствами, шириной порядка дебаевского радиуса экранирования $L_D \sim n_i^{-1/2}$. Важно, что в СИП величина L_D чрезвычайно мала. Например, для СИП семейства RbAg_4I_5 , где концентра-

ция "парящих" над потенциальными барьерами подвижных ионов $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$, двойной электрический слой, создаваемый этими ионами, будет иметь толщину $L_D \sim 0,5$ нм. Размер иона меньше указанного значения, т. е. имеется основание применять формулу Дебая. Путем контролируемого влияния на области пространственного заряда "Наноионика" предлагает оперировать характеристиками наноструктур и наноприборов, создаваемых на основе СИП. Впервые в наноразмерных гетероструктурах на основе СИП эффект влияния внешнего электрического поля (управляемое воздействие) на процессы прямой электронно-лучевой литографии в тонких пленках RbAg_4I_5 описан в работе [34].

При концентрации "парящих" ионов $n_i \sim 10^{20}$ см $^{-3}$ двойные электрические слои на границах СИП/электрод с емкостью $C \approx \epsilon S/L_D \sim 20$ мкФ/см 2 (диэлектрическая проницаемость ϵ принимается ~ 1) должны формироваться за время $\sim 10^{-12}$ с. Полная концентрация ионов серебра в $\text{RbAg}_4\text{I}_5 \approx 10^{22}$ см $^{-3}$, а частота перескоков ~ 10 ГГц, что говорит о возможности создания на основе СИП высокочастотных конденсаторов с удельной емкостью $C \gg 20$ мкФ/см 2 . Полагаем, что значений емкости ~ 1000 мкФ/см 2 можно достичь созданием на поверхности электродов системы наноразмерных кристаллографических ступенек и/или фасеток, не нарушающих структуру гетерограниц. Энергия, которую смогут запастись суперконденсаторы на основе RbAg_4I_5 $E = CV^2/2 \approx 10^{-3}(0,5)^2/2 \approx 10^{-4}$ Дж. Если толщина пленки конденсатора $\sim 10^{-5}$ см, а средняя плотность его вещества 5 г/см 3 , то удельная энергия составит ~ 2 Дж/г, т. е. в 20 раз меньше, чем у лучших таблеточных суперконденсаторов, использующих электроды из наноструктурированного углерода, жидкие электролиты и рабочее напряжение 3 В. Однако при повышении рабочего напряжения V пленочного конденсатора с 0,5 до 3 В, что возможно при использовании Li^+ -проводящих СИП с высокой σ_i , его удельная энергия должна возрасти более чем в 30 раз. Диаграмма соотношения удельной энергии и удельной мощности различных источников питания и конденсаторов показана на рис. 5 (см. вторую сторону обложки).

Развитие концепции "Наноионика" и пути создания новых типов твердоэлектролитных суперконденсаторов

Выполненные оценки емкости основаны на предположении, что кристаллическая структура в

слоях СИП, прилегающих к электроду, не имеет искажений. Однако на произвольно сформированных границах структура искажается [35, 36]. СИП с высокими значениями σ_i имеют кристаллическую структуру, оптимальную для быстрого ионного транспорта. Даже небольшие искажения структуры СИП должны сопровождаться заметным увеличением потенциальных барьеров для перескоков подвижных ионов, понижением электрической емкости границы, возрастанием времени перестройки двойного электрического слоя при изменении приложенного напряжения. Конденсаторные структуры, производимые без учета особенностей кристалло-химического соответствия на границе СИП/электрод, могут работать только в низкочастотных электрических цепях. В работе [37] обнаружено возрастание энергии активации σ_i в пленках RbAg_4I_5 толщиной менее 50 нм, что может быть связано с искажением кристаллической структуры СИП на границах. Поэтому чрезвычайно важными становятся методы, позволяющие определять эти искажения на атомном уровне, такие как электронная и аналитическая микроскопия высокого разрешения, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергий электронов, рентгеновский энергодисперсионный анализ и др. Для практической реализации концепции "Наноионика", сформулированной впервые в работе [32], ее необходимо дополнить условием когерентности гетерограниц СИП/электрод.

В условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ Па) на плоскости (001) Си методом гетероэпитаксии при скорости осаждения, примерно, один монослой в минуту получены пленки LiCl (001) толщиной 1–5 монослоев, у которых отсутствовали заметные искажения электронной и кристаллической структуры по сравнению с объемными образцами [38]. Создание аналогичных, т. е. совершенных по структуре гетеропереходов на основе СИП, например RbAg_4I_5 , позволит приступить к разработкам новых типов тонкопленочных высокочастотных суперконденсаторов.

Синтез пленок соединений семейств RbAg_4I_5 может быть выполнен в вакууме при температуре 70–100 °С [37], что позволяет формировать суперконденсаторы на заключительных этапах производства кремниевых чипов. Разработка на основе СИП высокочастотных суперконденсаторов с удельной емкостью ~ 100 мкФ/см² (1000 фФ/мкм²) может стать важным шагом на пути создания DRAM с плотностью 10 Гбит.

Инженерия межкристаллитных границ: от создания новых перспективных материалов к созданию новых перспективных приборов. Кристаллография межкристаллитных границ и возможности граничного дизайна

Производство многослойных эпитаксиальных композиций со сверхтонкими слоями требует разработки способов управления их свойствами в процессе изготовления, что предполагает знание взаимосвязи между микро- и макроструктурой. Межкристаллитные границы являются активным элементом эпитаксиальных пленочных композиций, определяя их физические свойства. Исследования в области межкристаллитных границ закладывают основы нового направления в создании материалов и приборов для микро- и нанoeлектроники (*interface engineering*) [3–7].

С макроскопической точки зрения два кристалла, соединенные межкристаллитной поверхностью раздела, могут различаться химической природой, структурой и относительной ориентацией. Эти факторы, действуя совместно или раздельно, формируют межфазные (гетеро-) и межзеренные (гомо-) границы, к которым относятся границы доменов, дефектов упаковки, дислокационные стенки и др.

С микроскопической точки зрения по Фриделю [39], межкристаллитные поверхности раздела можно разделить на два больших класса: 1) "кристаллографически широкие" диффузионные границы, структура которых изменяется непрерывным образом; 2) "кристаллографически узкие" границы, структура которых, если изменяется, то скачком, т. е. некогерентные и когерентные границы. В целом, отнесение межкристаллитных границ к когерентным, полуккогерентным или некогерентным зависит от рассматриваемых условий. Например, внешние воздействия (температура, давление, состав, электрические и магнитные поля и др.) могут при фазовых переходах переводить когерентные границы в некогерентные и наоборот. Поэтому для производства пленочных гетероструктур со стабильными прогнозируемыми характеристиками нужно с помощью внешних полей управлять процессами их формирования, учитывая кристаллохимические свойства сопрягающихся материалов. Межкристаллитные границы раздела (гомо- или гетерофазные) — сложные составные системы. Их симметрия в общем виде определяется принципом Шубникова—Кюри для составных систем [36, 40, 41]:

$$\Phi_c = (\cap \Phi_i) G^c, \quad (1)$$

где Φ_c — пространственная группа симметрии составной системы; Φ_i — пространственные группы симметрии частей; G^c — симметризатор системы.

Приборно-качественные пленки с высокими и стабильными электрическими свойствами должны

обладать совершенной структурой и высокой плотностью. Монокристаллические или крупнозернистые и текстурированные поликристаллические пленки с низкоэнергетическими границами высокой когерентности и плотности могут быть получены эпитаксиальным ростом. Тонкие пленки — сложные неравновесные системы с многовариантным типом поведения в процессе роста. Существуют многочисленные приемы (управляющие параметры) нанесения или выращивания пленок на подложках с различными кристаллохимическими и морфологическими особенностями поверхности, влияющими на процессы зарождения и роста. В зависимости от целей практического использования пленок различают "благоприятные" и "нежелательные" состояния получаемых пленок, а также "тупиковые" пути эволюции пленок при росте.

Состояние полного равновесия в пленках не достигается на всех временных масштабах роста и тип ростового процесса решающим образом определяется кинетикой, неравновесной термодинамикой и атомной структурой сопрягающихся кристаллов. Все перечисленные факторы и параметры управления ростом взаимозависимы. При таком их разнообразии достаточно разумно предположить, что в неравновесной самоорганизующейся системе пленка — подложка (в соответствии с принципом минимума производства энтропии) кинетически предпочтительны локальные электронно-пассивные, низкоэнергетические атомные конфигурации.

Эпитаксиальный рост монокристаллических слоев на неизоморфных подложках — наиболее общий метод получения многослойных структур в микроэлектронике. При эпитаксии ориентированный рост слоя вызывается анизотропным влиянием подложки, поэтому соотношения между симметрией подложки и эпитаксиального слоя определяются принципом Неймана—Кюри [36, 40]. При многоцентровом зарождении в отсутствие внешних ориентирующих сил, точечные группы симметрии подложки и эпитаксиальной пленки находятся в соотношении группа/подгруппа. Такое приближение не дает данных о взаимной ориентации пленка/подложка, если точечная симметрия подложки, описываемая одной из 10 двумерных точечных групп симметрии, сводится к оси первого порядка. Однако для подложек обычно используют имеющие наивысшую ретикулярную плотность и минимальную свободную энергию высокосимметричные плоскости кристаллов высших и средних сингоний. Следует учитывать также возможность азимутального разворота и образования межфазных границ совпадения.

Любая межкристаллитная граница по сравнению с "идеальной" решеточной плоскостью внутри кристалла обладает избытком свободного объема

("пористость"), что облегчает встраивание атомов примеси и делает возможным выделение преципитатов. Указанные процессы наиболее характерны для разупорядоченных границ "общего типа". Среди всех гомо- и гетерофазных границ наряду с некогерентными, разупорядоченными границами "общего типа" выделяются низкоэнергетические специальные границы совпадения высокой когерентности [36, 41].

Специальные границы совпадения возникают при определенных углах θ (определяемых матричным оператором поворота $(R|\tau)$) разориентировки зерен (для гомофазных границ зерен) или при определенной взаимной ориентации фаз (для гетерофазных межфазных границ). При таких разориентировках возникают решетки совпадения (РС), образованные атомами, принадлежащими одновременно обеим решеткам. Основная характеристика специальной границы Σ_i — обратная плотность мест совпадения, т. е. отношение числа общих атомов в ячейке совпадения к числу всех атомов решетки 1 или решетки 2 в ячейке совпадения. Специальные ориентации $R|\tau$ и значения Σ_i определяются формулами:

$$\Phi_{PC} = \Phi_1 \cap (R|\tau)\Phi_2(R|\tau)^{-1}; \quad \Phi_i = TG^a; \quad (2)$$

$$T_{PC} = T_1 \cap (R|\tau)T_2(R|\tau)^{-1}; \quad (3)$$

$$\Sigma_i = \text{index}(T_{PC}/T_i), \quad (4)$$

где Φ_i , T_i , G_i ($i = 1, 2$), соответственно, пространственные Федоровские, трансляционные и точечные группы симметрии сопрягающихся кристаллов; Φ_{PC} , T_{PC} — пространственная Федоровская и трансляционная группы решетки совпадения.

Ориентированный рост пленок может осуществляться и для поликристаллических подложек. В этом случае также необходимо удовлетворять соотношению группа/подгруппа, но уже для полных пространственных групп симметрии растущего слоя и подложки. Необходимо также учитывать объемное трансляционное соответствие. Обычно это выполняется для наиболее симметричных кубических кристаллических решеток или для определенных текстур поликристаллических подложек более низкой симметрии.

В работах [42—46] разработан метод выбора сопрягающихся материалов и преимущественных по симметрии границ гетероэпитаксии. Суть метода заключается в определении группы пересечения общих точечных и трансляционных элементов симметрии пространственных групп кристаллов с учетом их взаимной разориентации, поиске на основе общих элементов симметрии граничных ориентаций, отвечающих плотной атомной упаковке и экстремуму свободной энергии. Метод включает: 1) определение преимущественных по сим-

метрии эпитаксиальных ориентационных соотношений пленка/подложка на основе решеточного сопряжения и экстремума энергии, определяемого симметрией [42–44]; 2) термодинамический анализ последовательности возникновения химических соединений и симметричный анализ гомологии преобладания структурных элементов в твердофазных реакциях, протекающих в системе на границе раздела.

Данный метод применяли в настоящей работе для поиска металлического электрода, образующего когерентную границу с СИП семейства RbAg_4I_5 . Наряду со структурным соответствием пространственных групп искали электрод химически индифферентный и идеально поляризуемый по отношению к СИП.

Хорошо известно, что атомная и электронная структура границ раздела тесно взаимосвязаны. При контакте двух материалов происходит перенос электронов через границу и искривление зон в приграничной области, обусловленные выравниванием уровней Ферми. Протяженность возникающей области пространственного заряда имеет порядок дебаевской длины экранирования $L_D \sim n^{-1/2}$, которая уменьшается с возрастанием концентрации n носителей тока в кристалле. В [47] рассмотрены особенности энергетических диаграмм для гетеропереходов металл/СИП. Вблизи поверхности раздела наряду с локальными искажениями кристаллической решетки (изменение длины связей и углов между ними) могут появляться ненасыщенные связи и выделение примесей, что может изменять зарядовое состояние границы. Фактически изгиб зон в граничной области оказывается зависимым от структуры и состава гетерограницы, что не учитывается в работе [47]. Манипулируя на атомном уровне межфазными силами, например, создавая совершенные по структуре кристаллографически узкие когерентные границы, или специально вводя на границу атомный слой третьего материала, можно целенаправленно регулировать изгиб зон.

В самом общем виде структура ион-проводящих сред на гетерогранице электрод/электролит может быть двух противоположных типов: 1) разупорядоченной, как в жидких электролитах или в твердых электролитах, контактирующих, например, с нанопористым кремнием или углеродом; 2) совершенной, с малыми нарушениями структуры, т. е. с параметрами, близкими к параметрам объемной кристаллической структуры СИП. Дизайн и исследование совершенных по структуре гетерограниц электрод/СИП — новое важное направление фундаментальных исследований в области ионики твердого тела. Получение гетеропереходов с когерентными границами — ключевой момент при создании новых типов приборов на основе СИП. Экс-

периментальные данные по когерентным границам электрод/СИП в настоящее время отсутствуют.

На практике получение совершенных (когерентных) границ раздела электрод/СИП означает, что емкость гетеропереходов может приближаться к предельно возможной $C \sim L_D^{-1} \sim n^{1/2}$, учитывая, что в СИП $n_i \geq 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Более того, соответствующий конденсатор будет работать на высоких частотах, так как в СИП прыжки подвижных ионов между соседними кристаллографическими позициями происходят за время $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и следовательно, такого же порядка должно быть время формирования двойного электрического слоя на границе. Тонкопленочные высокочастотные конденсаторы могут найти применение не только как резервные микроисточники энергии, но и как элементы интегральных схем микро- и наноэлектроники.

Состояние двойного электрического слоя на границе электрод/твердый электролит должно влиять на поверхностное натяжение в области границы и следовательно, на ее энергию. В случае жидких электролитов выполняется уравнение [48]:

$$d\gamma/d\phi = -q - dq/d\Omega, \quad (5)$$

где γ — поверхностное натяжение; ϕ — потенциал электрода; q — плотность заряда на электроде; Ω — относительная упругая деформация поверхности; $\gamma = \gamma(\phi, \Omega)$. В общем случае уравнение справедливо для анизотропного твердого тела (монокристалла); при этом γ и Ω — тензоры натяжения и деформации поверхности. При достаточно высокой симметрии, например на поверхности (100) ГЦК металла, а также для поликристаллических объектов, применима скалярная запись. Упругое растяжение металла вдоль поверхности уменьшает перекрытие между его атомными уровнями и, как следствие, усиливает связь поверхности с адсорбированными атомами, что отражается на величине $dq/d\Omega$. Наиболее чувствительны к расстоянию между атомами металла узкие d -зоны переходных металлов [48]. Например, при растяжении платины в условиях постоянного скачка потенциала на ее границе с жидким электролитом возрастает количество атомарного водорода, адсорбированного на единице площади. С ростом заполнения поверхности величина $dG/d\Omega$ при упругом растяжении возрастает (G — расход энергии на адсорбцию водорода). Таким образом, манипулируя внешними полями (например, деформационным) и применяя поверхностно-активные вещества можно изменять энергию, а следовательно, зарядовое состояние и емкость гетерограницы.

Осуществляя дизайн границ различных материалов можно проектировать гетеросопряжения с же-

лаемыми свойствами. Задача создания на базе пленок твердых электролитов-СИП стабильно работающих, быстродействующих микро(нано)конденсаторов высокой емкости несомненно требует особых усилий в области структурного дизайна границ раздела металл (полупроводник, диэлектрик)/СИП на нано- и атомном уровнях.

Создание новых типов конденсаторных структур на основе СИП

Кремний является основным функциональным и конструкционным материалом МСТ и микроэлектроники. Поэтому получаемые по низкотемпературной технологии на заключительных этапах формирования кремниевых чипов твердоэлектролитные конденсаторы с высокими удельными характеристиками найдут широкое применение.

В [49—52] описаны впервые разработанные тонкопленочные неполярные конденсаторы с гетеропереходами n^+Si/SiP семейства $RbAg_4I_5$. Прототип такого конденсатора — пленочная структура с гетеропереходом индифферентный электрод/СИП. При положительных потенциалах электрода прототип работает как полярный конденсатор, т. е. в области гетероперехода возникает двойной электрический слой, запасующий энергию электрического поля. При отрицательных потенциалах электрода на поверхности выделяется металлическое серебро. Выделению серебра в некотором интервале отрицательных потенциалов кремниевого электрода препятствует прослойка естественного оксида (2—3 нм) на гетерогранице n^+Si/SiP , что позволяет использовать такие структуры в цепях переменного тока. В последние годы в Японии на основе твердых электролитов разработаны конденсаторы таблеточного типа, конструкции которых включают тонкие пленки оксидов [53, 54].

Созданию высокочастотных конденсаторов традиционного типа с металлическими или полупроводниковыми электродами и тонкими (2—3 нм) прослойками диэлектрика в межэлектродном зазоре препятствуют большие туннельные токи утечки. По своим электронным свойствам высокопроводящие твердые электролиты-СИП являются электронными диэлектриками. При положительном потенциале на электроде на гетерогранице электрод/СИП электрическое поле создается подвижными ионами, а туннельные токи отсутствуют, поскольку электронам валентной зоны СИП соответствуют заполненные изоэнергетические состояния электрода. Таким образом на основе структур электрод/диэлектрик/СИП с когерентными границами диэлектрик/СИП могут быть созданы быстродействующие конденсаторы с высокой удельной емкостью ~ 10 мкФ/см². Рис. 6 (см. вторую сто-

рону обложки) дает представление о принципах работы твердоэлектролитных конденсаторов.

Список литературы

1. Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Микросистемная техника. 1999. № 1. С. 3.
2. Лапота В. А., Юрвич Е. И. Мехатроника — основа интеллектуальной техники будущего // Микросистемная техника. 2003. № 1. С. 36.
3. Watanabe T. An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // Res. Mechanica. 1984. V. 11. P. 47—84.
4. Watanabe T. A new approach to grain boundary engineering for structural and functional materials in the 21st century // Int. Conf., "Interfaces in advanced materials", Book of abstracts, Chernogolovka, 26—30 May, 2003. P. 2.
5. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Double-layer thin-film supercapacitors for nano-electro-mechanical systems (NEMS) // Proc. IARP International workshop "Micro Robots, Micro Machines, Micro Systems". Moscow. April 24—25, 2003. P. 129.
6. Andreeva A. V., Despotuli A. L. The interface design of thin film system based on solid state electrolyte ($RbAg_4I_5$) as a way towards supercapacitors // Int. Conf., "Interfaces in advanced materials", Book of abstracts, Chernogolovka, 26—30 May, 2003. P. 32.
7. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Тонкопленочные твердоэлектролитные суперконденсаторы для микро(нано)электроники и микросистемной техники // Материалы Международной научно-практической конференции INTERMATIC-2003, Москва, 9—12 июня 2003. С. 156.
8. Yoon Y. S., Cho W. I., Lim J. H., Choi D. J. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin film // J. Power Sources. 2001. V. 101. P. 126.
9. Ezhilvalavan S., Tseng T. Progress in the developments of (Ba, Sr)TiO₃ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs // Materials Chemistry and Physics. 2000. V. 65. P. 227.
10. Воротилов К. А., Коханчик Л. С., Сигов А. С. Сегнетоэлектрические пленки титаната бария-стронция: микроструктура и электрофизические свойства // Микросистемная техника. 2002. № 6. С. 2.
11. Maboudian R. Surface process in MEMS technology // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 30. P. 208.
12. Kang J. S., Yoon Jong-Gul, Noh T. W. Polarization dynamics and retention loss in fatigued Pt/PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃/Pt ferroelectric capacitors // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 248.
13. Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Гольцев А. В., Афанасьев В. П. Электромеханический подход к оптимизации параметра самополяризации в тонких пленках цирконата-титаната свинца // Микросистемная техника. 2003. № 4. С. 29—33.
14. Philpy S. C., Kamp D. A., Meester T. A. et al. Reliability of ferroelectric memory for high-rel and space application // http://www.celis-semi.com/Technology_Papers/Celis_JPL_MRQ_Paper.pdf.
15. Jones R. E., Zurcher P., Chu P. et al. Memory application based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films // Microelectronic Engineering. 1995. V. 29. P. 11.
16. Шурыгина В. Суперконденсаторы // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2003. № 3. С. 20.
17. Астахов А., Карабанов С., Кухмистров Ю. Конденсаторы с двойным электрическим слоем // Радио. 1997. № 3. С. 57.
18. Астахов А., Карабанов С., Кухмистров Ю. Конденсаторы с двойным электрическим слоем // Радио. 1997. № 4. С. 57.
19. <http://www.skeleton-technologies.com>.
20. Nomoto S., Nakata H., Yoshioka K. et al. Advanced capacitor and their applications // J. Power Sources. 2001. V. 97—98. P. 807.
21. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors // J. Power Sources. 1997. V. 66. P. 1.
22. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. New York: Kluwer Academic. 1999.
23. Lim J. H., Choi D. J., Cho W. I., Yoon Y. S. RuO₂ sputtered thin film supercapacitor's performance as function of oxygen incorporation // J. Korean Phys. Soc. 2001. V. 39. P. S382.
24. Атовмян Л. О., Укше Е. А. Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 92.
25. Owens B. V., Argue R. G. High-conductivity solid electrolytes: MAg_4I_5 // Science. 1967. V. 157. P. 308.

26. Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte: RbAg_4I_5 // Science. 1967. V. 157. P. 310.
27. Bradley J. N., Greene P. D. Solids with high conductivity in group I halide systems // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 424.
28. Волков А. А., Козлов Г. В., Мирзоев Г. И., Гоффман В. Г. Субмиллиметровые колебательные спектры суперионного проводника RbAg_4I_5 // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 182.
29. Di Salvo F. J. New and artificially structured electronic and magnetic materials // Advancing materials research. National Academy of Engineering and National Academy of Sciences, National Materials Advisory Board and Solid State Sciences Committee, National Research Council, P. A. Psaras, H. D. Langford, editors (1987); www.nap.edu/html/materials_and_man/0309036976/HTML/161-176.HTML/
30. Иванов-Шич А. К., Мурич И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. С.-Петербург: СПбГУ, 2000.
31. Jamnik J., Maier J. Defect chemistry and chemical transport involving interfaces // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 191.
32. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275.
33. Nikolaichik V. I., Despotuli A. L. Electron beam writing in thin film of highly conducting solid electrolytes RbAg_4I_5 and $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ // Phys. Mag. Lett. 1993. V. 67. P. 19.
34. Despotuli A. I., Shestakov A. A., Lichkova N. V. An external electric field effect in electron-beam lithography of RbAg_4I_5 solid electrolyte film // Solid State Ionics. 1994. V. 70/71. P. 130.
35. Ahn J., Rabalais J. W. Composition and structure of the Al_2O_3 (0001)-(1 × 1) surface // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 388. P. 121.
36. Sutton A. P., Baluffi R. W. Interfaces in crystalline materials // Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 P.
37. Деспотули А. Л., Личкова Н. В., Миненкова Н. А., Носенко С. В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_3 - x\text{I}_2 + x$ и RbAg_4I_5 // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1524.
38. Kiguchi M., Inoue H., Sasaki T. et al. Electronic structure of alkali halide-metal interface: $\text{LiCl}(001)/\text{Cu}(001)$ // Surf. Sci. 2003. V. 522. P. 84.
39. Friedel J. Dislocations and walls in crystals // NATO ASI, ed. R. Balian, M. Kleman, J.-P. Poirier, 1981, P. 5.
40. Шубников А. В., Коппик В. А. Симметрия в науке и искусстве. М.: Наука, 1972. 340 с.
41. Андреева А. В. Симметрия структуры и ее проявление в свойствах гомо- и гетерофазных границ раздела кристаллов // Препринт ИПТМ АН СССР, Черноголовка, 1987. 73 с.
42. Андреева А. В. Симметрия межкристаллитных границ: приложение к задачам гетероэпитаксии // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 46. С. 117.
43. Андреева А. В., Фирсова А. А. Симметрия межкристаллитных границ: алгоритмы, программы, таблицы // Препринт ИПТМ АН СССР, Черноголовка, 1990. 44 с.
44. Andreeva A. V. The interface symmetry and heteroepitaxy // Material Science Forum. 1991. V. 69. P. 111.
45. Andreeva A. V., Meiler D. L. The interface symmetry and epitaxy in Ni/GaAs system // Crystal properties and preparation. 1991. V. 35–38. P. 358.
46. Andreeva A. V., Talijan N. M., Milutinovic A. et al. Interface design of high coercive sintered permanent magnets of the SmCo_5 -Type // <http://preprint.chemweb.com/CPS>, inorgchem/0302001 (2003).
47. Bredikhin S., Hattory T., Ishigame M. Schottky barriers and their properties in superionic crystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2444.
48. Гохштейн А. Я. Электролиз и поверхностные явления // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. С. 779.
49. Деспотули А. Л., Личкова Н. В. Конденсатор с двойным электрическим слоем // Патент РФ. № 2004024.
50. Деспотули А. Л., Личкова Н. В. Ионистор // Патент РФ. № 2012105.
51. Личкова Н. В., Деспотули А. Л., Загороднев В. Н., Миненкова Н. А. Твердый электролит // Авт. свид. СССР № 1697573.
52. Личкова Н. В., Деспотули А. Л., Загороднев В. Н. и др. Ионная проводимость твердых электролитов двух- и трехкомпонентных $\text{AgX}-\text{CsX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) стеклообразующих систем // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1636.
53. Kamigawa H., Kishimoto Y., Kojima Y. et al. Solid electrolyte capacitor, and process and apparatus for producing same // Patent US. N 6362950.
54. Taketani Y., Yoshida K., Kamigawa H. et al. Solid electrolyte capacitor // Patent US. N 6313979.
55. Лачинов А. Н., Корнилов В. М. Электронная природа модификации поверхности в системе $\text{Si}-\text{SiO}_2$ // Микросистемная техника. 2003. № 4. С. 11–14.
56. Hass K. C., Schneider W. F., Curioni A., Andreoni W. The chemistry of water on alumina surface: Reaction dynamics from first principles // Science. 1998. V. 282. P. 265.

Продолжение статьи читайте в следующем номере.

УДК 53.087.92

С. А. Козин,
НИИФИ, г. Пенза

ТЕХНОЛОГИЯ МЭМС В РАЗРАБОТКАХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Описаны интегральные датчики механических параметров, разработанные в Научно-исследовательском институте физических измерений (г. Пенза).

Научно-исследовательский институт физических измерений (НИИФИ) был основан в 1960 г. и является головным предприятием Российского авиационно-космического агентства, специализирующимся на разработке и поставке датчиков фи-

зических величин, промежуточных преобразователей и информационно-измерительных систем на их основе.

С середины 70-х годов прошлого века НИИФИ занимается разработкой полупроводниковых датчиков механических параметров для ракетно-космической техники и общепромышленного применения. В основе разработок заложены конструктивно-технологические решения (КТР) объемных микроэлектромеханических структур (МЭМС).

Типы интегральных датчиков по технологии МЭМС представлены в таблице.

Разработаны и освоены следующие базовые решения различных типов датчиков.

Датчики избыточного давления пьезорезисторные. В основе чувствительного элемента датчика типа ДДЭ-060 находится круглый плоский кремниевый кристалл, содержащий интегральные тензорезисторы мостовой схемы, и невоспринимаю-